

## 花椒麻味化学基础的研究进展

王素霞<sup>1,2</sup>, 赵 镭<sup>2\*</sup>, 史波林<sup>2</sup>, 支瑞聪<sup>2</sup>, 周先礼<sup>1\*</sup>

1. 西南交通大学生命科学与工程学院, 四川 成都 610031

2. 中国标准化研究院食品与农业标准化研究所, 北京 100088

**摘 要:** 花椒是我国传统的“八大调味品”之一, 辛麻味是其主要的风味特征和品质指标。围绕花椒麻味的化学基础, 从已报道的天然花椒麻味物质及合成的类似物的分子结构特点、麻味必需分子结构、分子结构与麻度之间的关系 3 个方面, 对现有相关研究进行了全面梳理和深入分析, 提出了基础研究和应用研究的发展方向。

**关键词:** 花椒; 麻味; 酰胺; 分子结构; 麻度

中图分类号: R284; TS207.3 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)23-3406-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.23.026

## Research progress on chemical basis of pungency in *Zanthoxylum bungeanum*

WANG Su-xia<sup>1,2</sup>, ZHAO Lei<sup>2</sup>, SHI Bo-lin<sup>2</sup>, ZHI Rui-cong<sup>2</sup>, ZHOU Xian-li<sup>1</sup>

1. College of Life Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China

2. Institute of Foods and Agriculture Standardization, China National Institute of Standardization, Beijing 100088, China

**Key words:** *Zanthoxylum bungeanum* Maxim; pungency; amide; molecular structure; pungent intensity

花椒 *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. 是原产于中国的一种干、枝、叶、实均具有浓郁辛香的芸香科花椒属植物, 用于多种食品的烹调加工调味之中, 具有赋香、着色、掩盖异味、防腐、保健、增加食欲等作用<sup>[1]</sup>。花椒果皮作为深受我国人民喜爱的调味品, 辛麻味是其主要的风味特性, 也是重要的品质评价指标。目前, 国内外尚未建立有关花椒麻味评价的标准方法, 也未有可用于麻味检测的参比样品, 这对于花椒产业以麻味品质为导向的原料品种选育、产品加工工艺改良与质量控制、商品流通分级、优质优价等多方面均造成了缺乏客观依据的发展瓶颈。现有研究表明, 链状不饱和脂肪酸酰胺类物质是花椒中麻味刺激性成分, 该类物质在室温下放置极易发生变化, 这对于该类物质的分离纯化、样品保存、结构鉴定及物理化学性质的检测带来一定的难度, 也是至今麻味参比样品未商品化的主要原因。

麻味物质作为麻味信息的载体, 其结构特性不仅决定了其是否具有麻味, 而且影响麻味的强弱程度。在英文中, 与麻味一起被统称为 pungency 的还有热辣(辣椒, 辣椒素)及刺激性辣(葱蒜, 硫化物)<sup>[2]</sup>。其中, 热辣的主要呈味物质辣椒素的分子结构与辣椒辣度相互关系的研究最为深入。在对辣椒素类物质进行结构分析时, 一般将结构划分为 3 个区域: 芳香环、酰胺键和烷基侧链。研究表明, 芳香环上取代基的变化和酰胺键结构差异, 以及烷基侧链的长度都会对辣度产生直接影响<sup>[3]</sup>。在改造辣椒素芳香环上取代基的研究中发现, 芳香环上 C-3、4 位取代基为甲氧基和羟基时辣度最强, 而 C-3、4 位均被羟基取代则辣度最弱<sup>[4]</sup>; 在对酰胺键结构以及侧链基团的改造中发现, 酰胺键被酯键、硫脲取代后, 硫脲取代化合物表现更强的辣度, 而对桥连两端碳链长度的改变, 都会导致辣度的降低<sup>[5]</sup>; 在烷基侧链长度的研究中发现, 烷基侧链

收稿日期: 2013-07-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31171695); 四川省科技支撑计划(2013SZ0083)

作者简介: 王素霞(1988—), 女, 硕士研究生, 研究方向为微生物与生化药学。Tel: 18628037860 E-mail: wangsu.x@163.com

\*通信作者 赵 镭(1968—), 女, 副研究员, 博士后, 研究方向为食品感官分析。Tel: (010)60700908 E-mail: zhaolei@cnis.gov.cn

长度在 8~12 个碳原子之间变化时,随着碳链长度的增加辣度增强,而超出 12 个碳原子,辣度反而随着原子数目的增加而减弱甚至消失<sup>[6]</sup>。刺激性辣的主要呈味物质硫化物,其结构与刺激性辣度之间的关系研究并未见系统性报道,只是明确了物质类型,包括二烯丙基硫代亚磺酸酯、二烯丙基二硫及二烯丙基三硫<sup>[7-8]</sup>,以及刺激性辣味物质的药理作用<sup>[9]</sup>。

花椒麻味物质分子结构与麻味强度之间是否存在怎样的关联?与刺激性辣(硫化物)的研究进展相似,麻味物质分子结构与麻味强度的关系也未见系统性报道,但引起了研究人员对花椒麻味相关研究的关注。尤其在花椒麻味成分的提取分离<sup>[2,10-14]</sup>及麻味组分的测定<sup>[15-19]</sup>方面,研究方法和技术手段日渐成熟。此外,在麻味的生物学机制研究方面也取得了一定的进展。研究发现,人体对麻味的感知可能是山椒素类化合物激活了体感神经细胞而产生<sup>[10]</sup>。但究竟是如何激活,一直存在着争论:一种观点认为,通过激活瞬间受体电位离子通道(TRPA1)和热敏离子通道(TRPV1)来激活感觉神经<sup>[11,20-21]</sup>;另一种观点认为,通过抑制双孔钾离子通道来实现对感觉神经的激活<sup>[2,12,22]</sup>。相比之下,针对花椒麻味及其强度的研究较少,仅有极少数文献报道了麻味物质的阈值<sup>[23]</sup>,但这一结果更多的是对麻味强度的一种估算,而非对麻味强度的精确测定。从感觉刺激——响应的本质出发,花椒的麻度与其麻味物质的化学构成有着密不可分的关系,明确麻度与分子结构之间的关系,尤其是特征量化关系,不仅是建立麻度测量标准的必经之路,更是进一步开展麻味分子设计、改性或合成,开发花椒精深加工产品,推动花椒产业升级的关键。此外,在应用基础研究方面,建立麻度间接测定的电子感官分析方法,研制稳定性高、麻度确定的麻味评价参比物质都是这一领域亟需推进的技术方向。

## 1 已知的花椒麻味物质及其类似物

目前,从花椒中分离得到的麻味物质总共有 25 种,为链状不饱和和脂肪酸酰胺类物质。其中山椒素是代表性麻味物质,包括  $\alpha$ -山椒素、 $\beta$ -山椒素、 $\gamma$ -山椒素和  $\delta$ -山椒素。天然的花椒麻味物质包括:山椒素及其由烷基不饱和度差异或碳链氧化引起结构变化的酰胺类同系物。此外,有不少研究者<sup>[20]</sup>利用有机合成的手段制备花椒麻味类似物,主要以羟基- $\alpha$ -山椒素类似物为主,合成思路是在基础结构上,改变烷基碳链长短、双键构型、不饱和度及胺基类

型、胺基取代基团等。

### 1.1 天然的花椒麻味物质

利用正、反硅胶柱色谱、葡聚糖凝胶色谱、制备液相色谱及重结晶等分离纯化方法,及 HR-ESI-MS、1D-NMR 和 2D-NMR 等结构鉴定方法,从花椒果皮中分离并鉴定了 25 种酰胺类物质(表 1)<sup>[13-16,24-30]</sup>。这 25 种花椒酰胺类物质结构上的变化主要表现在 C 端和 N 端,包括:1) C 端不饱和和烷基的不饱和度变化,变化范围为 2~5;2) 不饱和和烷基氧化成羟基、酮基或醛基;3) N 端异丁基结构羟基化成为 2'-羟基-异丁基,或是脱氢成异丁烯结构。此外,不饱和烷基部分顺式双键和反式双键的存在及氧化基团的位置差异,导致天然产物中出现互为同分异构体的结构分子。酰胺中烷基部分氧化成羟基,形成了手性碳原子而出现构象异构体。

### 1.2 合成的麻味类似物

麻味类似物的有机合成主要从改变烷基结构和胺基基团 2 个方面进行。烷基部分的改变包括:烷基不饱和度、双键构型(顺式、反式双键)、碳链长短的变化;胺基部分改变包括:胺基类型、胺基疏水性(加羟基、羧基、酮基等亲水基团)的变化。

Smarrito 等<sup>[20]</sup>通过改变羟基- $\alpha$ -山椒素烷基和胺基结构,合成多种羟基- $\alpha$ -山椒素类似物。如改变羟基- $\alpha$ -山椒素不饱和度及双键构型,合成表 2 中化合物 1a~1d;改变胺基疏水性,合成表 2 中化合物 4a~4d;在筛选胺基丙酸为胺基最佳取代基的基础上,改变烷基不饱和度及双键构型,合成表 2 中化合物 5a~5c。Smarrito 等<sup>[20]</sup>通过合成以上麻味类似物,试图从麻味的生物学机制角度,探讨能够使 TRPA1 和 TRPV1 有效激活的功能性结构。

Galopin 等<sup>[30]</sup>也以羟基- $\alpha$ -山椒素为母核,通过改变烷基部分的碳链长短、不饱和度及双键构型合成了 12 种花椒酰胺类似物,见表 2 中化合物 2a~2d 及 3a~3f。随后对以上 12 种麻味类似物进行感官评价,结果只有化合物 2a~2d 存在麻味,说明它们的相似基团可能是麻味物质存在麻味所必需的结构。此外,苯基可看作是不饱和双键缠绕折叠而成,那么不饱和烷基部分能否被苯基取代,取代之后的是否具有麻味,针对这些问题,Galopin 等<sup>[30]</sup>合成了不同缠绕折叠方式的 7 种苯基结构(表 2-6a~6g),并尝试探讨多种类型胺基结构对麻味的影响,如表 2 中 7a。对 7 种改造苯基结构的类似物进行麻味的评价实验发现,只有化合物 6d 存在麻味,其余

表1 25种天然的花椒麻味物质

Table 1 Twenty-five natural pungent compounds from *Z. bungeanum*

化合物名称	结构	分子式	性状
麻味基础成分 $\alpha$ -山椒素		C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO	无色针状 (正己烷)
$\beta$ -山椒素		C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO	无色针状 (正己烷)
山椒素 II		C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO	无色油状
$\gamma$ -山椒素		C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> NO	无色针状 (正己烷)
$\delta$ -山椒素		C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> NO	无定形粉末
羟基 $\alpha$ -山椒素		C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub>	无色油状
羟基- $\beta$ -山椒素		C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub>	白色粉末
羟基- $\gamma$ -山椒素		C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	无色针状 (氯仿)
羟基- $\epsilon$ -山椒素		C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO	无色油状
不饱和度差异 2'-羟基-N-异丁基-2, 4-十四烷二烯酰胺		C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>2</sub>	白色粉末
2'-羟基-N-异丁基-2, 4, 8-十四烷三烯酰胺		C <sub>18</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>2</sub>	无色油状
(2E, 4E, 8Z, 11Z)-2'-羟基-N-异丁基-2, 4, 8, 11-十四烷四烯酰胺		C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>2</sub>	无色油状
(2E, 4E, 8Z, 11E)-2'-羟基-N-异丁基-2, 4, 8, 11-十四烷四烯酰胺		C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>2</sub>	无色油状
2'-羟基-N-异丁基-2, 4, 8, 10, 12-十四烷五烯酰胺		C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	白色粉末
$\gamma$ -脱氢山椒素		C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> NO	无色油状
碳链氧化 8-酮-N-异丁基-2, 4-十四烷二烯酰胺		C <sub>18</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>2</sub>	无色油状
12-酮-N-异丁基-2, 4, 8-十四烷三烯酰胺		C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>2</sub>	无色油状
(6RS, 11SR)-6, 11-二羟基-2'-羟基-N-异丁基-2, 7, 9-十二烷三烯酰胺		C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>4</sub>	无色糖浆状
(6RS, 11RS)-6, 11-二羟基-2'-羟基-N-异丁基-2, 7, 9-十二烷三烯酰胺		C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>4</sub>	无色糖浆状
(10RS, 11SR)-二羟基-2'-羟基-N-异丁基-2, 6, 8-十二烷三烯酰胺		C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub>	无色糖浆状
(10RS, 11RS)-二羟基-2'-羟基-N-异丁基-2, 6, 8-十二烷三烯酰胺		C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub>	无色糖浆状

续表 1

化合物名称	结构	分子式	性状
碳链 氧化 6-羟基-11-酮-2'-羟基-N-异丁基-2, 7, 9-十二烷三烯酰胺		C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub>	无色糖浆状
6-酮-11-羟基-2'-羟基-N-异丁基-2, 7, 9-十二烷三烯酰胺		C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub>	无色糖浆状
(2E, 7E, 9E)-6, 11-二酮-2'-羟基-N-异丁基-2, 7, 9-十二烷三烯酰胺		C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>	无色油状
(2E, 6E, 8E)-10-醛基-2'-羟基-N-异丁基-2, 6, 8-十烷三烯酰胺		C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	无色油状

表 2 有机合成的麻味类似物

Table 2 Pungent analogues from organic synthesis

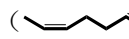
编号	化合物结构	麻味	编号	化合物结构	麻味
1a		—	4a		—
1b		—	4b		—
1c		—	4c		—
1d		—	4d		—
2a		有	5a		—
2b		有	5b		—
2c		有	5c		—
2d		有	6a		无
3a		无	6b		无
3b		无	6c		无
3c		无	6d		有
3d		无	6e		无
3e		无	7a		无
3f		无			

均无麻味。这说明苯基结构的存在并不干扰麻味的产生, 但麻味存在与否还与苯基所在位置和连接基团有很大关系。表 2 中 1a~1d、4a~5c 麻味未见文献中明确报道。

可见, 现有麻味类似物的有机合成, 是以羟基- $\alpha$ -山椒素为母核, 通过对母核酰胺键两端结构的部分改造, 主要从麻味生物学机制和麻味感官评价 2 个方面, 探讨结构变化对离子响应通道的响应差异以及对麻味存在与否的影响, 进而有效推断麻味存在的必需结构。

### 2 麻味物质的构效关系研究

Galopin 等<sup>[30]</sup>评价了 12 种花椒酰胺类似物的麻味, 以及烷基缠绕折叠成苯基结构的花椒麻味物质类似物 (包括表 2 中的化合物 2a~2d、3a~3f 和 6a~6g) 的麻味, 发现只有 5 种结构具有麻味, 见表 3。

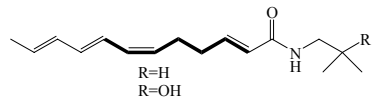
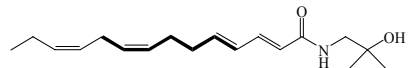
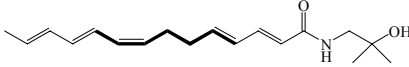
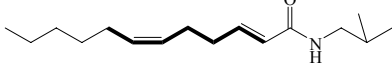
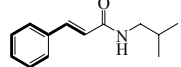
在此基础上, Galopin 提出不饱和脂肪酸链部分 (  ) 以及 N 端异丁基结构是化合物分子具有麻味所必需的结构, 是花椒具有麻味所需要的最小结构 (图 1)。最小结构: R=H, n=1, x=1; 可选结构: R=OH, n=2, x>2; 具明显麻味的结构: 最小结构+2 个可选特征。

### 3 麻味物质结构与麻感强度的关系研究

Galopin<sup>[30]</sup>的研究只是定性地分辨了有无麻味, Sugai 的研究则对麻味物质的感觉强度 (麻度)

进行了测定。2005 年, Sugai 等<sup>[23]</sup>对分离纯化的 6 种花椒麻味物质, 进行了感官评价, 得到了这 6 种物质的麻味 log P 值 (疏水性能指标)、平均阈值 (引起感觉所需要的感官刺激的最小值) 和斯科维尔指数 (Scoville Scale, 度量辣椒素量的一项指标), 结果见表 4。

表 3 具有麻味的麻味物质类似物

化合物结构	麻味
	有
	有
	有
	有
	有

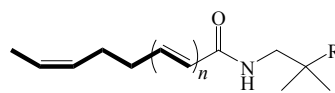


图 1 麻味必需结构

Fig. 1 Required structure of pungency

表 4 6 种花椒酰胺的阈值及味觉特性

Table 4 Threshold values and pungent properties of six sanshool compounds

麻味物质		log P	平均阈值 / ( $\times 10^{-5} \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	斯科维尔指数 / ( $\times 10^5 \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	麻刺特点
山椒素	$\alpha$	3.93	1.3	0.80	灼伤感、刺痛感、麻木感
	$\beta$	3.93	1.4	0.70	刺痛感、苦味
	$\gamma$	4.45	0.9	1.10	灼伤感、麻木感、清新感、苦味
	$\delta$	4.45	0.9	1.10	灼伤感、麻木感、清新感
羟基-山椒素	$\alpha$	2.73	3.8	0.26	刺痛感、麻木感
	$\beta$	2.73	7.8	0.13	麻木感、涩味、苦味

从平均阈值数据可以看出, 山椒素羟基化后麻感大为减弱 (2 种羟基-山椒素的平均阈值大约是 4 种山椒素的 4~8 倍), 碳链的长短、分子的构型构象及醇羟基的存在都有可能影响花椒麻味分子呈味的强度。对比 log P 数据, 又可以看出羟基-山椒素与山椒素平均阈值与麻刺特点的差异, 主要是疏水性能的不同引起。由此可见, 花椒麻味强度与其

麻味物质或类似物的疏水性呈正相关。但还有哪些因素会影响到分子麻味的产生, 影响的程度有多大, 麻味物质结构与其感觉强度之间是否存在可以量化的关系等问题还有待进一步的研究。

### 4 展望

在基础层面, 花椒麻味研究除需进一步明确其化学基础之外, 还需探索麻味分子结构与麻感强度

之间的构效关系; 在应用层面, 也亟需建立麻度测定的标准化方法和研制稳定的麻味参比样品。

#### 4.1 探索麻味分子结构与麻感强度之间的构效关系

此部分还有许多待解决的问题, 如哪些结构是构成麻味分子的必需结构, 在必需结构的基础上做何种修饰会影响到麻感强度的变化, 不同的修饰方式会使麻感强度产生怎么的变化规律。这些问题的解决可从“分子结构参数”入手, 将麻味分子结构数值化, 进而利用分子结构定量反映麻度。此类针对麻味分子结构和麻感强度之间构效关系的系统化研究, 不仅是建立麻度测量标准的必经之路, 更是进一步开展麻味分子设计、改性或合成, 开发花椒深加工产品, 推动花椒产业升级的关键。相信多种分子结构参数的提出及计算机智能挖掘技术的发展, 将为麻味分子结构与麻感强度的相关性模型建立提供强有力的技术支持。

#### 4.2 加强麻味评价新方法和标准化方法的建立

感官评价方法是对麻味感觉的直接测量, 可通过采用阈值测定(3-AFC法)、标度测量(线性标度与离散标度法)、差别检验(成对比较检验法)等多种感官分析技术方法进行麻味感觉强度测量研究, 比较不同方法的灵敏性、重复性、重现性与适用性, 建立不同麻味强度区段的适宜性测量方法及麻度的标准化表示。此外, 也可发挥电子舌等电子感官在快速定性和半定量的优势, 研究麻味物质浓度、传感器信号响应强度与人感觉麻度之间的规律, 开发麻度的电子感官间接测量, 建立麻度测定的新方法。

#### 4.3 强化麻味参比样品的制备

目前并没有市售的麻味参比样品, 这在很大程度上限制了花椒麻味物质的检测、麻感强度的评价及麻味物质结构特性的研究。花椒酰胺类物质稳定性差是造成这一空缺的关键, 那么除了传统的分离纯化方法, 还可以将新型分离纯化手段、不对称合成及重要目标分子的多级合成等合成方法, 应用到花椒麻味物质的制备中, 以获得稳定性高的麻味物质及其类似物。

总之, 在花椒麻味这一特色研究领域, 我国有望实现跨越式突破。本课题组和国内相关的课题组正在开展这方面的工作。

#### 参考文献

[1] 李建红, 张水华, 孔令会. 花椒研究进展 [J]. 中国调味品, 2009, 34(2): 28-35.

- [2] Gerhold K A, Bautista D M. Molecular and cellular mechanisms of trigeminal chemosensation [J]. *Ann N Y Acad Sci*, 2009, 1170: 184-189.
- [3] Szolscányi J, Jancsó-gábor A. Sensory effects of capsaicin congeners I. Relationship between chemical structure and pain-producing potency of pungent agents [J]. *Arzneimittel-Forschung*, 1975, 25(12): 1877-1881.
- [4] Walpole C S, Wrigglesworth R, Bevan S, et al. Analogues of capsaicin with agonist activity as novel analgesic agents; structure-activity studies. I. The Aromatic “A-Region” [J]. *J Med Chem*, 1993, 36(16): 2362-2372.
- [5] Walpole C S, Wrigglesworth R, Bevan S, et al. Analogues of capsaicin with agonist activity as novel analgesic agents; structure-activity studies. II. The amide bond “B-Region” [J]. *J Med Chem*, 1993, 36(16): 2373-2380.
- [6] Walpole C S, Wrigglesworth R, Bevan S, et al. Analogues of capsaicin with agonist activity as novel analgesic agents; structure-activity studies. III. The hydrophobic side-chain “C-Region” [J]. *J Med Chem*, 1993, 36(16): 2381-2389.
- [7] 陈能焜, 伍睿, 陈丽, 等. 大蒜研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2000, 12(2): 67-74.
- [8] 葛毅强, 倪元颖, 张振华, 等. 生姜、大蒜、洋葱 3 种传统香辛调味料的研究开发 [J]. 食品与发酵工业, 2003, 29(7): 59-64.
- [9] Corzo-martimaez M, Corzo N, Villamiel M. Biological properties of onions and garlic [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2007, 18(12): 609-625.
- [10] Bashbaum A I, Bautista D M, Scherrer G, et al. Cellular and molecular mechanisms of pain [J]. *Cell*, 2009, 139: 267-284.
- [11] Riera C E, Smarrito C M, Affolter M, et al. Compounds from Sichuan and Melegueta peppers activate, covalently and non-covalently, TRPA1 and TRPV1 channels [J]. *Br J Pharmacol*, 2009, 157(8): 1398-1409.
- [12] Bautista D M, Sigal Y M, Milstein A D, et al. Pungent agents from *Szechuan peppers* excite sensory neurons by inhibiting two-pore potassium channels [J]. *Nat Neurosci*, 2008, 11(7): 772-779.
- [13] 段世清, 龚茂初. 花椒成分的研究 [J]. 四川化工, 1996(4): 32-34.
- [14] Yasuda I, Takeya K, Itolawa H. Distribution of unsaturated aliphatic acid amides in Japanese *Zanthoxylum* species [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(6): 1295-1298.
- [15] Kashiwada Y, Ito C, Katagiri H, et al. Amides of the fruit of *Zanthoxylum* spp [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(6): 1125-1127.
- [16] Xiong Q B, Shi D, Yamamoto H, et al. Alkylamides from pericarps of *Zanthoxylum bungeanum* [J]. *Phytochemistry*,

- 1997, 46(6): 1123-1126.
- [17] 刘 雄. 花椒风味物质的提取与分离技术的研究 [D]. 重庆: 西南农业大学, 2003.
- [18] 张 坤. 花椒麻味物质的分离及组成分析 [D]. 重庆: 西南大学, 2008.
- [19] 付苗苗. 花椒中麻味物质的提取分离及纯化工艺的研究 [D]. 西安: 西北大学, 2010.
- [20] Smarrito C M, Riera C E, Munari C, *et al.* Synthesis and evaluation of new alkylamides derived from  $\alpha$ -hydroxysanshool, the pungent molecule in *Szechuan pepper* [J]. *Agric Food Chem*, 2009, 57: 1982-1989.
- [21] Koo J Y, Jang Y, Cho H, *et al.* Hydroxy- $\alpha$ -sanshool activates TRPV1 and TRPA1 in sensory neurons [J]. *Eur J Neurosci*, 2007, 26(5): 1139-1147.
- [22] Albin K C, Simons C T. Psychophysical evaluation of a sanshool derivative (alkylamide) and the elucidation of mechanisms subserving tingle [J]. *PLoS One*, 2010, 5(3): e9520.
- [23] Sugai E, Morimitsu Y, Iwasaki Y, *et al.* Pungent qualities of sanshool-related compounds evaluated by a sensory test and activation of rat TRPV1 [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2005, 69(10): 1951-1957.
- [24] Yasuda I, Takeya K, Itolawa H. Two new pungent principles isolated from the pericarps of *Zanthoxylum ailanthoides* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1981, 29(6): 1791-1793.
- [25] Mizutani K, Fukunaga Y, Tanaka O, *et al.* Amides from Huajiao, pericarps of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(7): 2362-2365.
- [26] Chen I S, Chen T L, Lin W Y, *et al.* Isobutylamides from the fruit of *Zanthoxylum integrifoliolum* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52: 357-360.
- [27] Hatano T, Inada K, Ogawa T, *et al.* Aliphatic acid amides of the fruits of *Zanthoxylum piperitum* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(18): 2599-604.
- [28] Wang S, Xie J C, Yang W, *et al.* Preparative separation and purification of alkylamides from *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. by high-speed counter-current chromatography [J]. *J Liq Chromatogr Related Technol*, 2011, 34(20): 2640-2652.
- [29] Huang S, Zhao L, Zhou X L, *et al.* New alkylamides from pericarps of *Zanthoxylum bungeanum* [J]. *Chin Chem Lett*, 2012, 23(11): 1247-1250.
- [30] Galopin C C, Furrer S M, Goeke A. Pungent and Tingling Compounds in Asian Cuisine [J]. *ACS Symp Ser*, 2004, 867: 139-152.