



食品与发酵工业
Food and Fermentation Industries
ISSN 0253-990X, CN 11-1802/TS

《食品与发酵工业》网络首发论文

题目: 白龙江武都区段 3 个品种花椒果皮风味物质随生长发育的动态变化
作者: 侯莹莹, 马君义, 朱建朝, 胡翠兰, 黄盼盼, 赵琳
DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.028593
收稿日期: 2021-07-29
网络首发日期: 2022-07-14
引用格式: 侯莹莹, 马君义, 朱建朝, 胡翠兰, 黄盼盼, 赵琳. 白龙江武都区段 3 个品种花椒果皮风味物质随生长发育的动态变化[J/OL]. 食品与发酵工业.
<https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.028593>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

白龙江武都区段 3 个品种花椒果皮风味物质随生长发育的动态变化

侯莹莹¹, 马君义^{1*}, 朱建朝², 胡翠兰¹, 黄盼盼¹, 赵琳¹

1 (西北师范大学 生命科学学院, 甘肃 兰州, 730070)

2 (陇南市经济林研究院 核桃研究所, 甘肃 武都, 746000)

*通信作者 马君义教授, E-mail: skymjy@nwnu.edu.cn

摘要 以甘肃省陇南市经济林研究院种质资源库的狮子头、茂汶大红袍、实生大红袍 3 个品种花椒为试材, 利用反相高效液相色谱法检测麻味物质、电子鼻及气相色谱-质谱联用法分析挥发性物质, 并对生长发育过程中风味物质的动态变化规律进行研究。同时, 以麻味物质和挥发性物质作为评价指标, 对 3 个品种花椒品质进行对比分析。结果表明, 生长发育过程中 3 个品种花椒果皮麻味物质的含量均随着果实的成熟而增加, 并呈现不断累积的趋势, 这与当地的采收时间相吻合, 麻味物质含量从高到低依次为茂汶大红袍、狮子头、实生大红袍。电子鼻传感器 W2W、W1W、W2S、W1S、W5S 对 3 个品种花椒挥发性物质均有较好的响应, 其共有挥发性物质有 7 种, 芳樟醇、柠檬烯和 2-氨基苯甲酸-3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-酯被连续检出且相对含量较高, 各挥发性物质含量动态变化差异明显。以成熟期麻味物质与挥发性物质为花椒品质评价指标进行主成分分析, 品质优劣顺序依次为茂汶大红袍、狮子头、实生大红袍。

关键词 武都花椒; 麻味物质; 挥发性物质; 动态变化

DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.028593

Dynamic changes of flavor substances in pericarps of three cultivars of *Zanthoxylum bungeanum* with growth and development in Wudu areas of Bailongjiang River

HOU Yingying¹, MA Junyi^{1*}, ZHU Jianzhao², HU Cuilan¹, HUANG Panpan¹, ZHAO Lin¹

1(College of Life Science, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

2(Institute of Walnut, Longnan Economic Forest Research Institute, Wudu 746000, China)

Abstract Three pepper cultivars of Shizitou, Maowen Dahongpao and Shisheng Dahongpao from the Germplasm Bank of Longnan Economic Forest Research Institute in Gansu Province were used as the test materials. Reversed phase-high performance liquid chromatography (RP-HPLC) was used to detect numb-taste substances. Electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) were used to detect and analyze volatile substances. The dynamic changes of flavor substances in pericarps of three cultivars of *Zanthoxylum bungeanum* were analyzed during growth and development. At the same time, numb-taste substances and volatile substances were used as the evaluation indexes so as to compare and analyze the quality of the three pepper cultivars. The results showed that the contents of numb-taste substances in pericarps of the three cultivars increased with the fruit ripening during the growth and development, showing a trend of continuous accumulation, which was consistent with the local harvest time. The contents of numb-taste substances from high to low were Maowen Dahongpao, Shizitou and Shisheng Dahongpao. The electronic nose sensors of W2W, W1W, W2S, W1S and W5S exhibited good responses to volatile substances from the three cultivated peppers. There were seven main common volatile substances in Shizitou, Maowen Dahongpao and Shisheng Dahongpao during their growth and development. Linalool, limonene and 2-aminobenzoic acid-3,7-dimethyl-1,6-octandien-3-ester were detected continuously with high relative contents. The dynamic changes of volatile substance contents in the three kinds of *Zanthoxylum bungeanum* were significantly different. Based on principal component analysis, and using numb-taste substances and volatile substances in maturity stage as

收稿日期: 2021-07-29

基金项目: 甘肃省基础研究创新群体计划项目 (1506RJIA116)

第一作者: 硕士研究生

网络首发时间: 2022-07-14 14:43:42 网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1802.TS.20220714.0943.003.html>

the quality evaluation index, the quality of the three cultivated peppers is in the order of Maowen Dahongpao, Shizitou and Shisheng Dahongpao.

Key words Wudu pepper; numb-taste substances; volatile substances; dynamic change

在我国, 花椒不仅是人们日常生活中重要的调味品, 也是一种药食同源的中药材。研究表明, 麻味物质、挥发性物质及生物碱、三萜、甾醇等是花椒果皮主要的活性化学成分。其中, 麻味物质是一类以山椒素为代表的链状不饱和脂肪酸酰胺, 挥发性物质中含有萜烯类、醇类和酯类等物质^[1-2]。花椒具有抗炎抑菌、麻醉镇痛、调节糖脂代谢及保护胃肠道等功效^[3-5]。国内花椒种植区主要集中于四川、陕西、甘肃、重庆等省市, 甘肃武都县是我国花椒最佳适生区之一, 2020 年的种植面积达 178 780 hm², 产值达 51 亿元, 花椒已成为当地人民脱贫攻坚与乡村振兴的支柱产业。

近年来, 相关学者的研究工作主要集中于花椒果皮的麻味物质^[6-7]和挥发性物质^[8-9]的提取分离和分析鉴别上, 而对花椒果皮风味物质在生长过程中的动态变化研究鲜见报道。本研究以相同种植环境和气候条件下白龙江武都区段的狮子头、茂汶大红袍、实生大红袍花椒为对象, 采用反相高效液相色谱法 (reversed phase-high performance liquid chromatography, RP-HPLC) 测定生长发育过程中花椒果皮羟基-a-山椒素、羟基-b-山椒素、羟基-g-山椒素为代表的麻味物质含量, 采用电子鼻 (E-nose) 以及 GC-MS 对生长发育过程中花椒果皮挥发性物质的组成和含量进行检测, 分析比较 3 个品种花椒果皮的麻味物质和挥发性物质含量的动态变化, 并以成熟期花椒麻味物质与挥发性物质含量为指标, 采用主成分分析法综合评价花椒品质的优劣, 为武都花椒的质量评价以及品种的鉴别提供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 实验材料生境条件

花椒种质资源基因库设在白龙江武都区段, 海拔 1 410 m, 年日照长达 1 872 h, 年平均气温 13.9~15 °C, 平均降水量 400~900 mm, 相对湿度 60%~70%, 年太阳总辐射 2 013.9 MJ/m², 土壤 pH 7.32, 昼夜温差大, 适宜花椒种植。

1.2 样品采摘期与试剂

狮子头、茂汶大红袍、实生大红袍样品由陇南市经济林研究院花椒研究所马街镇花椒种质资源库提供, 其中狮子头、茂汶大红袍的品种引进地分别为陕西韩城、四川茂县。3 个品种的采摘时间从 5 月 25 日开始, 每隔 10 d 采样 1 次直至花椒成熟。花椒酰胺对照品溶液 (100 μg/mL), 由西南大学阚建全教授实验室提供; 石油醚、乙醚 (分析纯), 天津大茂试剂厂; 甲醇 (色谱纯), 天津市康德科技有限公司。

1.3 仪器与设备

FL2200-2 型高效液相色谱仪, 浙江福立分析仪器股份有限公司; TRACE 1300 ISQ 气相色谱-质谱联用仪, 美国 Thermo scientific; SZC-D 型脂肪测定仪, 广州沪瑞明仪器有限公司; PEN3.5 电子鼻分析仪 (配有 10 个金属氧化物传感器, 如表 1 所示), 德国 AIRSENSE。

表1 电子鼻传感器名称与性能
Table 1 E-nose sensor name and performance

传感器名称	性能描述	传感器名称	性能描述
W1C	芳香类和苯类化合物灵敏	W1S	烷烃类化合物灵敏
W5S	氮氧化物很灵敏	W1W	萜烯类和有机硫化物灵敏
W3C	氨类化合物灵敏	W2S	醇类、醛酮类化合物灵敏
W6S	含氮化合物敏感	W2W	芳香成分和有机硫化物敏感
W5C	短链烷烃类成分灵敏	W3S	脂肪族烷烃类化合物灵敏

1.4 花椒麻味物质的 RP-HPLC 检测

1.4.1 供试品的制备

称取花椒果皮粉末约 1.000 g, 用滤纸包装后置于脂肪测定仪, 量取 50 mL 乙醚于溶出杯中,

50 °C 下回流提取 3 h, 回收乙醚, 用甲醇溶解提取物, 并定容于 50 mL 容量瓶中, 密封, 冷藏待测, 平行提取 3 次。

1.4.2 RP-HPLC 分析条件

本实验在 254 nm 处进行检测, 使用 Diamonsil Plus ODS C₁₈ 色谱柱 (4.6 mm×250 mm, 5 μm), 其固定相为十八烷基键合硅胶, 流动相为甲醇和水, 且甲醇与水体积比为 60:40, 流速 1 mL/min, 柱温 35 °C, 进样量 20 μL。

1.4.3 标准曲线的绘制

分别精密吸取 100 μg/mL 的花椒酰胺对照品溶液, 用甲醇溶解定容, 稀释质量浓度为 0、5、10、15、20、25、30、40、50 μg/mL, 按 1.4.2 项中的色谱条件依次进样, 平行测定 3 次, 得到花椒酰胺对照品溶液的响应值 (3 个峰的峰面积总和), 以花椒酰胺质量浓度对总峰面积作图, 绘制标准曲线, 获得回归方程。

1.4.4 供试品的含量测定

吸取 20 μL 经适当稀释的不同生长发育时期的花椒麻味物质为供试品溶液, 按 1.4.2 项中的色谱条件进样分析, 分别测定 3 种花椒样品麻味物质的响应值, 依据回归方程计算各个采摘期花椒麻味物质的含量。平行测定 3 次。

1.5 花椒挥发性物质的 E-nose 和 GC-MS 检测

1.5.1 供试品的 E-nose 检测

称取 3 种花椒果皮粉末约 1.000 g 置于顶空瓶, 密封静置 30 min, 顶空瓶内富集气体达到稳定后, 连接活性炭过滤器, 以洁净空气为载气, 流速 1 mL/min, 连接花椒样品 5 s, 采样间隔 1 s, 数据采集 60 s, 零点调节 10 s, 清洗 60 s, 每个样品重复检测 3 次, 以信号响应值的平均值作为花椒挥发性物质分析的参考值。

1.5.2 供试品的 GC-MS 检测

1.5.2.1 供试品的制备

称取约 3.000 g 不同生长发育时期的花椒于安瓿瓶中, 用 10 mL 石油醚浸泡、120 W 超声提取 15 min, 倾出浸提液, 无水硫酸钠脱水后, 5 000 r/min 离心 5 min, 过滤, 取上清液检测分析。

1.5.2.2 供试品的 GC-MS 分析条件

GC 条件: TR-5MS 弹性石英毛细管色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm), 进样量 1 μL, 分流比为 200:1, 进样口温度 280 °C, 载气流速为 1 mL/min。程序升温: 50 °C 保持 1 min, 再以 3 °C/min 升温到 100 °C, 保持 2 min, 最后以 8 °C/min 升温到 250 °C, 保持 2 min。

MS 条件: 溶剂延迟 3 min, 离子源温度 250 °C, 扫描范围 50~650 *m/z*, NIST 2011 版质谱数据库。

1.6 数据分析

用 Origin 2018 软件绘制折线图和雷达图, 用 SPSS Statistics 22.0 软件对实验数据进行主成分分析。

2 结果与分析

2.1 花椒果皮麻味物质的 RP-HPLC 分析

2.1.1 回归方程的建立

以花椒酰胺对照品质量浓度对相应的响应值 (3 个峰的峰面积总和) 作图并进行线性回归分析, 得到回归方程 $Y=0.0001X-0.2595$, 相关系数 $R^2=0.9992$, 表明本实验建立的花椒果皮麻味物质标准曲线在麻味物质质量浓度 5~50 μg/mL 范围内具有良好的线性关系, 可以据此对花椒果皮中麻味物质含量在成熟过程中的动态变化进行定量分析。

2.1.2 生长发育过程中花椒果皮麻味物质含量的动态变化

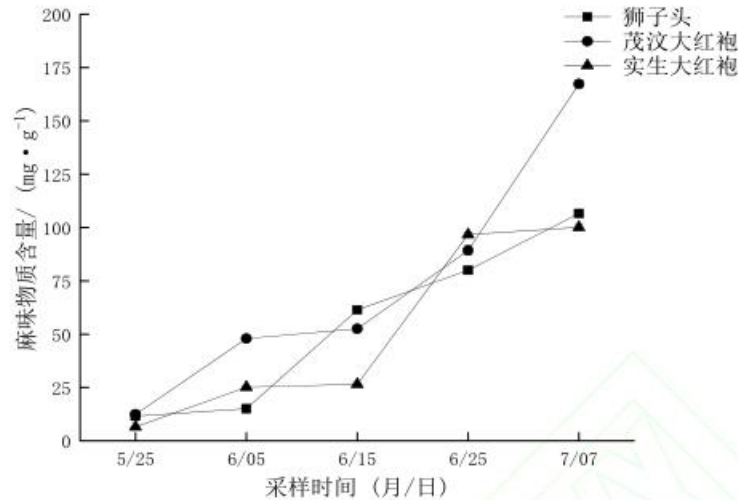


图 1 不同品种花椒麻味物质含量的累积变化趋势
Fig.1 Cumulative trend of the contents of numb-taste components in different kinds of *Zanthoxylum bungeanum*

由图 1 可知, 3 种花椒果皮麻味物质含量在生长发育过程中都呈现逐渐增加的趋势, 这与 ZHU 等^[10]所研究的四川汉源花椒生长发育过程中麻味物质由椒叶逐渐转移到果皮, 并逐渐积累的结果一致, 说明 3 种花椒麻味物质含量的积累与当地花椒的采收时间相吻合。麻味物质在 3 种花椒之间存在着含量和增长关键期的差异性, 其含量由高到低依次为茂汶大红袍 (167.34 mg/g)、狮子头 (106.64 mg/g) 和实生大红袍 (100.1 mg/g)。花椒果皮麻味物质的含量越高, 其麻味越强烈, 麻度级别也越高^[11]。3 种花椒麻味物质增长的关键期也存在明显的差异, 茂汶大红袍麻味物质关键增长时期在 6 月 25 日到 7 月 7 日之间, 增长量达 78.04 mg/g, 增长率为 87.00%; 6 月 5 日到 6 月 15 日之间是狮子头麻味物质关键增长期, 增长量为 46.03 mg/g, 增长率为 300.01%; 实生大红袍麻味物质关键增长期在 6 月 15 日到 6 月 25 日之间, 增长量为 70.20 mg/g, 增长率为 263.72%。在相同的种植环境和气候条件下, 3 种花椒麻味物质含量及增长趋势在同一生长时期存在差异的原因可能与花椒的遗传背景有关^[12]。本研究所测麻味物质的含量高于 ZHANG 等^[13]研究的陕西韩城狮子头麻味物质含量 (97.62 mg/g) 和四川茂县茂汶大红袍麻味物质含量 (95.59 mg/g), 均高于阚建全等^[14]研究的 141 份全国花椒样品麻味物质的平均含量, 这可能与陇南气候条件更适宜花椒的栽培有关^[15]。

2.2 花椒果皮挥发性物质的 E-nose 分析

狮子头、茂汶大红袍、实生大红袍果皮挥发性物质的累积变化如图 2 所示, 图中不同颜色代表 3 个品种花椒的不同采摘日期。5 个传感器 (W2W、W1W、W2S、W1S、W5S) 响应值在不同生长发育阶段的 3 种花椒果皮中差异较大, 说明传感器 W2W、W1W、W2S、W1S、W5S 对 3 种花椒顶空气体的信号响应敏感, 尤其是 W1W 和 W2W。其他 5 个传感器 (W1C、W3C、W6S、W5C、W3S) 对花椒挥发性物质的信号响应值差异较小, 灵敏度较低, 这与张正武等^[16]利用电子鼻辨别陇南花椒品种的研究结果一致。

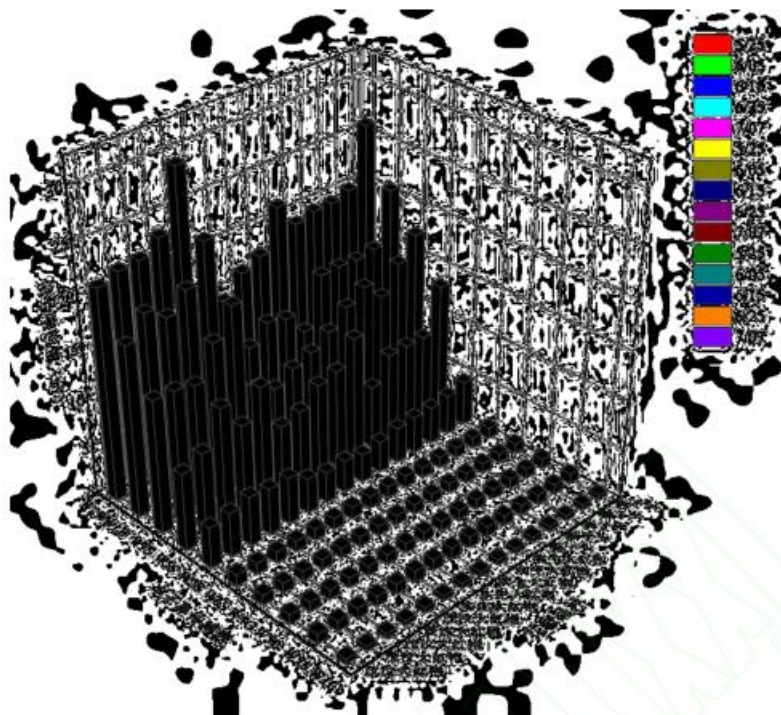


图 2 不同品种花椒挥发性物质的累积变化 3D 条状图
Fig.2 3D bar chart of cumulative changes for volatile substances of different kinds of pepper

2.3 花椒果皮挥发性物质的 GC-MS 分析

狮子头、茂汶大红袍和实生大红袍生长发育过程中被连续检出的果皮挥发性物质共有成分分别为 11、10 和 9 种（表 2）。其中，有 7 种挥发性物质为 3 种花椒的主要共有成分，烯烃类、醇类和酯类化合物在 3 种花椒生长发育中的种类和含量居多，都能被电子鼻嗅闻到，且含量高于阈值，本实验分析了这些关键挥发性成分随生长发育的动态变化。

表2 三种花椒生长发育过程中果皮挥发性物质含量的累积变化
Tab. 2 Cumulative changes of volatile substance contents in peel during the growth and development of three kinds of *Zanthoxylum bungeanum*

化合物名称	化学式	狮子头相对含量/%						茂汶大红袍相对含量/%						实生大红袍相对含量/%					
		5月25日	6月5日	6月15日	6月25日	7月7日	5月25日	6月5日	6月15日	6月25日	7月7日	5月25日	6月5日	6月15日	6月25日	7月7日			
α-水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	1.23±0.14	4.76±0.30	4.70±0.68	6.55±0.31	7.75±0.01	8.41±0.89	8.09±0.17	2.81±0.17	6.17±0.28	6.92±0.24	3.31±0.21	4.69±0.27	3.37±0.13	2.40±0.15	2.36±0.28			
α-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	2.92±0.43	4.59±0.29	11.76±0.39	10.05±0.38	9.93±0.14	7.88±0.19	7.64±0.13	2.68±0.15	3.16±0.13	4.95±0.19	5.03±0.34	3.86±0.25	3.27±0.13	1.77±0.10	2.02±0.07			
D-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	15.18±2.22	16.06±0.83	27.26±3.08	27.86±1.53	34.54±0.99	25.49±1.98	25.18±0.71	15.25±0.92	13.96±0.78	17.89±0.51	37.86±1.43	31.82±1.23	25.36±1.19	14.56±0.96	14.34±0.77			
桉叶醇	C ₁₀ H ₁₆ O	7.03±1.30	7.18±1.30	7.38±1.94	7.57±0.62	10.32±0.10	8.24±0.19	6.77±0.14	6.27±0.34	7.06±0.37	8.70±0.17	5.67±0.18	6.44±0.36	5.26±0.20	5.41±0.15	5.62±0.29			
反式-α-罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	1.09±0.83	1.26±0.24	2.73±0.11	1.66±0.27	1.52±0.37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
α-罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	-	0.96±0.05	1.86±0.41	1.77±0.31	1.47±0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
(1a, 2a, 5a)-2-甲基-5-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]己-2-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.57±0.18	2.03±0.10	1.27±0.22	1.17±1.05	1.07±0.11	-	-	-	-	-	-	0.93±0.03	1.23±0.05	4.42±0.23	3.97±0.17			
芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	6.29±0.94	14.24±0.80	5.21±0.50	4.59±0.21	4.53±0.66	6.02±0.18	7.23±0.20	16.15±1.04	11.24±0.54	10.89±0.23	8.31±0.38	7.71±0.42	8.50±0.42	14.47±0.93	13.05±0.78			
γ-松油烯	C ₁₀ H ₁₆	-	-	-	-	-	6.17±1.25	6.15±0.17	1.62±0.08	8.06±0.38	8.31±0.16	1.73±0.03	3.86±0.18	2.52±0.10	2.60±0.25	3.98±0.22			
萜品烯-4-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	7.77±1.90	2.81±0.15	1.56±0.34	1.44±0.06	1.37±0.01	2.53±0.02	2.61±0.09	9.66±0.59	2.59±0.10	2.37±0.04	3.39±0.16	2.13±0.10	4.02±0.25	3.34±0.18				
2-氨基苯甲酸-3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-酯	C ₁₇ H ₂₃ NO ₂	7.29±1.24	16.52±0.18	16.43±2.02	16.39±0.80	13.96±0.33	18.82±0.88	18.52±0.69	12.72±0.29	17.92±0.81	18.68±0.68	15.78±0.89	-	24.80±1.27	24.76±2.36	37.87±2.27			
顺式-1-甲基-4-(1-甲基乙基)-环己醇	C ₁₀ H ₁₈ O	-	-	-	-	-	3.06±0.10	3.72±0.09	12.53±0.71	3.67±0.12	3.21±0.07	-	-	-	-	-			
乙酸-α, α, 4-三甲基-3-环己烯-1-甲酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	-	-	-	-	-	1.92±0.09	1.40±0.05	1.06±0.06	1.57±0.06	1.65±0.01	-	-	-	-	-			
二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	-	-	-	-	-	1.98±0.10	0.38±0.05	1.04±0.11	2.94±0.13	1.26±0.09	-	-	-	-	-			
α-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.01±0.13	1.39±0.05	1.41±0.09	1.47±0.07	13.13±0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			

注：“-”表示未检测到该种物质

2.3.1 醇类

桉叶醇、芳樟醇、萜品烯-4-醇等在狮子头、茂汶大红袍和实生大红袍生长发育过程中均被连续性检出, 其中桉叶醇和芳樟醇在 3 种花椒生长发育过程中的含量都较高, 对花椒的香味具有一定的贡献。但醇类物质在 3 种花椒中含量及变化趋势差异明显, 芳樟醇含量在狮子头和茂汶大红袍中都呈现先升高后降低的趋势, 而实生大红袍在成熟的后期含量较高, 为 14.47%; 狮子头和茂汶大红袍果皮的桉叶醇含量均在 7 月 7 日达到最高, 分别为 10.32%和 8.7%, 呈现逐步增加或先降低后增加的趋势, 而在实生大红袍中的变化趋势不明显。狮子头特有的 α -松油醇呈现不断增加的变化趋势, 其余醇类的含量变动幅度相对较小, 这与电子鼻中的 W2S 传感器(对醇类、醛酮类化合物)所测的响应值相对应。

2.3.2 烯烃类

D-柠檬烯、 α -水芹烯、 α -蒎烯在狮子头、茂汶大红袍和实生大红袍生长发育过程中均有连续性检出, 烯烃类物质被检出的种类较多, 且含量百分比较高。其中, *D*-柠檬烯含量在狮子头中 7 月 7 日达到最高值(34.54%), 在茂汶大红袍中 5 月 25 日达到最高值(25.18%), 在实生大红袍中 5 月 25 日达到最高值(37.86%), 分别呈现为不断增加、先降低后增加及不断降低的变化趋势, *D*-柠檬烯在 3 种花椒的烯烃类物质中含量均最高, 且对花椒香味贡献最大^[17]; 狮子头和茂汶大红袍的 α -蒎烯分别在 6 月 15 日和 5 月 25 日达到最高含量, 分别为 11.76%和 7.88%, 并呈现为先升高后降低和先降低后增高的趋向, 而在实生大红袍中呈现不断降低的趋势; α -水芹烯在狮子头中呈逐渐增加的趋势, 在茂汶大红袍中呈现先降低后增加的趋势, 而在实生大红袍中呈现先升高后降低的趋势, 这说明不同品种的花椒由于基因型的差异, 其挥发性成分变化趋势差异较大^[18], 这与电子鼻雷达图所测 W1W(对萜烯类和有机硫化物灵敏)的响应值相一致。

2.3.3 酯类

2-氨基苯甲酸-3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-酯在狮子头、茂汶大红袍和实生大红袍的生长发育过程中均有连续性检出, 狮子头于 6 月 5 日含量最高(16.52%), 并呈现先升高再降低的趋向; 茂汶大红袍在 5 月 25 日含量最高(18.82%), 呈现先降低后升高的趋向; 实生大红袍在 7 月 7 日含量最高(37.87%), 呈现逐渐增加的趋向, 这与电子鼻雷达图 W2W 传感器(对芳香成分和有机硫化物)所测的响应值相一致。

2.3.4 烷烃类

茂汶大红袍在生长发育过程中检出二十七烷, 含量较低且变化趋势不明显, 但根据电子鼻雷达图所测 W1S 传感器(对烷烃类化合物敏感)可知, 对花椒的呈香贡献较大。在花椒生长发育的过程中, 结合电子鼻和 GC-MS 所测结果, 3 种花椒在生长发育过程中既有挥发性物质的消失, 也有新挥发性物质的产生, 虽含量相对较少, 但阈值可能相对较大, 对花椒的挥发性贡献也可能较大。

花椒果皮挥发性物质以烯烃类、醇类和酯类的种类和含量居多, 在生长发育过程中, 各挥发性物质含量动态变化差异明显, 整体上呈无规律变化累积, 这与 JIANG 等^[18]研究日本未成熟花椒、成熟花椒和干燥花椒挥发性物质主要成分变化相似, 可能是因为花椒香味物质主要成分由香味物质形成前体和香味物质调控基因决定^[19-21]。3 种花椒挥发性物质中烯烃类成分占总组分的 50%以上, 其中主要呈香物质包括柠檬烯、芳樟醇、 α -蒎烯、乙酸芳樟酯等成分。本研究所测狮子头的芳樟醇、柠檬烯等挥发性物质含量高于乐薇等^[22]用石油醚热浸法提取陕西大红袍花椒油挥发性物质的相对含量, 也高于王利平等^[23]研究陕西韩城大红袍花椒油挥发性物质的相对含量。茂汶大红袍的柠檬烯、乙酸芳樟酯、 α -蒎烯、 α -水芹烯含量高于乔明锋等^[24]所测茂县花椒挥发性成分的相对含量, 说明白龙江武都区段的生境适合花椒的栽培, 有利于花椒产业的发展, 与霍归国等^[25]的研究结论一致。

2.4 花椒品质优劣差异分析

表3 武都3个品种花椒综合得分及排名
Tab.3 Comprehensive score and ranking of three kinds of *Zanthoxylum bungeanum* in Wudu

花椒编号	花椒名称	F_1	F_2	F	排序
1	茂汶大红袍	2.12	1.42	1.96	1
2	实生大红袍	-3.32	0.29	-2.50	3
3	狮子头	1.21	-1.71	0.54	2

以成熟期麻味物质与挥发性物质（电子鼻检测值）为花椒品质优劣评价指标进行主成分分析，以特征值 >1 为原则，提取出2个主成分，第一主成分和第二主成分的特征值分别为8.491和2.509，前2个主成分的累积贡献率达100%，能反应全部指标的信息。因此，构建主成分表达式并计算各主成分得分 F_1 和 F_2 ，以每个主成分所对应的特征值占所提取主成分总的特征值之和的比例作为权重计算主成分综合评价得分 F （如表3所示），综合排名依次为茂汶大红袍、狮子头和实生大红袍，这表明在所研究的武都花椒中，品质最好的是茂汶大红袍，其次为狮子头和实生大红袍。

3 结论

对种植于白龙江武都区段的3个品种花椒的麻味物质和挥发性物质进行连续性检测，发现麻味物质含量从高到低依次为茂汶大红袍、狮子头和实生大红袍，且都呈现不断积累的趋势，这与当地的采收时间相吻合。在生长发育过程中，3个品种花椒各挥发性物质含量动态变化差异明显，整体上呈无规律性变化累积，花椒挥发性物质中贡献较大的物质为烯烴类、醇类和酯类，其中芳樟醇、柠檬烯等挥发性物质相对含量较高。白龙江武都区段的生境适合花椒的栽培，以成熟期麻味物质与挥发性物质为品质优劣评价指标，花椒品质最好的是茂汶大红袍，其次为狮子头和实生大红袍。

本实验只对白龙江武都区段3个品种花椒进行了分析研究，下一步将对白龙江陇南区域花椒进行整体性分析研究，以期为扩大武都花椒适生区范围提供理论支撑。

参 考 文 献

- [1] 边甜甜, 司昕蕾, 曹瑞, 等. 花椒挥发油提取、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.
BIAN T T, SI X L, CAO R, et al. Review of extraction, component analysis and pharmacological effects of volatile oil in *Zanthoxylum bungeanum* [J]. Chinese Journal of Information on Traditional Chinese Medicine, 2018, 25(8): 129-132.
- [2] 朱姐. 花椒活性成分研究现状及发展前景[J]. 粮食与油脂, 2020, 33(4): 4-6.
ZHU N. Current situation and development prospect of active components of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim[J]. Cereals & Oils, 2020, 33(4): 4-6.
- [3] NOOREEN Z, TANDON S, YADAV N P, et al. *Zanthoxylum*: A systematic review of its traditional uses, naturally occurring constituents and pharmacological properties[J]. Current Organic Chemistry, 2019, 23(12): 1 307-1 341.
- [4] 王秋亚, 景晓卉. 花椒精油化学成分、提取方法及抑菌活性研究进展[J]. 中国调味品, 2018, 43(12): 187-190; 195.
WANG Q Y, JING X H. Research progress of the chemical compositions, extraction methods and antibacterial activities of essential oil from *Zanthoxylum bungeanum*. China Condiment, 2018, 43(12): 187-190; 195.
- [5] 赵二芳, 徐未芳, 刘乐, 等. 花椒抑菌作用研究进展[J]. 中国调味品, 2019, 44(3): 185-188.
ZHAO E L, XU W F, LIU L, et al. Research progress of the bacteriostasis of *Zanthoxylum bungeanum*[J]. China Condiment, 2019, 44(3): 185-188.
- [6] 郭静, 阚建全. 高效液相色谱(HPLC)定量检测花椒麻味物质含量方法的建立[J]. 中国食品添加剂, 2019, 30(2): 142-147.
GUO J, KAN J Q. Determination of the numb-taste components from *Zanthoxylum* by HPLC[J]. China Food Additives, 2019, 30(2): 142-147.
- [7] 杨清山, 翟彦伟, 栗星, 等. 花椒及其提取物中花椒麻素的HPLC测定方法[J]. 食品工业, 2019, 40(8): 328-332.
YANG Q S, ZHAI Y W, LI X, et al. The determination method of sanshool in Sichuan pepper and its extract by HPLC[J]. The Food Industry, 2019, 40(8): 328-332.
- [8] ZHANG X X, ZHOU X Q, XI Z Y, et al. Surfactant-assisted enzymatic extraction of the flavor compounds from *Zanthoxylum bungeanum*[J]. Separation Science and Technology, 2020, 55(9): 1 667-1 676.
- [9] 朱羽尧, 张国琳, 钱骅, 等. 采收后加工对大红袍花椒中芳香成分和麻味物质含量及组成的影响[J]. 中国调味品, 2018, 43(10): 74-80.
ZHU Y Y, ZHANG G L, QIAN H, et al. Effect of post-harvest processing on the content and composition of aromatic components and pungent substances in *Zanthoxylum bungeanum*[J]. China Condiment, 2018, 43(10): 74-80.
- [10] ZHU L, WANG L, CHEN X, et al. Comparative studies on flavor substances of leaves and pericarps of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim at different harvest periods[J]. Tropical Journal of Pharmaceutical Research, 2019, 18(2): 279.
- [11] 张凤芳, 马力. 花椒麻度量化分级及麻味食品生产工艺研究[J]. 中国调味品, 2015, 40(9): 72-74; 80.

- ZHANG F F, MA L. Study on quantitative and classification of numb-taste degree of pepper and production process of numb-taste food[J]. *China Condiment*, 2015, 40(9):72-74; 80.
- [12] FEI X T, SHI Q Q, YANG T X, et al. Expression stabilities of ten candidate reference genes for RT-qPCR in *Zanthoxylum bungeanum* Maxim[J]. *Molecules*, 2018, 23(4): 802-816.
- [13] ZHANG L L, ZHAO L, WANG H Y, et al. The relationship between alkylamide compound content and pungency intensity of *Zanthoxylum bungeanum* based on sensory evaluation and ultra-performance liquid chromatography-mass spectrometry/ mass spectrometry (UPLC-MS/MS) analysis[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2019, 99(4): 1 475-1 483.
- [14] 阚建全, 陈科伟, 任廷远, 等. 花椒麻味物质的生理作用研究进展[J]. *食品科学技术学报*, 2018, 36(1): 11-17; 44.
KAN J Q, CHEN K W, REN T Y, et al. Review on physiological function of alkylamide compounds from *Zanthoxylum bungeanum*[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2018, 36(1):11-17; 44.
- [15] 肖志强, 李小军, 焦素慧, 等. 陇南山区特色农业气候适宜性区划研究[J]. *现代农业科技*, 2017(21): 215-216; 219.
XIAO Z Q, LI X J, JIAO S H, et al. Study on climatic suitability regionalization of characteristic agriculture in Longnan mountainous area[J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2017(21): 215-216; 219.
- [16] 张正武, 王勃, 林云, 等. 基于电子鼻技术的陇南花椒品种区分[J]. *经济林研究*, 2019, 37(4): 188-193.
ZHANG Z W, WANG B, LIN Y, et al. Identification of Longnan pepper cultivars based on electronic nose technology[J]. *Nonwood Forest Research*, 2019, 37(4): 188-193.
- [17] 陈茜, 陶兴宝, 黄永亮, 等. 花椒香气研究进展[J]. *中国调味品*, 2018, 43(1): 189-194.
CHEN Q, TAO X B, HUANG Y L, et al. Research progress on the aroma of Chinese Prickly Ash[J]. *China Condiment*, 2018, 43(1): 189-194.
- [18] JIANG L H, KUBOTA K. Differences in the volatile components and their odor characteristics of green and ripe fruits and dried pericarp of Japanese pepper[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2004, 52(13): 4 197-4 203.
- [19] LIU Y L, WEI A Z. The complete chloroplast genome sequence of an economically important plant, *Zanthoxylum bungeanum* (Rutaceae)[J]. *Conservation Genetics Resources*, 2017, 9(1):25-27.
- [20] HU Y, TIAN L, SHI J W, et al. Genetic structure of cultivated *Zanthoxylum* species investigated with SSR markers[J]. *Tree Genetics & Genomes*, 2018, 14(6): 1-9.
- [21] FENG S J, LIU Z S, CHEN L, et al. Phylogenetic relationships among cultivated *Zanthoxylum* species in China based on cpDNA markers[J]. *Tree Genetics & Genomes*, 2016, 12(3): 1-9.
- [22] 乐薇, 吴士筠, 高欣. 大红袍花椒挥发油的提取及化学成分的气相色谱-质谱分析[J]. *食品科学*, 2014, 35(2): 261-265.
LE W, WU S J, GAO X. Extraction and composition analysis by gas chromatography-mass spectrometry of volatile oil from *Zanthoxylum bungeanum* Maxim[J]. *Food Science*, 2014, 35(2): 261-265.
- [23] 王利平, 李占杰. 陕西韩城大红袍花椒挥发油化学成分的研究[J]. *食品工业科技*, 2003(12): 20-23.
WANG L P, LI Z J. Study on the chemical constituents of the volatile oil of *Zanthoxylum bungeanum* from Hancheng Dahongpao, Shanxi Province[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2003(12): 20-23.
- [24] 乔明锋, 刘阳, 袁小钧, 等. 茂县花椒化学成分分析及抑菌活性研究[J]. *中国调味品*, 2017, 42(4): 59-63; 73.
QIAO M F, LIU Y, YUAN X J, et al. Study on chemical constituents and antibacterial activity of *Zanthoxylum bungeanum* in Maoxiao[J]. *China Condiment*, 2017, 42(4): 59-63; 73.
- [25] 霍归国, 梁婷玉, 史金涵, 等. 武都‘大红袍’花椒品质研究[J]. *中国农学通报*. 2021, 37(22): 120-125.
HUO G G, LIANG T Y, SHI J H, et al. Study on the quality of *Zanthoxylum bungeanum* ‘Dahongpao’ from Wudu[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin* 2021, 37(22): 120-125.