

•科普•

doi: 10.3866/PKU.DXHX201903025

www.dxhx.pku.edu.cn

麻——八大味之一

丁若邻¹, 李坤², 李静², 刘艳红^{2,*}, 吴迪^{2,3,4,*}¹ 四川大学华西口腔医学院, 成都 610064² 四川大学化学学院, 成都 610064³ 四川大学创新创业工作领导小组办公室, 成都 610064⁴ 四川大学教务处, 成都 610064

摘要: 进食花椒时的麻感是由花椒麻素刺激人体味觉引起的, α -羟基山椒素(sanshool)是花椒麻素中的主要组成物质之一。本文通过浅显易懂的语言描述了 α -羟基山椒素的基本性质、化学合成方法、生理功能以及麻味产生的机制。

关键词: 麻; 花椒; α -羟基山椒素; 性质; 功效

中图分类号: G64; O6

Spicy: One of the Eight-Flavors

DING Ruolin¹, LI Kun², LI Jing², LIU Yanhong^{2,*}, WU Di^{2,3,4,*}¹ West China School of Stomatology, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China.² College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China.³ Innovation & Entrepreneurship Office, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China.⁴ Department of Academic Affair, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China.

Abstract: The spicy taste is stimulated by sanshool when eating Sichuan pepper. α -Hydroxy sanshool is one of the main components of the sanshool derivatives. In this paper, in form of a short story, we introduced the basic properties, physiological functions and synthetic method of α -hydroxy sanshool and the mechanism of spicy taste which is stimulated by α -hydroxy sanshool.

Key Words: Spicy; Sichuan pepper; α -hydroxy sanshool; Properties; Physiological functions

傍晚时分是四川最热闹的时候,也是每家餐馆生意最红火的时候。漫步街头,空气中萦绕着各种美食诱人的香味,其中最吸引人的当属火锅店飘来的麻辣鲜香,让过往的食客们频频驻足观望。火锅店前总是排着长长的队伍,客人们嬉笑打闹,麻辣的香味早已让人们忘却了等待的无聊,在这里排队等候似乎也是极有趣味的事情。从橱窗外望去,店内随处可见吃得脸颊通红、喜笑颜开的食客,大家的表情都是喜悦而满足的,连咀嚼的频率都恰到好处。桌上红彤彤的、沸腾翻滚的火锅汤像极了四川人热情直爽的性格。

美味的火锅离不开香料的调味,传统的“八大味”佐料——大茴、小茴、花椒、良姜、肉桂、丁香、草果、豆蔻造就了川味火锅辛香鲜辣的口感(图1),也奠定了川菜作为四大菜系独特的风味。作为“八大味”中主要呈味剂之一的花椒(*Zanthoxylum bungeanum* Maxim),属于芸香科花椒属植物,

收稿: 2019-03-23; 录用: 2019-06-20; 网络发表: 2019-06-26

*通讯作者, Email: yanhongliu@scu.edu; wood@scu.edu.cn

基金资助: 四川省科技厅科普项目(2019JDKP0065); 四川大学双创专题研究项目(SCUCXCY1725); 四川大学教改项目(SCU 8160)

风味辛麻，在日常生活中既可以作为调味料，赋予食物独特的味道、增加进食者的食欲，又具有一定的保健功效，在《中药大辞典》中记载有：花椒具有温中散寒、除湿、止痛、杀虫等作用，可以用于治疗动物腹寒腹痛之症^[1]。



图1 花椒的调味作用

椒小妹一家都是地道的四川人，非常热爱火锅那股麻辣的味道，经常光顾火锅店。椒小妹已经满六岁了，到了正常的换牙年龄。她的第一颗乳牙，也就是下颔的乳中切牙松动时，椒小妹的妈妈就帮她把牙齿拔了下来，把椒小妹疼得眼泪都出来了。紧接着，第二颗乳中切牙也松动了，但椒小妹的妈妈怕弄疼她，不敢给她拔，就这么让它松着。今天，椒小妹一家又来到了火锅店，闻着锅里飘出的又麻又辣的香味，椒小妹一下子就兴奋起来了，举着筷子不停地夹菜。这次椒小妹夹到了一个千层肚，她看都没看一眼，朝它连吹了两口气就往嘴里送。不料这千层肚里裹了一颗花椒，而这花椒又偏偏歪打正着落入了松动的这颗牙齿和牙龈的洞缝里。椒小妹不知所措，赶紧向妈妈求救。妈妈见状，干脆将这颗本就已经松动的牙齿拔了下来。本以为椒小妹又会像之前一样疼得嚎啕大哭，结果她不仅没哭，还非常兴奋地看着妈妈手中的乳牙，惊奇地对妈妈说：“妈妈，妈妈！这次居然一点也不痛耶！”椒小妹的妈妈觉得非常神奇，却又想不出是为什么，回家查找许多资料后，才明白原来花椒还有麻醉止痛的作用。

1 花椒其物概述

花椒原产于中国，其枝、叶、芽和果都有浓郁的辛麻味。在我国，花椒大约有 45 种，13 个变种，主要分布在河南、山东、四川、重庆等地。花椒的化学成分较复杂，主要有生物碱、挥发油、脂肪酸、香豆素和山椒素等，其他成分还包括黄酮苷、甾醇和三萜类。但挥发油、生物碱、酰胺这三类主要物质作为花椒的重要生理活性成分，在一定程度上决定了花椒的属性、品质等^[2]。

1.1 挥发油

花椒的特殊香气主要来自于花椒中富含的挥发油，其含量是判断花椒等级的主要理化指标之一^[3]。从结构特征上，挥发油的主要成分有烯醇类、酮类、酯类、烃类和环氧类等类型的小分子物质^[4,5]。值得注意的是花椒挥发油的化学成分及含量往往会受到花椒品种、产地、气候等很多因素的影响。

1.2 生物碱

生物碱是指天然的含氮有机化合物(不含氨基酸、蛋白质、核苷等开链的简单脂肪胺)，大多具有复杂的环状结构和较好的生理活性^[4]。花椒属植物中普遍含有生物碱成分，按其母核结构特征，主要有喹啉衍生物类、异喹啉生物类、苯并菲啶衍生物类^[5]。不同产地的相同品种，其主要成分相同，含量略有差异，说明生物碱含量受气候条件、土壤水分和光照强度等影响而存在差异。

1.3 山椒素

山椒素为脂肪链酰胺生物碱,是花椒重要的活性成分之一,也是花椒呈麻味的主要成分^[4-7]。花椒属植物中的酰胺类结构大多为链状不饱和脂肪酰胺,以山椒素为代表,具有强烈的刺激性^[8]。理化性质方面,花椒酰胺类物质多为白色结晶体,易溶于氯仿,加热时溶于石油醚,难溶于甲醇和乙醇;结晶体在室温下放置数分钟后会发生异构化、水解和氧化^[6],变成黄色黏胶状。因此,花椒酰胺类物质常置于安瓿瓶中,并充氮气保护,低温下保存^[8]。

进食四川花椒之所以能令人产生愉快、兴奋、刺痛,以及舌头、嘴唇麻痹的感觉,主要是因为花椒中的山椒素所引起的。研究显示,花椒中的山椒素主要有六种结构(图2),其中, α -羟基山椒素的含量最高,是刺激口腔味觉、引起唾液分泌的主要活性物质。

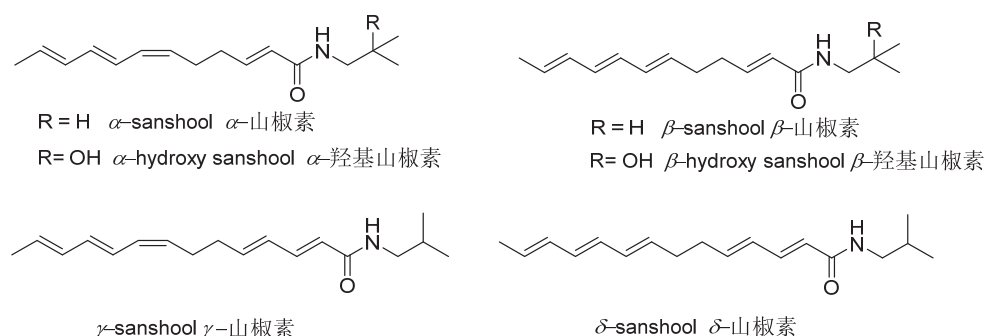


图2 花椒中山椒素的主要结构

2 α -羟基山椒素的作用

α -羟基山椒素不仅是花椒“麻味”的呈味剂,而且具有美容护肤、止痛麻醉等功效。

2.1 美容护肤

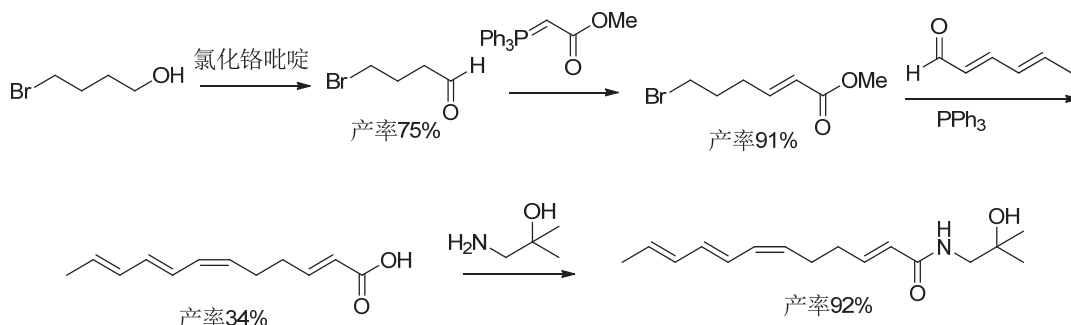
α -羟基山椒素能够消除皱纹,令皮肤紧致,具有美容护肤的功效。但由于花椒粗提物成分复杂,直接涂抹会引起皮肤瘙痒^[9]。因此,分离和纯化 α -羟基山椒素就显得尤为重要,有研究显示花椒粗提物中含有5个与 α -羟基山椒结构非常类似的化合物,分离难度大,导致 α -羟基山椒在实际应用中受到了很大的限制。

2.2 止痛麻醉

α -羟基山椒素具有麻醉止痛的作用,在口服或皮下注射后能够快速吸收,局部止痛。研究显示,将 α -羟基山椒素涂抹于关节处,可以缓解关节炎引起的腿部疼痛。目前已经有研究人员将其运用于麻醉药物开发中。香港大学的 Pateick H. Toy 博士^[6],采用化学方法,经过氧化、Wittig 反应等六步简单的化学反应,以总收率为21%合成了 α -羟基山椒素(图3)。该合成技术可以实现“克”级的规模化生产,并计划将来把合成的 α -羟基山椒素加入糖果中,令牙科病人,能吃“快乐糖果”,代替打麻醉针止痛。

3 花椒麻味的由来

α -羟基山椒素为叔醇的天然烷基酰胺,可以刺激人体分泌唾液,产生令人愉快的辛辣和刺痛的感觉。通过以 α -羟基山椒素作为母核,对烷基结构和胺基基团进行改造,如:烷基不饱和度、双键构型(顺式、反式双键)、碳链长短的变化、胺基类型、胺基疏水性(加羟基、羧基、酮基等亲水基团)等部分,探讨 α -羟基山椒素衍生物的结构与麻味之间的关系。研究显示,烷基碳链的长短、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^[10]。而山椒素家族的另一位成员 β -

图3 α -羟基山椒素的合成路线

羟基山椒素，虽然化学结构与 α -羟基山椒素类似，但由于它的碳链为全反式结构，导致该物质对人体味觉的刺激能力减弱，在麻味感觉刺激上低于 α -羟基山椒素。

在生理学方面，关于花椒麻味的产生机制主要有两种假设：(1) 烷基酰胺通过靶向瞬时受体电位(Transient receptor potential, TRP)通道的两个化学敏感性成员 TRPV1 和 TRPA1，刺激支配口腔的感觉神经元^[11]，促进唾液的分泌，使人体感觉到麻味。(2) 山椒素通过抑制双孔钾离子通道来实现对感觉神经的激活，从而产生辛麻的感觉^[12]。

在生活中，看到那一颗颗褐色的干花椒粒，大家会想到那阵阵烹饪出来的麻香吗？闻过母亲熬热麻油后，把花椒放进去，以锅铲用力压出的香气吗？这种独特的香气和麻感，让我们的味蕾开启，从而接受川菜的另一武器——辛烈的红辣椒，所产生火辣辣的烫感，这就是吃麻辣火锅时感觉爽口的原因。如今的我们绝对想不到，送一束红褐色的花椒，在古代原来是代表爱情的。最后用现代白话翻译的《诗经·陈风·东门之枌》来结束这个关于花椒的有趣故事。“东门之外有榆树，山丘上有橡树。子仲家的女儿，在树下婆娑起舞。挑个好日子，到南方的草原去吧，不要理会织麻的活儿了，赶快起舞吧。欢乐时光总是那么短暂，人人都应及时行乐。看你美丽得像一朵荆葵花，你还送了一束花椒给我呢。”

参 考 文 献

- [1] 张子龙, 张心琪. 中兽医学杂志, **2001**, No. 4, 12.
- [2] 王悦秋, 梁大伟. 山东化工, **2018**, 47 (20), 46.
- [3] 刘雄. 花椒风味物质的提取与分离技术的研究[M]. 重庆: 西南农业大学, 2003.
- [4] Tirillini, B.; Manunta, A.; Stoppini, A. M. *Planta Medica* **1991**, 57 (1), 90.
- [5] Wu, B.; Li, K.; Toy, P. H. *Synlett* **2012**, 23, 2564.
- [6] Yang, X. G. *J. Agric. Food Chem.* **2008**, 56 (5), 1689.
- [7] 周荣汉, 段金殿. 植物化学分类学. 北京: 中国中医药出版社, 2013.
- [8] 徐任生. 天然产物化学导论. 北京: 科学出版社, 2006.
- [9] 刘福权, 巫碧清, 赵志峰, 何强. 中国调味品, **2017**, 42 (8), 25.
- [10] 王素霞, 赵镭, 史波林, 支瑞聪, 周先礼. 中草药, **2013**, 23 (44), 3406.
- [11] 张灿奎, 郑庆安, 糜留西, 屠治本. 武汉植物学研究, **2000**, 18 (5), 441.
- [12] Bautista, D. M.; Sigal, Y. M.; Milstein, A. D.; Garrison, J. L.; Zorn, J. A.; Tsuruda, P. R.; Nicoll, R. A.; Julius, D. *Nat. Neurosci.* **2008**, 11 (7), 772.