

四川 5 个产区松茸挥发性成分比较研究

李 强^{1,4}, 张 利³, 李小林¹, 黄文丽², 陈 诚¹, 杨志荣⁴, 郑林用^{1,4*}¹四川省农业科学院土壤肥料研究所; ²四川省农业科学院生物技术核技术研究所, 成都 610064;³阿坝州林业科学技术研究所, 汶川 623000; ⁴四川大学生命科学学院, 成都 610065

摘要: 为了解四川各产区鲜松茸挥发性成分的异同, 采用顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)分析了松茸的挥发性成分, 在 5 个产地松茸子实体中分别确定出 30、25、18、16 和 28 个化合物, 共计 52 种。C₈ 类化合物及己醛、苯甲醛、壬醛、右旋萜二烯、肉桂酸甲酯是松茸的主要挥发性成分, 也是五个产区松茸子实体中的共有成分, 占检测到的挥发性成分含量的 70% 以上。不同产区松茸挥发性成分种类及含量具有显著差异, 各个产区松茸均含有独特的挥发性成分, 这导致了松茸香气呈现一定的地域性特征, 并且研究发现松茸挥发性成分可能与共生树种及环境具有一定相关性。研究结果可作为鉴定及区分各个产区松茸的化学辅助手段, 同时还可作为提升松茸品质提供参考。

关键词: 松茸; 挥发性成分; 顶空-固相微萃取; GC-MS; C₈ 化合物

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2015.08.010

Volatile Components of *Tricholoma matsutake* from Five Different Areas of SichuanLI Qiang^{1,4}, ZHANG Li³, LI Xiao-lin¹, HUANG Wen-li², CHEN Cheng¹, YANG Zhi-rong⁴, ZHENG Lin-yong^{1,4*}¹Soil and Fertilizer Research Institute, Sichuan Academy of Agricultural Sciences;²Institute of Biological & Nuclear Technology, Sichuan Academy of Agricultural Sciences, Chengdu 610066, China;³Sichuan Aba Forestry Science and Technology Research Institute, Wenchuan 623000, China;⁴College of Life Science, Sichuan University, Chengdu 610065, China

Abstract: In order to investigate the differences of volatile components in fruiting bodies of *Tricholoma matsutake* from different geographical areas, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) were used to detect the volatile components in *T. matsutake* fruiting bodies collected from five main producing areas in Sichuan. A total of 52 volatile components were identified in *T. matsutake* from five geographical origins. C₈ components like 1-octene, (E)-2-octenal, phenylacetaldehyde and other volatiles like hexanal, benzaldehyde, methyl cinnamate were detected in all samples and dominant in *T. matsutake* from different geographical origins. These volatile components account for more than 70% of detected volatiles. Moreover, the species and content of volatile components in *T. matsutake* from different geographical origins changed significantly. This lead to regional characteristics of *T. matsutake* from different geographical origins. The results also indicated that volatile composition can be affected by symbiotic tree or the environment. The result can be used as chemical indicators for the classification of *T. matsutake* from different geographical origins and provide some ideas to improve the quality of *T. matsutake*.

Key words: *Tricholoma matsutake*; volatile components; HS-SPME; GC-MS; C₈ components

松茸 [*Tricholoma matsutake* (S. Ito et Imai) Sing.] 是一种珍贵的食药菌, 分布于东北亚及北欧部分国家^[1]。营养价值丰富, 富含蛋白质、维生素等, 而且其子实体含多种生物活性物质与香味成

分^[2-4]。由于对环境要求苛刻, 至今尚不能完全实现人工栽培。

四川是中国重要的松茸产区, 四川松茸主要分布于横断山区, 由于长期的地理隔离及气候生境差异, 每个产区松茸品质及香味呈现一定程度的差异, 形成了独特的地域性特征^[5]。挥发性成分作为松茸的次生代谢产物, 它的种类及含量信息, 可以作为鉴定松茸的化学手段^[6,7]。目前, 对松茸挥发性成分, 学者已做了大量研究^[8]。CHO 等^[9,10]研究了松

收稿日期: 2015-01-19 接受日期: 2015-06-12

基金项目: 四川省科技支撑计划(2013NZ0029&2014FZ0004); 四川省财政创新能力提升工程青年项目(2014CXSF-030)

* 通讯作者 Tel: 86-28-84592187; E-mail: zly6559@126.com; kerrylee_tw@sina.com

茸不同生长阶段及烹饪前后松茸挥发性成分的变化,闰吉昌等^[11]也研究了松茸菌丝与子实体的挥发性成分差异,黄小菲等^[12]研究了西南部分地区松茸子实体挥发性成分的地区性差异,而且 Sawahata 等^[13]研究证明,松茸子实体内的挥发性成分 1-辛烯-3-醇及肉桂酸甲酯具有抵御弹尾目食菌类昆虫的能力。但目前尚未有人对四川野生松茸资源挥发性成分的地域性差异进行全面研究,导致各地对松茸的开发利用较为盲目,品质参差不齐,价格差异很大,影响了对松茸资源的合理有效利用。

本研究采用顶空固相微萃取结合 GC-MS 定性定量分析四川小金、雅江、九龙、康定、理县野生新鲜松茸的挥发性成分,并探讨产地生态环境对松茸香

气的影响,为提升松茸品质提供研究思路。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

野生新鲜松茸子实体分别采自四川省阿坝藏族羌族自治州小金县、理县,四川省甘孜藏族自治州雅江县、九龙县、康定县。经四川省农业科学院鉴定确为松口蘑(*Tricholoma matsutake*)每个县采集不同海拔(表 1),不同生长时期的松茸 250 g 作为一个样测定挥发性成分。标本保存于四川省农业科学院生物技术核技术研究所。二氯甲烷、无水乙醚、无水硫酸钠(均为分析纯)购自成都市蜀都化工试剂厂。

表 1 采样数据记录表

Table 1 Samples of *T. matsutake* for analysis

采集地 Collecting site	经度 Longitude (E)	纬度 Latitude (N)	海拔 Altitude (h/m)	植被类型 Vegetation
小金 Xiaojin	102°21'31"	30°58'48"	3294 ~ 3302	高山栎林 Alpine oak
雅江 Yajiang	101°11'37"	30°05'30"	3859 ~ 3995	高山栎林 Alpine oak
康定 Kangding	101°21'27"	29°40'25"	3649 ~ 3696	松栎混交林 Pine and oak
九龙 Jiulong	101°30'31"	29°06'00"	3240 ~ 3300	松树林 Pine
理县 Lixian	103°11'40"	31°25'19"	2249 ~ 3014	松栎混交林 Pine and oak

1.2 仪器与设备

Agilent 7890N/5975 气质联用(GC-MS)仪(美国 Agilent 公司);A11BS25 粉碎机(德国 IKA 公司);SPME 手动进样手柄、65 μm PDMS/DVB 萃取头(美国 Supelco 公司)。

1.3 挥发性成分萃取

取 50 g 野生松茸(磨碎混合)放置在 15 mL 样品瓶中,在 50 $^{\circ}\text{C}$ 条件下用 65 μm PDMS/DVB 萃取头顶空静态吸附 40 min,然后在气质联用仪的气相色谱进样口于 250 $^{\circ}\text{C}$ 解析 2 min,用于 GC-MS 检测。

1.4 气相色谱-质谱测定

1.4.1 色谱条件^[14]

色谱柱:DC-1MS 石英毛细柱(30 m \times 0.25 mm,0.25 μm);升温程序:80 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min,以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$,再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 15 min;载气(He)流速 1.46 mL/min;压力 100.0 kPa;分流比 20:1。

1.4.2 质谱条件^[14]

电子轰击(EI)离子源;电子能量 70 eV;传输线

温度 275 $^{\circ}\text{C}$;离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$;母离子 m/z 285;激活电压 1.5 V;质量扫描范围 m/z 33 ~ 550。

1.5 挥发性成分定性定量分析

根据 GC-MS 分析结果对野松茸子实体挥发性化合物进行鉴定,把分离化合物的质谱数据经计算机检索与 MAINLIB、NISTDEMO、WILLEY 3 个标准谱库相匹配。挥发性化合物定量采用峰面积归一法(挥发性化合物的峰面积占总的挥发性风味物质的峰面积的百分比表示)。

2 结果与分析

2.1 四川松茸主要挥发性成分分析

采用顶空固相微萃取提取小金、雅江、康定、九龙、理县 5 个产区新鲜野生松茸子实体样品中的挥发性物质,并利用 GC-MS 技术分析其化学成分,经质谱扫描后得各个色谱峰的质谱图,对质谱图进行计算机检索,并结合相关文献进行人工解析,在 5 个产地松茸子实体中分别确定出 30、25、18、16 和 28 个化合物,共计 52 种,按峰面积归一化法求得各成分的峰面积相对含量,结果见表 2。

表 2 四川五个产区松茸挥发性成分

Table 2 Volatile components identified in *T. matsutake* from 5 different geographical origins by GC-MS

编号 No.	化合物名称 Volatile components	化学式 Chemical Formula	保留时间 Retention time	含量 Relative amount (%)				
				小金 Xiaojin	雅江 Yajiang	康定 Kangding	九龙 Jiulong	理县 Lixian
1	1-Octene	C ₈ H ₁₆	5.158	0.05	0.22	nd	nd	0.04
2	3-Methyl-1-heptene	C ₈ H ₁₆	5.175	nd	nd	nd	1.04	nd
3	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	5.37	1.24	3.75	0.14	1.33	0.33
4	1,3-Octadiene	C ₈ H ₁₄	6.125	nd	0.07	nd	nd	nd
5	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	6.331	0.39	nd	nd	nd	nd
6	3-Furaldehyde	C ₅ H ₄ O ₂	6.388	nd	nd	nd	nd	0.18
7	phenylethylene	C ₈ H ₈	7.928	nd	nd	0.01	nd	0.09
8	1,3,5,7-cyclooctatetraene	C ₈ H ₈	8.065	0.2	nd	nd	nd	nd
9	Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	10.199	1.37	2.35	1.37	6.24	1.39
10	beta-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	10.537	nd	nd	0.02	nd	nd
11	3-carene	C ₁₀ H ₁₆	10.577	nd	nd	0.2	nd	nd
12	Sabenene	C ₁₀ H ₁₆	10.583	0.18	nd	nd	nd	0.09
13	L-Camphene	C ₁₀ H ₁₆	10.606	nd	nd	nd	0.38	nd
14	b-Terpinen	C ₁₀ H ₁₆	10.623	nd	nd	nd	0.13	nd
15	3-Octanone	C ₈ H ₁₆ O	11.086	12.41	16.48	12.77	8.63	6.23
16	2-Pentylfuran	C ₉ H ₁₄ O	11.206	2.54	2.39	nd	nd	0.55
17	octanal	C ₈ H ₁₆ O	11.584	3.52	4.62	nd	nd	6.36
18	1-Octen-3-ol	C ₈ H ₁₆ O	11.635	12.11	15.48	23.36	10.55	17.48
19	Cajeputene	C ₁₀ H ₁₆	12.322	nd	nd	6.98	nd	3.02
20	d-Sylvestrene	C ₁₀ H ₁₆	12.345	nd	nd	3.67	nd	nd
21	d-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	12.356	4.42	nd	6.99	6.98	4.26
22	3-Ethyl-2-methyl-1,3-hexadien	C ₉ H ₁₆	12.465	6.38	6.72	nd	nd	nd
23	5-ethylcyclopentene-1-carbaldehyde	C ₈ H ₁₂ O	12.477	nd	nd	nd	nd	7.25
24	Phenylacetaldehyde	C ₈ H ₈ O	12.854	14.65	12.89	13.48	7.99	14.13
25	(E)-2-Octenal	C ₈ H ₁₄ O	13.329	14.34	15.9	12.18	18.85	9.15
26	Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	14.679	0.96	nd	nd	nd	2.53
27	3,7-Dimethyl-1,3,6-octatriene	C ₁₀ H ₁₆	14.685	nd	nd	nd	nd	0.68
28	1-Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	14.742	1.51	1.35	1.34	1.31	1.17
29	Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	15.103	0.77	nd	nd	nd	nd
30	2-Phenylpropenal	C ₉ H ₈ O	16.345	0.86	nd	nd	nd	nd
31	(E)-2-Nonenal	C ₉ H ₁₆ O	16.604	0.6	nd	nd	nd	nd
32	1-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	16.82	nd	nd	nd	0.08	0.83
33	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	17.077	nd	0.54	nd	nd	nd
34	Azulene	C ₁₀ H ₈	17.083	0.38	nd	nd	nd	nd
35	1,2-Benzofulvene	C ₁₀ H ₈	17.083	nd	nd	0.15	nd	nd
36	Cyclooctane	C ₈ H ₁₆	17.277	nd	0.51	nd	nd	1.34
37	2-Decanone	C ₁₀ H ₂₀ O	17.386	0.59	0.62	nd	nd	nd

38	(E)-2-Decen-1-ol	C ₁₀ H ₂₀ O	17.741	nd	1.09	nd	nd	nd
39	Caprinaldehyde	C ₁₀ H ₂₀ O	17.746	0.62	nd	nd	nd	nd
40	(E,E)-2,4-Nonadienal	C ₉ H ₁₄ O	17.998	1.64	2.12	nd	nd	1.13
41	2,4-nonadienal	C ₉ H ₁₄ O	18.01	0.11	nd	nd	nd	nd
42	2-Dodecenal	C ₁₂ H ₂₂ O	19.337	nd	0.65	nd	nd	nd
43	6-Undecanone	C ₁₁ H ₂₂ O	19.606	nd	0.26	nd	nd	nd
44	2-Undecanone	C ₁₁ H ₂₂ O	20.218	0.85	1.63	nd	nd	0.2
45	(E,E)-2,4-decadienal	C ₁₀ H ₁₆ O	20.848	1.83	1.86	nd	nd	0.28
46	a-Cubebene	C ₁₅ H ₂₄	21.74	0.1	0.07	0.11	0.22	0.09
47	Methyl cinnamate	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	22.65	8.73	1.68	3.46	12.61	12.07
48	Methyl trans-cinnamate	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	22.69	nd	1.36	nd	nd	nd
49	4-(Methoxycarbonyl)styrene	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	22.828	nd	nd	nd	3.62	nd
50	(Z)-Ethyl cinnamate	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	24.721	0.11	nd	nd	nd	0.45
51	b-Chamigrene	C ₁₅ H ₂₄	25.059	nd	nd	0.03	nd	0.01
52	d-Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	26.232	0.06	0.03	0.14	0.16	0.02

nd:未检测到。

nd: not detected.

由表 2 可知, C₈ 类化合物 3-Octanone(3-辛酮)、1-Octen-3-ol(1-辛烯-3-醇)、(E)-2-Octenal(反-2-辛烯醛)、Phenylacetaldehyde(苯乙醛)及其它脂肪族化合物 Hexanal(己醛)、Benzaldehyde(苯甲醛)、1-Nonanal(壬醛)、d-Limonene(右旋萜二烯)、Methyl cinnamate(肉桂酸甲酯)是松茸的主要挥发性成分,也是五个产区松茸子实体中的共有成分,占有检测出的挥发性成分含量的 70% 以上,它们共同形成了松茸独特的香味。据报道,这些 C₈ 类化合物是在亚油酸及亚麻酸酶促代谢过程中产生的,在食用菌生长发育过程中发挥着重要作用^[14]。1-Octen-3-ol(1-辛烯-3-醇)及 Methyl cinnamate(肉桂酸甲酯)是四川松茸的主要挥发性成分,同样也存在于日本及中国东北松茸子实体中^[14,16],它具有保护松茸子实体抵御弹尾目食菌类昆虫的能力^[13],已经被广泛应用于制药领域,同时作为蚊虫引诱剂被应用于灭蚊产品中。d-Limonene(右旋萜二烯)由于其药理活性,可以作为膳食化疗剂,治疗实体瘤及神经胶质瘤。可见,松茸子实体中的挥发性物质除了在松茸代谢及自我保护过程中发挥重要作用外,还具有良好的医药及工业应用前景。同时这些挥发性化合物的形成机制及在松茸代谢中发挥的生理生化作用有待进一步研究。

研究报道,野松茸干品主要的风味成分可能是酯类物质、含氮杂环化合物和酸类物质^[8],但本实验检测到的新鲜松茸的挥发性成分含氮杂环化合物

较少,这可能是由于松茸地理来源不同,导致挥发性成分出现一定的差异,也可能是前期样品不同的处理造成结果上的偏差。而松茸干品与新鲜松茸的主要挥发性成分均为 1-Octen-3-ol(1-辛烯-3-醇)及 Methyl cinnamate(肉桂酸甲酯),显示这两种化合物是形成松茸独特风味的重要物质。不同的是,松茸干品中 Methyl cinnamate(肉桂酸甲酯)的相对含量几乎是新鲜松茸的 4 倍,造成这种差异可能是样品的干燥处理造成的。

2.2 不同产区松茸挥发性成分差异

从表 2 可以看出,不同产区松茸均含有特有的挥发性成分,如小金松茸含有 Furfural(糠醛)、Caprinaldehyde(癸醛)、(E)-2-Nonenal((E)-壬烯醛)等独特成分,其中 Furfural(糠醛)具有苦杏仁味,而(E)-2-Nonenal[(E)-壬烯醛]具有芳香味,它们的存在使小金松茸相较于其它地区的松茸呈现不一样的气味。(E)-2-Decen-1-ol(反式-2-癸烯醇)与 Methyl trans-cinnamate(反式-肉桂酸甲酯)只在雅江松茸中被检测到,相较于其它地区松茸仅存在 Methyl cinnamate(肉桂酸甲酯),雅江松茸同时存在 Methyl trans-cinnamate(反式-肉桂酸甲酯)与 Methyl cinnamate(肉桂酸甲酯),证明雅江松茸具有与其它地方松茸不同的代谢特点与代谢产物。beta-Pinene(β-蒎烯)与 3-carene(3-萜烯)是康定松茸特有的挥发性成分,具有浓烈的松节油与松木香,这可能与康定松茸的生长环境有关,康定松茸生长在以松树为

优势树种的高山上,并且与松树根部共生,松茸生长发育的过程中会不断与共生植物根部进行物质交换,这种代谢活动不可避免地会影响松茸的代谢产物,这与其他样地以高山栎为共生树种不同,可能是导致康定松茸呈现松木香味的直接原因。九龙松茸也含有 L-Camphene, 4-(Methoxycarbonyl)styrene(4-乙炔基苯基甲酯)等独特成分,而理县松茸含有 3-Furaldehyde(3-糠醛)、3,7-Dimethyl-1,3,6-octatriene(罗勒烯)等独特挥发性成分,3,7-Dimethyl-1,3,6-octatriene(罗勒烯)呈现青草香味,这可能也与理县松茸独特的生长环境有关,理县松茸发生地,腐殖质层较薄,而周围草本植物较多,而其它地区松茸发生地腐殖层较厚,几乎没有草本植物生长。这些独特的挥发性成分可以作为鉴定及区分各个产区松茸的化学辅助手段。雅江与小金松茸共同含有一些具有玫瑰及果香的挥发性成分如 2-Pentylfuran(2-正戊基呋喃)、octanal(正辛醛)、(E,E)-2,4-Nonadienal[(E,E)-2,4-壬二烯醛],而康定与理县的松茸也共同含有一些具有柠檬味的挥发性成分,如 Cajeputene(双戊烯)等,这证明不同产区挥发性成分种类存在一定差异的同时,也具有一定的一致性。同时各挥发性成分的含量也出现出较大的差异,例如作为松茸主要挥发性成分的 1-Octen-3-ol(1-辛烯-3-醇)及 Phenylacetaldehyde(苯乙醛),在九龙松茸中的含量相对较少,而 Methyl cinnamate(肉桂酸甲酯)与 (E)-2-Octenal(反-2-辛烯醛)相较于其它地区的松茸在九龙松茸中的含量则较高。综合来看,九龙松茸与其他地方的松茸差异较大,究其原因,可能是九龙松茸的生长环境较为独特,除了海拔、地理环境的差异外,九龙松茸的共生树种与其他四个产区高山栎为主不同,其共生树种主要是落叶松,这可能会对其产区的松茸挥发性成分产生一定程度的影响。但需进一步探究具体是那种或那些环境因子会对松茸的挥发性成分产生较大影响。

3 结论

采用顶空固相微萃取提取来自四川五个松茸主产区小金、雅江、康定、九龙、理县鲜松茸子实体样品中的挥发性成分,并利用 GC-MS 技术和峰面积归一法对其进行分析,在 5 个产地松茸子实体中分别确定出 30、25、18、16 和 28 个化合物,共计 52 种,主要包括醇、醛、酸、酯、烯炔、烷炔、酚、酰胺、腈、磷脂等 10 类化合物。C8 类化合物 3-Octanone(3-辛酮)、1-

Octen-3-ol(1-辛烯-3-醇)、(E)-2-Octenal(反-2-辛烯醛)、Phenylacetaldehyde(苯乙醛)及其它脂肪族化合物 Hexanal(己醛)、Benzaldehyde(苯甲醛)、1-Nonanal(壬醛)、d-Limonene(右旋萜二烯)、Methyl cinnamate(肉桂酸甲酯)是松茸的主要挥发性成分,也是五个产区松茸子实体中的共有成分,占有检测出的挥发性成分含量的 70% 以上,它们共同形成了松茸独特的香味。这些挥发性物质除了在松茸代谢及自我保护过程中发挥重要作用外,还具有良好的医药及工业应用前景。

不同产区的挥发性成分的种类及含量不尽相同,各个产区松茸均含有一些独特的挥发性成分,这导致各地松茸香味呈现一定地域性差异,这些独特的挥发性成分可以作为鉴定及区分各个产区松茸的化学辅助手段。同时,研究还证明松茸的挥发性成分可能受共生植物及周围环境的影响。未来需进一步揭示这些挥发性化合物的形成机制及在松茸代谢中发挥的生理生化作用,并探讨环境及周围植被对松茸香味的影响,从而提高并改善松茸品质提供参考。

参考文献

- 1 Van Gevelt T. The role of state institutions in non-timber forest product commercialisation: a case study of *Tricholoma matsutake* in South Korea. *Int Forest Rev*, 2014, 16: 1-13.
- 2 Chen XQ, Wang QQ, Li JM. Comparison of simultaneous distillation and extraction, static headspace and headspace-solid phase microextraction coupled with GC/MS to measure the flavour components of *Tricholoma matsutake*. *Asian J Chem*, 2013, 25: 6059-6063.
- 3 Hou YL, Ding X, Hou WR. Anti-microorganism, anti-tumor, and immune activities of a novel polysaccharide isolated from *Tricholoma matsutake*. *Pharmacogn Mag*, 2013, 9: 244-249.
- 4 Yin XL, You QH, Jiang ZH. Immunomodulatory activities of different solvent extracts from *Tricholoma matsutake* (S. Ito et S. Imai) Singer (Higher Basidiomycetes) on normal mice. *Int J Med Mushrooms*, 2012, 14: 549-556.
- 5 Li Q(李强), Li XL(李小林), Huang WL(黄文丽), et al. The nutrition and quality of *Tricholoma matsutake* in seven different areas of Sichuan. *Food Ferment Ind*(食品与发酵工业), 2014, 40: 97-100.
- 6 Ouzouni PK, Koller WD, Badeka AV, et al. Volatile compounds from the fruiting bodies of three *Hygrophorus* mushroom species from Northern Greece. *Int J Food Sci Tech*, 2009, 44: 854-859.

- 7 Omarini A, Henning C, Ringuélet J, *et al.* Volatile composition and nutritional quality of the edible mushroom *Polyporus tenuiculus* grown on different agro-industrial waste. *Int J Food Sci Tech*, 2010, 45:1603-1609.
- 8 Gu Z(谷镇), Yang Y(杨焱), Feng T(冯涛), *et al.* Analysis of Volatile Compounds in Dried *Tricholoma matsutake* Sing. By Headspace Solid Microextraction combined with GC-MS. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2012, 24:1063-1066.
- 9 Cho IH, Cho IHK, Kim YS. Difference in the volatile composition of pine-mushrooms (*Tricholoma matsutake* Sing.) according to their grades. *Food Chem*, 2006, 54:4820-4825.
- 10 Cho IH, Kim SY, Cho IHK, *et al.* Characterization of aromatic compounds in raw and cooked pine-mushrooms (*Tricholoma matsutake* Sing.). *J Agric Food Chem*, 2006, 54:6332-6335.
- 11 Yan JC(闰吉昌), Zeng XL(曾宪录), Zhang H(张宏), *et al.* Determination of fragrance components in the hymenium and mycelium of *Tricholoma matsutake* with gas chromatography/mass spectrometry. *Chin J Anal Chem* (分析化学), 1994, 22:1714-1218.
- 12 Huang XF(黄小菲), Luo Q(罗强), Ding X(丁祥), *et al.* Analysis of volatile compounds in pine-mushrooms from different areas in southwest China. *Food Sci* (食品科学), 2011, 32:171-175.
- 13 Sawahata T, Shimano S, Suzuki M. *Tricholoma matsutake* 1-Ocen-3-ol and methyl cinnamate repel mycophagous *Proisotoma minuta* (Collembola: Insecta). *Mycorrhiza*, 2008, 18:111-114.
- 14 Liao LJ(廖丽娟), Jin GZ(金光洙). GC-MS analysis of volatile compounds in fruit bodies of *Tricholoma matsutake* Sing. *Food Sci* (食品科学), 2010, 31:216-218.
- 15 Fischer KH, Grosch W. Volatile compounds of importance in the aroma of mushrooms (*Psalliota bispora*). *Lwt-food Sci Technol*, 1987, 20:233-236.
- 16 Cho IH, Namgung HJ, Cho IHK, *et al.* Volatiles and key odorants in the pileus and stipe of pine-mushroom (*Tricholoma matsutake* Sing.). *Food Chem*, 2008, 106:71-76.

(上接第 1367 页)

- 5 Cao GR(曹光荣), Li SJ(李绍居), Duan DX(段得贤), *et al.* The isolation and identification of toxic components from *Oxytropis ochrocephala*. *J Northwest Sci-Tech Univ Agric Forest* (西北农业大学学报), 1989, 17:1-7.
- 6 Meng XZ(孟协中), Hu XQ(胡向群), Zhang RM(张如明), *et al.* The isolation and identification of toxic alkaloids from Yellowflower Crazyweed (*Oxytropis ochrocephala*). *Chin Tradit Herb Drug* (中草药), 1994, 25:61-64.
- 7 Wang LS, You YJ, Wang SQ, *et al.* Synthesis, characterization and *in vitro* anti-tumor activities of matrine derivatives. *Bioorg Med Chem Lett*, 2012, 22:4100-4102.
- 8 Gao LM, Han YX, Wang YP, *et al.* Design and synthesis of oxymatrine analogues overcoming drug resistance in hepatitis B virus through targeting host heat stress cognate 70. *J Med Chem*, 2011, 54:869-876.
- 9 Wang L, Wu XD, He J, *et al.* A new quinolizidine alkaloid from *Sophora flavescens*. *Chem Nat Comp*, 2014, 50:876-879.
- 10 Galasso V, Asaro F, Berti F, *et al.* On the molecular and electronic structure of matrine-type alkaloids. *Chem Physics*, 2006, 330:457-468.
- 11 Xiao P, Li JS, Saito K, *et al.* (—)-14 β -hydroxymatrine, a new lupine alkaloid from the roots of *sophora tonkinensis*. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44:1951-1953.
- 12 Ling JY, Zhang GY, Cui ZJ, *et al.* Supercritical fluid extraction of quinolizidine alkaloids from *Sophora flavescens* Ait. And purification by high-speed counter-current chromatography. *J Chromatogr A*, 2007, 1145:123-127.
- 13 Przybyl AK, Kubicki, M. Simple and highly efficient preparation and characterization of (-)-lupanine and (+)-sparteine. *Tetrahedron*, 2011, 67:7787-7793.
- 14 Zhao PY, Liu ZY, Wang JJ, *et al.* Isolation and NMR study on swainsonine from locoweed, *Astragalus Strictus*. *Agric Sci China*, 2009, 8:115-120.
- 15 Negrete R, Cassels BK, Eckhardt G. (+)-9 α -hydroxymatrine from *Sophora macrocarpa*. *Phytochemistry*, 1983, 22:2069-2072.
- 16 Xiao P, Kubo H, Komiya H, *et al.* Lupin alkaloids from seeds of *Sophora Viciifolia*. *Phytochemistry*, 1999, 50:189-193.
- 17 Sott DW, Black LL, Vallejo MO, *et al.* Increased sensitivity of Apolipoprotein E knockout mice swainsonine dependent immunomodulation. *Immunobiology*, 2014, 219:497-502.
- 18 Goss PE, Reid CL, Bailey D, *et al.* Phase IB clinical trial of the oligosaccharide processing inhibitor swainsonine in patients with advanced malignancies. *Clin Cancer Res*, 1997, 3:1077-1086.