

花椒精油活性成分及其提取方法与生理功能的研究进展

陆龙发¹, 任廷远^{2*}

(1. 贵州玄德生物科技股份有限公司, 贵州 贵阳 550016; 2. 贵州大学 酿酒与食品工程学院, 贵州 贵阳 550025)

[摘 要] 花椒精油又叫花椒挥发油,是由花椒果皮所提取分子量较小的挥发性精油类物质,颜色以无色或浅黄色为主,提取过程中可以随蒸气蒸出,是花椒的原次生代谢产物。花椒精油具有氧化、杀虫、降血脂和改善肠道健康等多种作用,而花椒精油作为花椒中特有的生物活性成分,其功能活性成分和生理功效的评价的研究还处于初级阶段。因此,对花椒精油的主要活性成分、提取方法及生理作用的国内外研究进展进行综述,旨在为花椒精油的系统深入研究提供参考。

[关键词] 花椒; 精油; 活性成分; 提取方法; 生理功能

[中图分类号] S573+.9; R285.5 [文献标识码] A

Research Progress on Active Components, Extraction Method and Physiological Function of *Zanthoxylum* Oil

LU Longfa¹, Ren Tingyuan^{2*}

(1. Guizhou Xuande Biotechnology Co., Ltd, Guiyang, Guizhou 550016; 2. School of Liquor and Food Engineering, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China)

Abstract: *Zanthoxylum* oil, also called *Zanthoxylum* volatile oil, is a volatile essential oil matters with low molecular weight extracted from *Zanthoxylum bungeanum* peel. It is of colorless or light yellow mainly, and can be steamed out with steam during extraction process. *Zanthoxylum* oil is the primary secondary metabolite of *Z. bungeanum*. *Zanthoxylum* oil has multiple functions including oxidation, insecticide, reducing blood fat and improving intestinal health. *Zanthoxylum* oil is a special bioactive component in *Z. bungeanum*, the research on evaluation of its functional active component and physiological function is still at primary stage. Therefore, the research progress on main active component, extraction method and physiological function of *Zanthoxylum* oil at home and abroad are reviewed to provide a reference for systematic and deep research on *Zanthoxylum* oil.

Key words: *Zanthoxylum bungeanum*; essential oil; active component; extraction method; physiological function

花椒(*Zanthoxylum bungeanum* Maxim)是芸香科(Rutaceae)花椒属植物的果皮^[1],是重要的食用调味品、中药材和香料,其味辛性温^[2]。花椒在我国作物栽培上历史悠久,西周初期,《诗经》中就有关于食用花椒的记载。花椒在全球分布较为广泛,除亚洲外,美洲、非洲及大洋洲等地区也有分布,多以热带和亚热带地区为主。目前花椒品种有 250 余种,在我国大约有 45 个种和 13 个变种^[3]。我国是全球花椒种植第一大国,种植面积大,分布范围广,其产地在除东北和内蒙古等少数地区外,其他省份均有分布^[4]。

花椒精油也叫花椒挥发油,在花椒果皮的化学成分中含量占比很多,是由花椒果壳所提取,分子量较小的一种挥发性的精油类物质,颜色以淡黄或无色为主,提取过程中可以随蒸气蒸出,是花椒的原次生代谢产物。花椒精油对花椒独特的香气和麻味具有很大的贡献^[5],但花椒精油的具体成分与含量会

受栽培品种、土壤条件、外部环境等诸多因素影响。目前,花椒精油在食品、化妆品、生物农药和杀菌等行业应用范围越来越广,其中在食品行业中的应用最为广泛。因花椒精油带有独特的刺激性味道,可以增加食品的风味,使其在食品行业的应用越来越受到人们的青睐。另外在工业方面,利用花椒的杀虫抑菌作用,还可以用其制作杀虫灭菌剂。由于花椒精油的广泛应用,对花椒精油的需求也逐渐增大。从 20 世纪 80 年代开始花椒精油受到广泛关注,对其提取、利用及开发的研究也日益增多。而对花椒精油方面的综述性研究报道较少。为此,从花椒精油活性成分、提取方法及生理功能的研究进展进行综述,以期对花椒精油的系统深入研究提供参考。

1 花椒精油的活性成分

花椒精油的化学成分较为复杂,目前,研究提取到的活性成分主要有烯烴类化合物、醇类化合物、酮

[收稿日期] 2020-04-16

[基金项目] 贵州省科技厅项目“贵州省花椒加工工程技术研究中心”[黔科合平台人才(2020)2105]

[作者简介] 陆龙发(1977—),男,工程师,从事食品加工技术研究。E-mail:195209393@qq.com

* 通讯作者: 任廷远(1983—),男,副教授,从事食品科学的教学与研究。E-mail:bniqs520@126.com

类化合物和酯类化合物。

1.1 烯烃类化合物

麻琳等^[6]对红花椒、青花椒和藤椒的果皮精油进行分析表明,花椒果皮精油的主要成分是柠檬烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、 β -罗勒烯、蒈品油烯和 β -月桂烯等烯烃类化合物。目前在花椒烯烃类化合物研究方面主要集中在其杀菌和消炎方面,但其纯化、功能性研究报道较少。

1.2 醇类化合物

醇类化合物存在于许多天然香气中,是香气的主要来源。赵志峰等^[7]采用不同溶剂对四川汉源地区出产的花椒进行精油提取表明,花椒精油中含有芳樟醇。贾春晓等^[8]提取的花椒精油的芳香醇含量为18.72%左右。而丁涌波等^[9]研究表明,醇类化合物与青椒苦味有相关性。芳香醇类物质在消炎抗过敏方面作用较强^[10],还可以产生刺激促进腺体分泌,在医药领域具有研究和应用价值。

1.3 酮类化合物

丁勇波等^[9]对花椒精中苦味成分进行鉴定表明,酮类和醇类化合物是花椒精油中主要的苦味成分,尤其酮类对苦味的作用最大,酮类和醇类物质之间具有一定协同作用,可以增强相互间的效果,使得表现更为明显。

1.4 酯类化合物

酯类化合物也是花椒精油的主要组成部分,其中乙酸芳樟酯为主要成分,研究表明,花椒酯类化合物具有镇静和解除痉挛的作用^[11]。

2 花椒精油的提取方法

2.1 水蒸气蒸馏法

精油本身具有挥发性,利用这一特性,通过加热的方法进行蒸馏然后冷凝收集,就是水蒸气蒸馏法。加热可以直接进行,也可以利用水蒸气完成。在润湿的物质中,一些挥发成分会随之蒸发出来,进而被获取。收集到这些物质后对其进行冷凝,就可得到提取的精油。孙晓萍等^[12]采用水蒸气蒸馏法对花椒精油进行提取并对提取物进行含量测定表明,提取的花椒挥发油含量为8.33%。赵志峰等^[13]采用水蒸气蒸馏法、直接回流法和索氏提取法分别对重庆-江津青红花椒和成都红花椒3种花椒提取精油表明,3种方法中,直接回流法提取比水蒸气蒸馏法提取所得花椒精油效率好。张怀予等^[14]采用水蒸气蒸馏法对原产地为甘肃省武都市的大红袍花椒的提取工艺优化表明,该花椒精油的最佳提取条件为料液比0.11(g:mL),蒸气量73 mL,蒸馏时间96 min,在此条件下花椒精油得率达6.71%。

2.2 溶剂提取法

在不同溶剂中有效成分的溶解程度有所不同,因此可以利用这些物质溶解差异进行提取。赵志峰等^[7]选择无水乙醇、乙醚、丙酮和水4种不同溶剂对

四川汉源花椒进行精油提取,4种有机溶剂提取所得花椒精油的化学成分差异显著,其中有机溶剂法所得样品均包含水作溶剂提取的花椒精油的主要化学成分,但有机溶剂提取花椒精油与水作溶剂提取的花椒精油在颜色、气味、状态和感官上均存在差异,而有机溶剂之间差异不显著。采用GC-MS对提取物质进行分析表明,水作溶剂只能提取出花椒中水溶的成分,不如有机溶剂提取的物质丰富。此外,在提取条件相同的情况下,乙醚可以较好的提取出花椒精油中的有效成分。韩同山^[15]用无水乙醇提取花椒精油结果显示,30 g花椒粉与250 mL无水乙醇、温度78℃,提取4 h获得的产品较好,产率也相对较高,其花椒精油提取率达11.84%。通过溶剂提取法获得的花椒精油具有一定优势,保质期长,风味未发生明显改变,不含木质纤维,使用便捷,更容易被接受。

2.3 超高压萃取法

超高压萃取法是一种在常温下进行的提取方法,通过施加高压(100~1 000 MPa),使萃取剂在萃取过程保持为高压的环境中,萃取结束后,通过卸除压力而获得的精油产品。超高压萃取是低熔点、热敏性物质萃取方法应用最广泛的方法之一,其特点是效率较高、提取所得物质丰富,品质好。贾春晓等^[8]对超高压萃取法提取花椒精油的工艺优化结果表明,其最佳提取条件为固液比为1:40,压力300 MPa,时间3 min。该条件下的花椒精油提取率为24.16%。对提取到的花椒精油进行GC-MS分析表明,得到67种花椒精油成分。

2.4 超声波提取法

超声波提取法采用超声波的物理性能,当超声波作用于原料后,声波导致植物细胞壁发生破损,然后通过相应的溶剂来辅助提取。欧阳玉祝等^[16]以花椒籽核为原料,采用超声波提取法对花椒油的提取工艺优化,结果表明,其最佳提取条件为95%乙醇为溶剂,液固比为3:1(mL:g),温度60℃,超声时间90 min,该提取条件下,花椒油的提取率为71.8%。相对于回流法、溶剂直接提取、索氏提取方法来说,该方法的提取率相对较高,且所需时间较短,对温度要求不高,更容易满足生产需要,适用性相对较高,是一种新型的提取方法。

2.5 超临界CO₂法

在超临界CO₂中,一些物质会有特殊的溶解性,而在改变压力、温度等条件时,CO₂溶解性会发生变化,从而使相应的物质被分离出来。樊振江等^[17]采用超临界CO₂法对花椒精油进行提取,并结合正交试验确定其最佳提取工艺为萃取压力30 MPa,40℃,130 min,在该工艺条件下,花椒精油得率为10.81%。陈振德等^[18]采用超临界CO₂法对花椒精油进行萃取,其最佳提取条件为萃取压力32 MPa,温度40℃,时间1 h。该条件下的花椒精油含量为

4.24%。王洪等^[19]采用超临界 CO₂ 法提取花椒精油的最佳提取工艺为萃取温度 46℃、压力 22 MPa, 萃取时间 120 min, 该条件下的花椒精油提取率为 13.7%。郭红祥等^[20]分别采用超临界 CO₂ 法与水蒸气蒸馏法提取花椒精油, 并对比所获得的产品, 观察颜色等外观, 分析其中的主要成分, 超临界 CO₂ 法的自动化程度和提取率相对较高, 且能选择提取成分。马寅斐等^[21]将超临界 CO₂ 法与溶剂提取法进行结合, 并分别对提取方法进行优化, 获取最佳工艺参数为萃取压力 30 MPa, 萃取温度 50℃, 分离釜 1 压力 6 MPa, 分离釜 1 温度 60℃, 分离釜 2 压力 4 MPa, 分离釜 2 温度 35℃, 在最优工艺下的花椒精油, 提取率为 7.8%。但该工艺耗能高且提取率低, 成本高, 如果进行大规模的生产将会受到限制。

2.6 微波辅助提取法

微波辅助提取法需要使用微波反应器, 将各成分放入其中, 并使用合适的溶剂提取动植物精油。高经梁等^[22]采用微波辅助法提取花椒精油, 并与溶剂法进行比较, 其最优提取条件是温度 50℃, 料液比 1:10, 微波强度 600 W, 提取时间 2 min, 该提取条件下的提取率为 18.56%, 与溶剂法相比, 花椒精油的得率提高了 9.96%。

3 花椒精油生理作用

3.1 杀虫

郭红祥等^[23]利用超临界 CO₂ 萃取法提取花椒精油, 同时研究花椒精油的杀虫活性结果表明, 花椒精油有明显的驱虫效果。路纯明等^[24]采用常规水蒸气蒸馏法, 乙醚萃取, 无水硫酸钠脱水的方法得到花椒挥发油, 并研究其对杂拟谷盗的影响结果显示, 花椒挥发油组分中 β -水芹烯能够杀灭杂拟谷盗的成虫。聂霄艳等^[25]对花椒挥发油作用进行研究发现, 花椒精油既有驱虫效果, 同时又有触杀作用; 另外, 花椒精油对赤拟谷盗驱避和熏蒸效果相对较好, 触杀作用相对较弱, 起作用的物质是哪醇和 β -水芹烯^[26]。CHOOCHOTE 等^[27]研究表明, 花椒精油可有效驱除伊蚊达到 1 h, 表明花椒精油其可以作为杀蚊剂使用。

3.2 抑菌

麻琳等^[6]对产于汉源、江津和峨眉山的 3 种花椒精油的抑菌性进行对比发现, 3 种花椒精油均有抑菌作用, 但汉源红花椒精油的抑菌效果最佳, 对金黄色葡萄球菌的 MIC 为 0.31 mg/mL。王珊珊等^[28]研究表明, 不同溶剂提取的花椒精油对不同供试细菌均有抑制效果, 其中, 使用乙醚提取的花椒精油抑菌效果最佳。王峰等^[29]对比了超临界萃取、亚临界萃取和水蒸气蒸馏法提取的花椒精油的抑菌效果表明, 不同方法提取的花椒精油均有抑菌效果, 且作用效果区别不大, 对金黄色葡萄球菌、浓绿杆菌和伤寒沙门氏菌均有良好的抑制作用。

3.3 抗肿瘤

弭向辉^[30]研究花椒精油的抗肿瘤作用发现, 花椒精油能抑制试验中使用的黑色素瘤细胞 A375 的生长。将花椒精油作用于色素瘤细胞, 观察到体积明显缩小, 呈现不规则生长状态, 出现了大量细胞破碎的状况, 且花椒精油的抗癌细胞作用与其浓度和时间相关。袁太宁^[31]应用花椒精油处理宫颈癌 Hela 细胞, 之后对其进行观察, 测定增值速度、细胞周期和细胞凋亡情况认为, 花椒精油在低浓度状态下可诱导细胞凋亡, 从而发挥抗肿瘤作用, 而在高浓度时, 可以直接杀死细胞。

3.4 抗氧化

研究表明, 花椒乙醇提取液具有抗氧化功效, 可以有效对抗脂褐素沉积引发的疾病, 对于阿尔兹海默症具有一定预防作用, 能够改善皮肤老年斑症状, 缓解老年心脑血管疾病病情^[32]。花椒挥发油的抗氧化作用较强, 与维生素 E 和维生素 C 进行对比, 花椒精油的抗脂质过氧化活性和清除自由基活性都更胜一筹, 且抗脂质过氧化作用比清除自由基活性稍强^[33]。

3.5 抑制血小板凝集

YANG 等^[34]先使兔子的血小板大部分凝集, 然后将花椒生物碱加入到已凝集的血小板当中, 发现花椒精油能够有效抑制血小板凝集这一过程。对其有效成分进行分析发现, 茵芋碱、 γ -花椒碱等都具有上述功效, 而酚羟基是其中最主要的作用基。许青媛等^[35]对花椒进行水提取和醚提取, 将粗提物应用于试验大鼠发现, 花椒粗提物可以抑制试验动物体内血栓形成, 同时也会抑制凝血。对比两种提取物的抑制效果, 其中水提物的抑制效果相对更强。可见, 花椒提取物具有抑制血小板凝集, 活血散瘀的作用。

4 结语

对于花椒精油的提取, 目前技术上仍未达到理想状态, 需要进一步发展, 提高提取率和利用率。纵观目前国内的相关研究, 进展相对缓慢, 尤其在精油成分及其功效作用方面的研究相对有所欠缺, 同时加工技术存在不足, 先进程度不够, 所以应用领域有限。近年来学者们不断努力, 在各方面都有所提高, 但成果相对有限, 需要进一步开发利用。因此, 在以后的研究中, 应对花椒精油开展深层次研究, 了解其中的成分, 并将其应用于更多领域中, 发挥多重功效。

[参 考 文 献]

- [1] 肖培根. 新编中药志: 第 2 卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 253-259.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 159-160.
- [3] 朱亚艳, 冯世静, 徐嘉娟, 等. 花椒的研究现状及讨

- 论[J]. 贵州林业科技, 2016, 44(3): 46-50.
- [4] 朱亚艳, 任世超, 徐嘉娟, 等. 顶坛花椒结实性状表型多样性分析[J]. 西北林学院学报, 2016, 31(6): 140-145.
- [5] 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]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2013, 61(25): 6044-6049.
- [6] 麻琳, 何强, 赵志峰, 等. 三种花椒精油的化学成分及其抑菌作用对比研究[J]. 中国调味品, 2016, 41(8): 11-16.
- [7] 赵志峰, 雷鸣, 雷绍荣, 等. 不同溶剂提取花椒精油的试验研究[J]. 中国食品添加剂, 2004(4): 18-21.
- [8] 贾春晓, 张瑾洁, 贾蓓蕾, 等. 超高压萃取花椒精油及其化学成分分析[J]. 中国调味品, 2015, 40(7): 51-55.
- [9] 丁涌波, 罗东升, 陈光静, 等. 花椒精油的苦味成分鉴定[J]. 食品科学, 2017, 38(24): 30-32.
- [10] 赵秀玲. 花椒的化学成分、药理作用及其资源开发的研究进展[J]. 中国调味品, 2012, 37(3): 1-5.
- [11] 惠秋沙. 花椒的药理作用与应用研究[J]. 健康必读, 2011(6): 4-5.
- [12] 孙晓萍, 吉永知代, 李学成. 花椒中萜烯类化合物的GC-MS分析[J]. 中国调味, 2007, 5(5): 61-63.
- [13] 赵志峰, 覃哲, 雷绍荣. 三种花椒精油的提取研究[J]. 食品工业, 2007, 28(12): 143-147.
- [14] 张怀予, 王军节, 陈园凡, 等. 水蒸气蒸馏法提取花椒精油及挥发性成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2014, 40(7): 166-172.
- [15] 韩同山. 从花椒中提取花椒精油的实验研究[J]. 纺织高校基础科学学报, 2000, 13(12): 175-178.
- [16] 欧阳玉祝, 石爱华, 陈小东, 等. 花椒油的超声提取及其成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(3): 133-135.
- [17] 樊振江, 纵伟. 超临界CO₂提取花椒精油的研究[J]. 江苏调味副食品, 2008, 25(1): 10-12.
- [18] 陈振德, 许重远, 谢立. 超临界CO₂流体萃取花椒挥发油化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2001, 26(10): 687-688.
- [19] 王洪, 桂向东. 二氧化碳超临界流体萃取花椒精油工艺的研究[J]. 中国调味品, 2010, 35(9): 90-91.
- [20] 郭红祥, 张慧珍, 袁超, 等. 花椒精油萃取方法比较研究[J]. 中国农学通报, 2005, 21(5): 141-142.
- [21] 马寅斐, 葛邦国, 孙梅, 等. 花椒精油提取工艺优化[J]. 中国果菜, 2016, 36(11): 9-12.
- [22] 高经梁, 刘玉兰, 张惠娟, 等. 微波对花椒精油提取的辅助作用[J]. 中国调味品, 2012, 37(9): 33-35.
- [23] 郭红祥, 袁超, 郭爱芳. 超临界CO₂萃取花椒挥发油的杀虫活性研究[J]. 河南农业大学学报, 2005, 39(1): 79-81.
- [24] 路纯明, 刘传云. 花椒挥发油组分的分离鉴定及其对杂拟谷盗成虫毒力测定的初步研究[J]. 中国粮油学报, 1995, 10(2): 15-21.
- [25] 聂霄艳, 邓永学, 王进军. 花椒精油和麻素对赤拟谷盗成虫的控制作用[J]. 中国粮油学报, 2008, 23(4): 185-188.
- [26] 刘传云, 姜永嘉. 花椒挥发油组分的分离鉴定包结对杂拟谷盗毒力测定的研究[J]. 郑州粮食学院学报, 1994, 15(3): 1-13.
- [27] CHOOCHOTE W, CHAITHONG U, KAMSUK K, et al. Repellent activity of selected essential oils against *Aedes aegypti*[J]. Fitoterapia, 2007, 78(5): 359-364.
- [28] 王珊珊, 吴昊, 李梁. 花椒挥发油的提取及其抑菌杀虫活性测定[J]. 生物技术通报, 2017, 33(11): 101-105.
- [29] 王峰, 王海平. 萃取方法对花椒精油的化学成份、生物活性研究[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(21): 65-68.
- [30] 弭向辉. 花椒挥发油的提取分离及其抗菌和抗肿瘤作用研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2004.
- [31] 袁太宁. 花椒挥发油对大鼠子宫平滑肌作用的研究[J]. 辽宁中医药大学学报, 2009, 11(7): 190-191.
- [32] 张明发, 沈雅琴, 朱自平. 花椒温中止痛药理研究[J]. 中国中药杂志, 1991, 16(8): 493.
- [33] 赵晨, 李蓉, 邹国林. 桂丁、花椒挥发油抗氧化活性及其方法研究[J]. 武汉大学学报, 2008, 54(4): 447-450.
- [34] YANG Y P, CHENG M J, TENG C M, et al. Chemical and anti-platelet constituents from Formosan *Zanthoxylum simulans*[J]. Phytochemistry, 2002, 61(5): 567-572.
- [35] 许青媛, 于利森. 花椒粗提物对实验性血栓形成及凝血系统的影响[J]. 中草药, 1990, 21(12): 17-18.

(责任编辑: 孙小岚)