

基于 HPLC 检测花椒和火锅底料中 5 种山椒素

刘美艳^{1,2}, 丁镜溢³, 冉静², 屠大伟¹

- 重庆工商大学 环境与资源学院, 重庆 400067
- 重庆万标检测技术有限公司, 重庆 400714
- 重庆万标科技发展有限责任公司, 重庆 400020

摘要:目的 基于高效液相色谱(HPLC)建立检测花椒和火锅底料中 5 种山椒素含量的方法,对比提取溶剂、料液比、超声时间和超声次数对花椒和火锅底料中山椒素的提取效果差异。方法 花椒和火锅底料分别以甲醇溶液提取,经 C18-WP(5 μm , 4.6 mm \times 250 mm)色谱柱分离,以甲醇和水溶液为流动相进行梯度洗脱,流速 1.0 mL/min,柱温 40 $^{\circ}\text{C}$,检测波长 270 nm,进样量 20 μL 。结果 花椒中山椒素的提取条件为样品与甲醇按料液比 1:15(g/mL)混合,超声处理 30 min,重复提取 3 次;火锅底料中山椒素的提取条件为,样品与甲醇按料液比 1:4(g/mL)混合,超声处理 30 min,重复提取 2 次。在上述色谱条件下,5 种山椒素在 0.4~100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内线性关系良好,相关系数 $r\geq 0.9993$,检出限为 0.001 0~0.040 0 mg/g;在 3 个不同浓度添加水平下,花椒中各目标物质的加标回收率在 76.99%~85.28% 范围内,火锅底料中各目标物质的加标回收率在 72.55%~86.88% 范围内,两者的相对标准偏差(RSD)均 $<10\%$ 。结论 花椒与火锅底料的前处理条件存在差异,这与两者的样品差异有关,花椒与火锅底料的组成不同、山椒素含量不同,所以山椒素的提取条件会存在一定差异。该检测方法具有良好的准确性和精密度,可用于测定花椒和火锅底料中 5 种山椒素的含量。

关键词:高效液相色谱;花椒;火锅底料;山椒素

中图分类号:O657.72;TS264.3 文献标识码:A doi:10.16055/j.issn.1672-058X.2024.0005.002

Determination of 5 Sanshools in *Zanthoxylum Bungeanum* and Hotpot Seasoning by High-performance Liquid Chromatography

LIU Meiyang^{1,2}, DING Jingyi³, RAN Jing², TU Dawei¹

- School of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China
- Chongqing Wanbiao Testing Technology Co., Ltd., Chongqing 400714, China
- Chongqing Wanbiao Technology Development Co., Ltd., Chongqing 400020, China

Abstract: Objective This study aimed to develop a method for determining five sanshools in *Zanthoxylum bungeanum* and hotpot seasonings through high-performance liquid chromatography (HPLC). The differences in extraction effects of sanshools in *Zanthoxylum bungeanum* and hotpot seasoning caused by different extraction solvents, solid-liquid ratios, ultrasonic time, and ultrasonic frequencies were compared. **Methods** In this study, samples were extracted with methanol and then purified on a C18-WP column (5 μm , 4.6 mm \times 250 mm). Water and methanol solutions were used as the elution

收稿日期:2023-04-02 修回日期:2023-05-18 文章编号:1672-058X(2024)05-0009-07

基金项目:重庆市特色食品安全标准体系技术研究与应用项目(CSTC2016SHMS-ZD00001)。

作者简介:刘美艳(1986—),女,硕士,工程师,从事食品安全检测研究。

通信作者:屠大伟(1977—),男,博士,正高级工程师,从事食品安全与检测研究,Email:48407808@qq.com.

引用格式:刘美艳,丁镜溢,冉静,等.基于 HPLC 检测花椒和火锅底料中 5 种山椒素[J].重庆工商大学学报(自然科学版),2024,41(5):9—15.

LIU Meiyang, DING Jingyi, RAN Jing, et al. Determination of 5 sanshools in *Zanthoxylum bungeanum* and hotpot seasoning by high-performance liquid chromatography[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2024, 41(5): 9—15.

phase, and gradient elution was performed at a flow rate of 1.0 mL/min, column temperature of 40 °C, detection wavelength of 270 nm, and injection volume of 20 μ L. **Results** The extraction conditions for sanshools in *Zanthoxylum bungeanum* were as follows: the sample was mixed with methanol at the ratio of 1 : 15 (g/mL), ultrasonic treatment for 30 minutes, and repeated extraction 3 times; the extraction conditions for sanshools in hotpot seasoning were as follows: the sample was mixed with methanol at the ratio of 1 : 4 (g/mL), ultrasonic treatment for 30 minutes, and repeated extraction 2 times. Under the above chromatographic conditions, the linear relationship of the five sanshools was good in the range of 0.4~100 μ g/mL, with a correlation coefficient of $r \geq 0.9993$ and detection limits of 0.0010~0.0400 mg/g. At three different concentration levels, the spiked recovery rate of the target substances in *Zanthoxylum bungeanum* was in the range of 76.99%~85.28%, and in hotpot seasoning was in the range of 72.55%~86.88%, and the relative standard deviation (RSD) of both was less than 10%. **Conclusion** There are differences in the pre-treatment conditions of *Zanthoxylum bungeanum* and hotpot seasoning, which are related to the differences in the samples. Due to the different compositions and sanshool contents in *Zanthoxylum bungeanum* and hotpot seasoning, the extraction conditions of sanshools will vary. This detection method has good accuracy and precision and can be used to determine the content of five sanshools in *Zanthoxylum bungeanum* and hotpot seasoning.

Keywords: high-performance liquid chromatography; *Zanthoxylum bungeanum*; hotpot seasoning; sanshool

1 引言

花椒是一种药食同源的经济作物,属芸香科花椒属植物^[1-2],可广泛应用于中药、调味料及香料中,花椒也是我国“八大调味品”之一,主要分布于四川、贵州、陕西、甘肃等地^[3-5]。有研究表明,花椒中酰胺类物质的含量与种类是其麻味的主要来源,也是评价其品质的重要指标,它与花椒麻味感官的强弱及持续时间具有直接关系^[6-7]。花椒中的麻味物质主要以山椒素为代表,现已分离出超过 25 种^[8-9],例如羟基- ϵ -山椒素、羟基- α -山椒素、羟基- β -山椒素、羟基- γ -山椒素和 γ -山椒素等^[10-11],其中羟基- α -山椒素在花椒中含量最高^[12]。

火锅是一种具有麻、辣、鲜、香等特点的传统美食,它在川渝地区的餐饮文化中占有重要地位^[13]。火锅的麻味主要来源于底料中的花椒,花椒中的山椒素含量及其添加量在很大程度上影响了火锅的麻味感官。目前检测麻味物质含量的方法主要有甲醛滴定法^[14]、紫外-可见分光光度法^[15]、薄层层析法^[16]和高效液相色谱法(High-Performance Liquid Chromatography, HPLC)^[17]等。甲醛滴定法和紫外-可见分光光度法具有方便快捷、成本低廉的特点,但其检测结果的准确度不高;薄层层析法多用于粗样品中山椒素的定性分析,定量检测还需结合其他方法,且该方法重复性差、准确度不高;高效液相色谱法因灵敏度和准确度高而应用更为广泛^[18]。

目前有关山椒素的检测多以花椒属植物及其制品作为试验对象,少有将检测方法应用于复合调味料的研究,且少数以非花椒属植物及其制品作为试验对象的研究并没有考虑到该样品同花椒存在的差异,没有针对该样品的特点建立检测方法。本研究以花椒和火锅底料作为试验对象,区别于其他研究,同时检测样品

中 5 种山椒素的含量,并根据花椒样品单一、山椒素含量高以及火锅底料成分复杂、干扰因素较多、山椒素含量低、取样不均匀的样品差异分别建立检测方法,针对火锅底料取样均匀性的问题提出解决方案,为花椒及复合调味料的进一步研究奠定基础。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

无水甲醇(色谱纯,重庆川东化工(集团)有限公司);乙腈(色谱纯,上海星可高纯溶剂有限公司);乙醇(色谱纯,国药集团化学试剂有限公司);丙酮(色谱纯,重庆川东化工(集团)有限公司);乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶吸附剂(PSA,碳含量 8%,比表面积 500 m^2/g ,粒径 50~75 μm ,平均孔径 10 nm);微孔尼龙滤膜(0.22 μm)。

山椒素标准品:包括羟基- ϵ -山椒素(纯度 $\geq 95.0\%$)、羟基- α -山椒素(纯度 $\geq 98.0\%$)、羟基- β -山椒素(纯度 $\geq 98.0\%$)、羟基- γ -山椒素(纯度 $\geq 98.0\%$)、 γ -山椒素标准品(纯度 $\geq 95.0\%$),均购于成都麦德生物科技有限公司。

花椒和火锅底料的样品购买于重庆市北碚区各大商超。

2.2 仪器与设备

LC-20A、CBM-20A 高效液相色谱仪(HPLC,配有二极管阵列检测器,日本岛津公司);PR224ZH/E 分析天平(精密度为 0.1 mg,美国奥豪斯公司);PX125DZH 分析天平(精密度为 0.01 mg,美国奥豪斯公司);TGL-21 高速冷冻离心机(转速 ≥ 5000 r/min,四川蜀科仪器有限公司);VGT-2120QTD 超声提取仪(广东固特超声股份有限公司);XH-B 漩涡振荡器(上海沪析实业有限

公司);JYL-C022E 组织搅碎机(九阳股份有限公司);色谱柱(C18-WP, 10 nm, 5 μ m, 4.6 \times 250 mm, 上海安谱实验科技股份有限公司)。

2.3 试验方法

2.3.1 标准溶液配制

准确称取羟基- ϵ -山椒素、羟基- α -山椒素、羟基- β -山椒素、羟基- γ -山椒素和 γ -山椒素标准品各 10 mg(精确至 0.01 mg)于 25 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容至刻度线,即得到浓度为 0.4 mg/mL 的混合标准储备液,标准储备液可于 -18 $^{\circ}$ C 条件下保存 6 个月。分别取适量混合标准储备液配制成浓度为 0.4、1、5、10、25、40 和 100 μ g/mL 的系列混合标准溶液。

2.3.2 样品前处理

(1) 花椒。样品粉碎至 40 目,取 1 g(精确至 0.1 mg)粉碎样品置于 50 mL 聚四氟乙烯具塞离心管中,加入 15 mL 甲醇,经超声处理 30 min,于 5 000 r/min 条件下离心 5 min,收集上清液至 150 mL 浓缩瓶中。残渣再按上述步骤重复提取 2 次,合并上清液于 30 $^{\circ}$ C 条件下旋转蒸干,再用 10 mL 甲醇溶解,取 200 μ L 上述溶液于 10 mL 容量瓶中定容,过微孔尼龙滤膜后进行 HPLC 分析。

(2) 火锅底料。分别取 2 g(精确至 0.1 mg)单甘酯和 0.5 g(精确至 0.1 mg)黄原胶于 200 mL 的烧杯中,加入 100 mL 一级水均质,待体系均匀稳定后加入 20 g(精确至 0.1 mg)火锅底料再次均质,形成均匀稳定的乳液。取 5 g(精确至 0.1 mg)上述乳液于 50 mL 聚四氟乙烯具塞离心管中,加入 20 mL 甲醇,经超声处理 30 min,于 5 000 r/min 离心 5 min,收集上清液至 50 mL 容量瓶中。残渣再按上述步骤重复提取 1 次,合并提取液,用甲醇定容至刻度线。取 2.5 mL 提取液至含 0.25 g PSA 的离心管中,涡旋 1 min 后,经 5 000 r/min 离心 5 min,取其上清液,待测。

2.3.3 色谱条件

色谱柱为十八烷基键合硅胶柱(5 μ m, 4.6 mm \times 250 mm);检测器采用二极管阵列检测器;柱温为 40 $^{\circ}$ C;流速为 1.0 mL/min;检测波长为 270 nm;进样量为 20 μ L。流动相为甲醇(A相)+水(B相),流动相梯度洗脱程序:0~25 min,60%A,40%B;25~36 min,90%A,10%B;36~40 min,65%A,35%B;40~45 min,60%A,40%B。

3 结果与讨论

3.1 液相色谱条件优化

考察了检测波长和不同流速对 5 种山椒素分离效果的影响。图 1 为 5 种山椒素的光谱扫描图,配制浓度为 25 μ g/mL 的羟基- ϵ -山椒素、羟基- α -山椒素、羟基- β -

山椒素、羟基- γ -山椒素和 γ -山椒素溶液经二极管阵列检测器,设置扫描范围为 200~800 nm,扫描发现 5 种山椒素均在 270 nm 附近具有强吸收,因此选择 270 nm 作为山椒素的检测波长。图 2 为 5 种山椒素在不同流速下的液相色谱图。从图 2 中可以看出,随着流速的增加,5 种山椒素均在不同程度上缩短了出峰时间,且相邻山椒素之间的分离度均大于 1.5,表明各相邻组分的分离程度好^[19]。其中羟基- α -山椒素和羟基- β -山椒素在流速为 0.6 mL/min、0.8 mL/min 和 1.0 mL/min 时的分离度分别为 1.813、2.396 和 2.326,综合考虑各组分间的分离度和方法应用时的检测效率,确定流速为 1.0 mL/min。

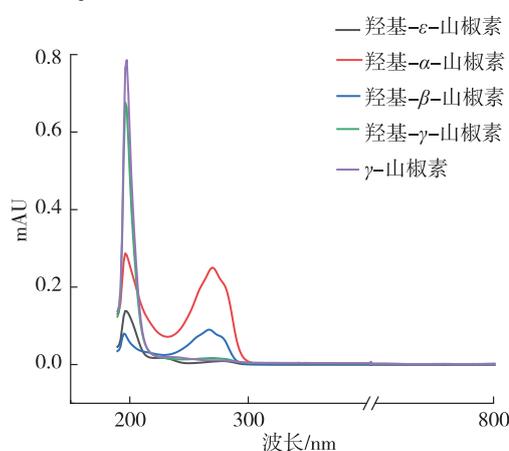


图 1 5 种山椒素的光谱图

Fig. 1 Spectrogram of 5 sanshools

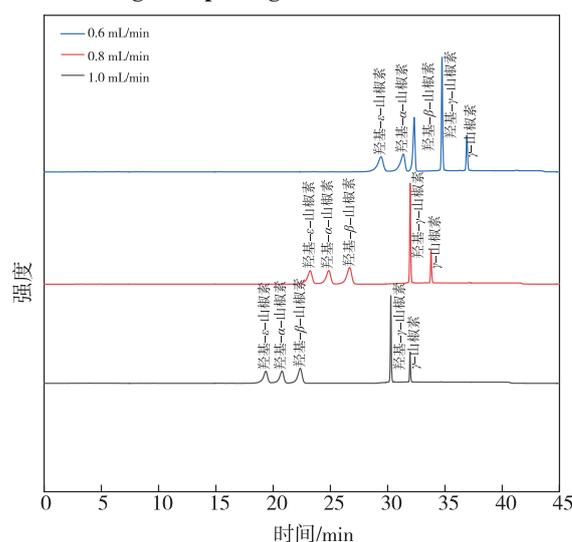


图 2 不同流速下 5 种山椒素的液相色谱图

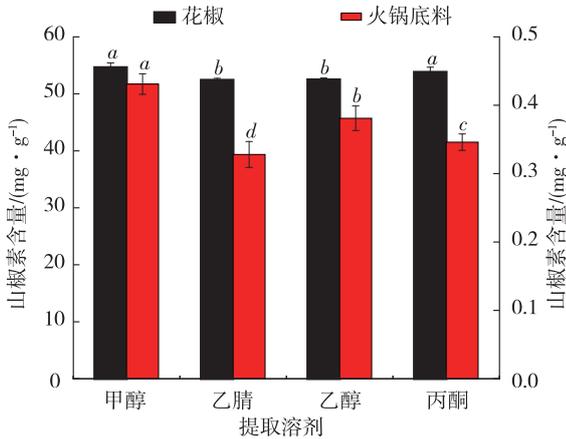
Fig. 2 Liquid chromatography of 5 sanshools at different flow rates

3.2 前处理条件优化

3.2.1 提取溶剂的选择

从样品中提取待测组分是试验的第一步,所以提取溶剂的选择至关重要,色谱常用的提取溶剂有甲醇、

乙醇、乙腈等有机溶剂^[20],又因山椒素在常温下易溶于丙酮、乙醇、甲醇和乙腈等有机溶剂^[21],故此次试验以甲醇、乙腈、乙醇和丙酮溶液作为溶剂分别提取花椒和火锅底料中的山椒素。样品采用溶剂浸提法去除脂肪等杂质后上机检测,其结果如图 3 所示。从图 3 中可知,花椒中山椒素的提取效果依次是甲醇>丙酮>乙醇>乙腈,火锅底料中山椒素的提取效果依次是甲醇>乙醇>丙酮>乙腈,两种样品均是以甲醇溶液作为萃取剂效果更佳。从图 3 中还可以看出,相比花椒,萃取溶剂的选择对火锅底料中山椒素的提取效果影响更大,这可能与花椒和火锅底料的样品差异有关,花椒中山椒素含量高、干扰物质较少,火锅底料中成分复杂,且山椒素的主要来源依赖于花椒的添加量。除此之外,甲醇相比其他溶剂价格更为低廉、安全性较高,因此选择甲醇溶液作为山椒素的提取溶剂。



注:相同字母表示差异不显著($P>0.05$),不同字母间表示差异显著($p<0.05$)。

图 3 不同溶剂提取结果对比 ($n=3$)

Fig. 3 Comparison of extraction results with different solvents ($n=3$)

3.2.2 料液比的选择

以甲醇溶液作为提取溶剂,花椒与甲醇按料液比 1 : 5、1 : 10、1 : 15、1 : 20、1 : 25 (g/mL) 进行萃取,火锅底料与甲醇按料液比 1 : 2、1 : 3、1 : 4、1 : 5、1 : 6 (g/mL) 进行萃取,检测结果如图 4 所示。随着甲醇溶液体积的增加,花椒中山椒素的提取总含量呈先增大后减小的趋势,当料液比为 1 : 15 时达到最大值;火锅底料中山椒素的提取总含量呈上升趋势,但在料液比为 1 : 4 时趋于稳定,故确定花椒与火锅底料同甲醇溶液的料液比分别为 1 : 15 和 1 : 4。花椒在单位质量内消耗的甲醇溶液的体积分数要大于火锅底料,这可能与花椒和火锅底料在单位质量内的山椒素含量不同有关,火锅底料中的山椒素主要来源于花椒,所以其单位质量内山椒素的含量是小于花椒样品的。

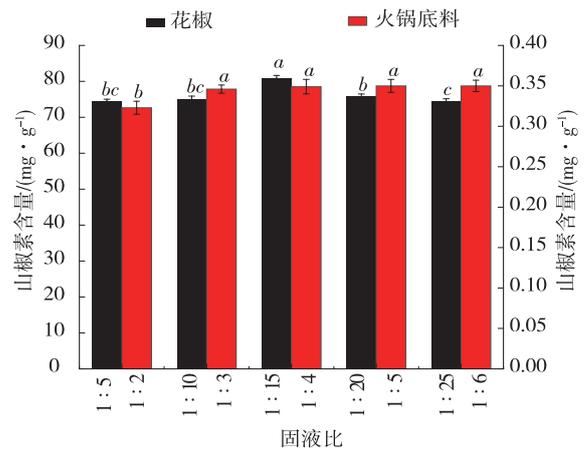


图 4 不同料液比提取结果对比 ($n=3$)

Fig. 4 Comparison of extraction results with different solid-liquid ratios ($n=3$)

3.2.3 超声条件的选择

将花椒与火锅底料分别按 3.2.2 所得料液比混合均匀,探究超声时间与超声次数对山椒素提取效果的影响,结果如图 5、图 6 所示。从图 5 中可以看出,花椒和火锅底料中山椒素的提取含量均随着超声时间的增加而增加,当超声时间为 30 min 时,山椒素的总含量均趋于稳定,出于检测效率考虑,确定提取山椒素的超声时间为 30 min。从图 6 中可以看出,花椒与火锅底料中山椒素的总含量均随着超声次数的增加呈先增大后减小的趋势,当超声次数为 3 时,花椒的检出值达到最大,当超声次数为 2 时,火锅底料的检出值达到最大。故确定花椒的超声条件为 30 min 重复 3 次,火锅底料的超声条件为 30 min 重复 2 次。超声辅助提取由于操作简便、提取效率高以及不破坏提取物结构等特点而被广泛应用于成分提取中^[22],样品不同,待测组分的提取条件也会有所差异。此次试验超声提取次数不同就可能是样品差异带来的结果,花椒中山椒素含量较高,需要多次超声才能充分提取待测组分。

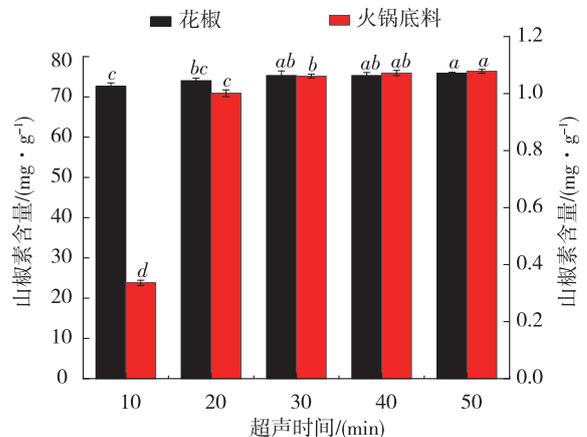


图 5 不同超声时间提取结果对比 ($n=3$)

Fig. 5 Comparison of extraction results with different ultrasonic time ($n=3$)

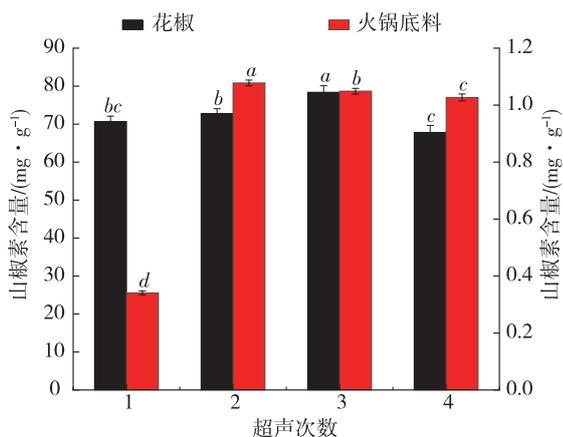


图 6 不同超声次数提取结果对比 (n=3)

Fig. 6 Comparison of extraction results with different ultrasonic frequencies (n=3)

3.3 实验验证

3.3.1 线性关系与检出限

分别取浓度为 0.4、1、5、10、25、40 和 100 μg/mL 的系列标准工作液,按 1.3.3 节省谱条件进样,以山椒素的质量浓度(c)为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线,得到 5 种山椒素的线性回归方程、相关系数。如表 1 所示,在 0.4~100 μg/mL 范围内,山椒素的质量浓度与峰面积呈线性关系,相关系数 $r \geq 0.9993$ 。以 3 倍信噪比(S/N=3)计算方法的检出限,结果如表 1 所示。

表 1 5 种山椒素的线性回归方程和检出限

Table 1 Linear regression equations and limits of detection (LODs) of 5 sanshools

山椒素	回归方程	线性范围 / (μg·mL ⁻¹)	系数 /r	检出限 / (mg·g ⁻¹)
羟基-ε-山椒素	Y=28 877.4X	0.4-100	0.999 0	0.040 0
羟基-α-山椒素	Y=170 299X	0.4-100	0.999 8	0.003 0
羟基-β-山椒素	Y=150 692X	0.4-100	0.999 6	0.005 0
羟基-γ-山椒素	Y=176 865X	0.4-100	0.999 3	0.001 0
γ-山椒素	Y=44 926.9X	0.4-100	0.999 3	0.025 0

3.3.2 精密度与回收率

按照确定的检测方法,向花椒及火锅底料中添加标准品进行 3 水平的加标回收试验,花椒的添加量为 5、10、15 mg/g,火锅底料的添加水平为 0.15、0.30、0.50 mg/g,每个添加水平取 6 个平行样,计算加标回收率和相对标准偏差(RSD),结果见表 2。花椒中山椒素的平均加标回收率在 76.99%~85.28% 范围内,RSD ≤ 5.19%,火锅底料中山椒素的平均加标回收率在 72.55%~86.88% 范围内,RSD ≤ 3.91%,回收率和 RSD 均在合理范围内,表明该方法具有良好的准确性和精密度。

表 2 样品的加标回收率及相对标准偏差 (n=6)

Table 2 Average recoveries and the relative standard deviations (RSDs) of samples (n=6)

化合物	花 椒		火锅底料	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
羟基-ε-山椒素	80.93	4.16	83.51	3.19
	76.99	4.26	86.12	2.21
	77.40	3.28	86.88	1.22
羟基-α-山椒素	77.84	1.64	84.83	3.91
	84.81	2.41	82.49	1.84
	81.32	3.07	84.08	3.71
羟基-β-山椒素	84.68	3.28	76.46	0.20
	78.42	3.58	73.83	1.15
	85.28	3.55	76.81	0.85
羟基-γ-山椒素	85.11	3.25	76.07	0.83
	79.37	2.85	73.78	0.69
	82.32	3.09	72.55	1.42
γ-山椒素	83.95	5.19	75.63	1.21
	78.52	3.87	73.99	0.53
	77.96	2.83	72.94	0.56

3.4 实际样品检测

采用所建立的方法对市售 45 批次样品进行检测,如表 3 所示,10 批次青花椒的山椒素总含量范围为 31.89~74.71 mg/g,10 批次保鲜花椒的山椒素总含量范围为 10.91~20.32 mg/g,15 批次干花椒的山椒素总含量范围为 29.6~208 mg/g,10 批次火锅底料的山椒素总含量范围为 0.48~5.86 mg/g。

表 3 实际样品中 5 种山椒素的含量

Table 3 Content of 5 sanshools in the actual samples

类别	样品序号	羟基-ε-山椒素	羟基-α-山椒素	羟基-β-山椒素	羟基-γ-山椒素	γ-山椒素
		/(mg·g ⁻¹)				
花椒	1	0.38	43.82	1.54	0.54	0.10
	2	0.29	46.52	1.67	0.80	0.08
	3	0.73	67.64	4.98	0.84	0.03
	4	1.68	63.21	8.74	0.90	0.18
	5	0.41	54.78	3.43	0.53	0.12
	6	0.78	48.65	4.72	0.67	0.08
	7	0.85	47.29	5.51	0.75	0.18
	8	1.15	32.37	8.70	0.59	0.04
	9	3.77	24.63	1.06	0.31	2.12
	10	1.43	35.86	0.62	0.54	3.80

续表(表3)

类别	样品序号	羟基	羟基	羟基	羟基	γ-
		-ε- 山椒素 /(mg·g ⁻¹)	-α- 山椒素 /(mg·g ⁻¹)	-β- 山椒素 /(mg·g ⁻¹)	-γ- 山椒素 /(mg·g ⁻¹)	山椒素 /(mg·g ⁻¹)
鲜花椒	1	0.39	10.07	0.16	0.17	2.09
	2	0.47	11.61	0.18	0.15	2.22
	3	0.06	8.48	0.11	0.12	2.15
	4	0.07	9.26	0.11	0.16	2.12
	5	0.11	10.53	0.14	0.15	2.14
	6	0.63	17.58	0.32	0.18	1.61
	7	0.39	10.02	0.16	0.13	1.97
	8	0.53	12.10	0.22	0.17	1.87
	9	0.10	9.20	0.13	0.18	2.09
	10	0.06	11.74	0.20	0.15	1.70
干花椒	1	11.14	76.14	2.64	0.87	5.34
	2	12.07	68.20	3.12	0.84	1.80
	3	4.49	40.22	1.07	0.56	3.47
	4	3.15	32.85	0.92	0.48	2.94
	5	5.08	34.15	1.58	0.45	2.56
	6	14.97	166.61	6.12	1.88	8.44
	7	15.02	175.05	6.47	2.00	9.49
	8	15.10	157.65	6.12	1.54	7.23
	9	13.87	155.01	5.67	1.80	7.99
	10	12.62	150.74	5.45	1.69	7.24
	11	1.08	43.95	8.74	0.08	0.08
	12	0.44	53.54	3.03	0.05	0.10
	13	0.30	50.45	2.23	0.83	0.09
	14	0.28	48.60	2.07	0.83	0.09
	15	0.36	26.61	1.94	0.59	0.08
火锅底料	1	0.14	0.86	0.44	0.00	0.03
	2	0.07	0.82	0.15	0.01	0.02
	3	0.16	0.94	0.64	0.04	0.03
	4	0.12	0.83	0.47	0.03	0.03
	5	0.20	2.00	0.48	0.19	0.08
	6	0.48	3.57	1.41	0.26	0.14
	7	0.18	0.62	0.89	0.03	0.02
	8	0.06	0.22	0.16	0.02	0.02
	9	0.16	1.01	0.48	0.05	0.02
	10	0.20	2.03	0.64	0.41	0.16

4 结论与展望

4.1 结论

此次研究以花椒和火锅底料作为试验对象,分别建立检测其中山椒素含量的方法,结果发现花椒和火锅底料的前处理方式存在较大差异。花椒是以甲醇溶液为提取溶剂,按料液比 1:15(g/mL)混合后经超声处理 30 min,重复提取 3 次;火锅底料也是以甲醇溶液

作为提取溶剂,但按料液比 1:4(g/mL)混合后经超声处理 30 min,重复提取 2 次。花椒和火锅底料的前处理条件存在差异,这可能与两者的样品差异有关,花椒作为单一样品,具有干扰因素少、待测组分含量高的特点,火锅底料作为复合调味料具有成分复杂、干扰因素多、待测组分含量少的特点。也正因两者样品存在较大的差异,所以预处理的方式也不同,火锅底料因组成复杂、含油量高容易造成取样不均匀的问题,故此次研究根据样品特征将火锅底料做乳化处理,从而达到均匀取样的目的。两种样品的检测方法的加标回收率及 RSD 均符合要求,分析时间合理,可用于检测花椒和火锅底料中的 5 种山椒素。

4.2 展望

我国作为花椒的种植和使用大国,花椒的麻味以及麻味的高值化应用一直以来备受关注,建立检测花椒和火锅底料中山椒素含量的方法,有利于企业对花椒和火锅底料进行麻度分级,并根据消费群体的受麻程度定制特征产品,实现麻味的高值化应用。由于山椒素在加工过程中容易发生损耗,检测方法的建立有利于产品中麻味物质的衰减研究以及发生损耗的原因分析。

参考文献(References):

- [1] 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.
National Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the people's republic of China (Part 1)[M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2015: 159—160.
- [2] 程玉波, 魏浩华, 曾钦滕, 等. 贵州不同品种花椒麻味物质的测试分析[J]. 食品工业, 2022, 43(1): 219—223.
CHENG Yu-bo, WEI Hao-hua, ZENG Qin-meng, et al. Test and analysis of hemp substance from different varieties of *Zanthoxylum schinifolium* in Guizhou[J]. The Food Industry, 2022, 43(1): 219—223.
- [3] ZHUO Z H, XU D P, PU B, et al. Predicting distribution of *Zanthoxylum bungeanum* maxim in China[J]. BMC Ecology, 2020, 20(1): 1—10.
- [4] 马伟, 钟慈平, 何成军, 等. 花椒及花椒制品中羟基-α-山椒素检测方法[J]. 食品工业, 2022, 43(9): 65—70.
MA Wei, ZHONG Ci-ping, HE Cheng-jun, et al. The determination of hydroxyl-α-santhoxylin in *Zanthoxylum* and its products[J]. The Food Industry, 2022, 43(9): 65—70.
- [5] 张萌萌, 王丹, 魏大能, 等. 基于血清药物化学的花椒温中止痛的质量标志物研究[J]. 中草药, 2022, 53(9): 2731—2739.
ZHANG Meng-meng, WANG Dan, WEI Da-neng, et al. Study on quality markers of *Zanthoxyli Pericarpium* on warming middleEnergizer to alleviate pain based on serum medicinal chemistry[J]. Chinese Traditional and Herbal

- Drugs, 2022, 53(9): 2731—2739.
- [6] 高夏洁, 钟葵, 赵镭, 等. 不同产区花椒油的椒麻感官特性及物质组成[J]. 食品科学, 2022, 43(8): 281—287.
GAO Xia-jie, ZHONG Kui, ZHAN Lei, et al. Sensory numb taste characteristics and numb taste-active components of pepper oil produced in different areas of China[J]. Food Science, 2022, 43(8): 281—287.
- [7] 杨娴, 曾钦朦, 罗红, 等. 贵州高海拔地区花椒优良单株麻味物质测试分析[J]. 粮食与油脂, 2021, 34(12): 153—157.
YANG Xian, ZENG Qin-meng, LUO Hong, et al. Detection and analysis of hemp flavor substances of *Zanthoxylum bungeanum* in high altitude area of Guizhou[J]. Cereals & Oils, 2021, 34(12): 153—157.
- [8] 徐丹萍, 蒲彪, 叶萌, 等. 花椒中麻味物质的呈味机理及制备方法研究进展[J]. 食品科学, 2018, 39(13): 304—309.
XU Dan-ping, PU Biao, YE Meng, et al. A review on the mechanism of the perception of pungent compounds in prickly ash and methods for their preparatio[J]. Food Science, 2018, 39(13): 304—309.
- [9] 敖厚豫. 顶坛花椒麻味成分的分析测定及其与土壤养分间相关性的初步研究[D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2020.
AO Hou-yu. Determination of the content of pungent constituents in the pericarp of *Zanthoxylum planispinum* var *dingtanensis* and the study on the relationship of the pungent content with soil nutrients[D]. Guiyang: Guizhou Normal University, 2020.
- [10] LUO J, HOU X Y, LI S, et al. Degradation and transformation mechanisms of numbing substances: hydroxyl- α -sanshool & hydroxyl- β -sanshool from *Zanthoxylum bungeanum* exposed to acid environment[J]. Food Chemistry: X, 2022, 14: 100342.
- [11] 张政. 花椒风味物质的研究及其标准品制备[D]. 成都: 西南交通大学, 2021.
ZHANG Zheng. Studies on flavor substances of *Zanthoxylum bungeanum* maxim and preparation of its satndard[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2021.
- [12] SUN X, ZHANG D, ZHAO L, et al. A novel strategy based on dynamic surface-enhanced raman Scattering spectroscopy (D-SERS) for the discrimination and quantification of hydroxyl-sanshools in the pericarps of genus *Zanthoxylum*[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 183: 114940.
- [13] 唐毅, 赵欠, 梁亚男, 等. 麻辣火锅底料中鲜味表达影响因素研究[J]. 中国调味品, 2022, 47(2): 73—78.
TANG Yi, ZHAO Qian, LIANG Ya-nan, et al. Study on the influencing factors of umami expression of spicy hot pot seasoning[J]. China Condiment, 2022, 47(2): 73—78.
- [14] 李菲菲, 李孟楼, 崔俊, 等. 花椒麻味素(酰胺类)含量的常规检测[J]. 林业科学, 2014, 50(2): 121—126.
LI Fei-fei, LI Meng-lou, CUI Jun, et al. Conventional determination of the contents of numbing components (acylamides) in prickly ash[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2014, 50(2): 121—126.
- [15] 严春俊, 郭川川, 李殷程, 等. 不同品种青花椒品质对比分析[J]. 食品工业, 2022, 43(11): 314—320.
YAN Chun-jun, GUO Chuan-chuan, LI Ban-cheng, et al. Comparative analysis of quality of different varieties of *Zanthoxylum schinifolium* [J]. The Food Industry, 2022, 43(11): 314—320.
- [16] WU Z C, WANG W, SUN L W, et al. Accumulation and biosynthesis of hydroxyl- α -sanshool in varieties of *Zanthoxylum bungeanum* maxim by hplc-fingerprint and transcriptome analyses[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 145: 111998.
- [17] CHENG J X, KE J X, HOU X Y, et al. Changes in qualities of dried *Zanthoxylum armatum* DC at different storage methods [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2021, 29: 100716.
- [18] 张敬文, 赵镭, 黄帅, 等. 花椒中麻味物质定量检测的研究概况[J]. 中国调味品, 2015, 40(3): 125—128.
ZHANG Jing-wen, ZHAO Lei, HUANG Shuai, et al. Study on the quantitative detection of numb-taste components from *Zanthoxylum bungeanum*[J]. China Condiment, 2015, 40(3): 125—128.
- [19] 侯美娟. HPCE在分离测定千金子有效成分中的应用研究[D]. 太原: 山西医科大学, 2022.
HOU Mei-juan. Application research for separation and determination of the active components in Euphorbiae semen by HPCE[D]. Taiyuan: Shanxi Medical University, 2022.
- [20] MA Y, LI X, HOU L X, et al. Extraction solvent affects the antioxidant, antimicrobial, cholinesterase and hepg2 human hepatocellular carcinoma cell inhibitory activities of *Zanthoxylum bungeanum* pericarps and the major chemical components[J]. Industrial Crops and Products, 2019, 142: 111872.
- [21] 潘姝璇, 蒲彪, 付本宁, 等. 花椒麻味物质感官分级及其检测研究进展[J]. 食品工业科技, 2017, 38(18): 347—351.
PAN Shu-xuan, PU Biao, FU Ben-ning, et al. Research progress in the sensory classification and detection of numb-taste components of *Zanthoxylum*[J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(18): 347—351.
- [22] 陶志杰, 王睿, 王改玲, 等. 超声波法辅助提取花椒油树脂[J]. 食品与发酵工业, 2012, 38(7): 165—168.
TAO Zhi-jie, WANG Rui, WANG Gai-ling, et al. Optimization of extraction of *Zanthoxylum bungeanum* oleoresin with ultrasonic assistance[J]. Food and Fermentation Industries, 2012, 38(7): 165—168.

责任编辑:陈芳