

文章编号:1001-6880(2015)Suppl-0032-07

3 种块菌香气成分的 GC-MS 分析

吴素蕊,游金坤,张 鑫,高观世*

中华全国供销合作总社昆明食用菌研究所,昆明 650221

摘要:本文采用同时蒸馏萃取法对印度块菌(*Tuber indicum* Cooke & Massee)、白块菌(*Tuber* sp.)、拟凹陷块菌(*Tuber pseudoexcavatum* Y. Wang)的香气成分分别进行提取,使用气相色谱-质谱联用(GC-MS)法结合计算机检索进行香气成分分析和鉴定,应用峰面积归一法确定各成分的相对含量。结果表明,在印度块菌、白块菌、拟凹陷块菌的香气成分提取物中分别分离出了101个、71个、49个峰;分别鉴定出91种、58种、36种化合物;分别占其总组分的81.09%、81.28%、63.92%。综合比较分析,印度块菌香气成分最为丰富,且比较均衡,白块菌次之,拟凹陷块菌种类较少。但白块菌中丰富的烯醇类香气成分和拟凹陷块菌中较高的辛烯醇含量都使其具有很高的应用价值。

关键词:块菌;香气成分;气相色谱-质谱法;同时蒸馏萃取

中图分类号:S-3

文献标识码:A

DOI:10.16333/j.1001-6880.2015.S.010

Analysis of Aromatic Compound in Three Kinds of Truffles by GC-MS

WU Su-rui, YOU Jin-kun, ZHANG Xin, GAO Shi-guan*

Kunming Edible Fungi Institute of All China Federation of Supply and Marketing Cooperatives, Kunming 650221, China

Abstract: Simultaneous distillation extraction method(SDE) was used to extract the aroma components from *Tuber indicum* Cooke & Massee, *Tuber* sp. and *Tuber pseudoexcavatum* Y. Wang. By means of the GC-MS and computer researching the component of them was analysed and identified. The relative content of each component was determined by area normalization method. This study demonstrates that among the three truffles the aroma components peaks was extracted at the number of 101, 71, 49 and identified 100, 63, 41 compounds respectively. Comprehensively comparative analysis shows that *Tuber indicum* Cooke & Massee aroma components are most abundant and relatively balanced, followed by *Tuber* sp., and *Tuber pseudoexcavatum* Y. Wang's. But the abundant Alcohol-based aroma components in *Tuber* sp. and the rich Octenol in *Tuber pseudoexcavatum* Y. Wang make them being of great value.

Key words: *Tuber huidongense*; aromatic compound; gas chromatography-mass spectrometry; simultaneous distillation extraction method

块菌(*Tuber huidongense*)又称松露、猪拱菌等,是指一类地下生菌物,其子实体在土壤中生长,除个别种类在成熟时半露出土表外,大部分种类自始至终埋生于地下。块菌在真菌分类学上属于子囊菌亚门(*Aseomyotina*),块菌目(*Tuberaceas*),块菌科(*Tuberaceae*),块菌属(*Tuber*)^[1,2]。块菌子囊果呈不规则的球形、半球形或块状,其表皮上有棕色的疣突,成熟的块菌切面呈褐色,具有白色的大理石纹样,带有干果香。

块菌是一种名贵的药食两用真菌,具有极高的

营养价值、经济价值。块菌的主要活性成分有 α -雄烷醇、神经酰胺、块菌多糖等,其中 α -雄烷醇是一种类固醇化合物,具有调节女性月经周期、引起女性兴奋的功能^[3];神经酰胺具有保湿、诱导细胞凋亡、抗肿瘤、免疫调节等功能^[4,5];块菌多糖具有抗肿瘤、参与免疫调节等功能^[6]。目前,国内对块菌香气成分的研究报道较少。本研究对产自云南省的印度块菌(*Tuber indicum* Cooke & Massee)、白块菌(*Tuber* sp.)、拟凹陷块菌(*Tuber pseudoexcavatum* Y. Wang)3种块菌的香气成分进行了分析,以期为块菌的开发利用提供部分实验数据支撑。

1 材料与方法

收稿日期:2015-04-16 接受日期:2015-06-03

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAD36B02);云南省科技厅社会发展科技计划(2011CF015)

*通讯作者 Tel:86-013085381587;E-mail:gsgao168@163.com

1.1 材料与试剂

块菌样品产自云南省楚雄市,由中华全国供销合作总社昆明食用菌研究所鉴定,真空包装冷藏待用。

无水乙醚(分析纯)国药集团化学试剂北京有限公司;无水硫酸钠(分析纯)国药集团化学试剂北京有限公司。

1.2 仪器与设备

同时蒸馏-萃取装置 自制;HP6890GC-5973MS气相色谱-质谱联用仪 美国 Agilent Technologies 公司;SY-2000 旋转蒸发仪 上海亚荣生化仪器厂。

1.3 试验方法

1.3.1 块菌香气成分的提取方法

本研究采用同时蒸馏萃取法^[7]对3种块菌的香气成分进行提取。

将块菌鲜品经打浆机打碎,准确称取20 g至500 mL圆底烧瓶中,加入300 mL蒸馏水,接同时蒸馏萃取装置的样品端,用电热套加热至沸腾,同时蒸馏另一端接100 mL圆底烧瓶,装入50 mL重蒸乙醚,于40 ℃条件下恒温提取3 h后,向萃取溶剂中加入无水硫酸钠适量,置于冰箱内干燥过夜后,应用旋转蒸发仪浓缩至1 mL左右,密封冷藏,待测。

1.3.2 色谱条件

色谱柱:HP-5MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm);升温程序:色谱柱初始温度40 ℃,以3 ℃/min程序升温至80 ℃,再以5 ℃/min程序升温至260 ℃,保持40 min;进样口温度250 ℃;柱流量为1.0 mL/min;柱前压100 kPa;分流比10:1;进样量1.0 μL;载气为高纯氦气。

1.3.3 质谱条件

电子轰击离子源;电子能量70 eV;传输线温度250 ℃;离子源温度230 ℃;四极杆温度150 ℃;质量扫描范围m/z 35~400。

采用wiley7n.l标准谱库检索定性。

表1 印度块菌、白块菌、拟凹陷块菌同时蒸馏提取物香气组分及其相对含量

Table 1 Volatile compounds and their relative contents in SDE-derived extracts from *T. indicum*, *Tuber* sp. and *T. pseudoexcavatum*

序号 No.	化合物 Compound		t _R (min)	分子式 Formula	分子量 M/W	印度块菌 <i>T. indicum</i>		白块菌 <i>Tuber</i> sp.		拟凹陷块菌 <i>T. pseudoexcavatum</i>	
	中文名 Chinese name	英文名 English name				含量 Content(%)	匹配度 Match	含量 Content(%)	匹配度 Match	含量 Content(%)	匹配度 Match
	1 辛烷	Octane	4.809	C ₈ H ₁₈	114.23	-	-	-	-	0.64	94
2 己醛	Caproaldehyde		4.980	C ₆ H ₁₂ O	100.16	-	-	0.26	90	-	-

2 结果与讨论

2.1 试验结果

印度块菌、白块菌、拟凹陷块菌提取物的总离子流图分别见图1~3。采用wiley7n.l标准谱库检索(匹配度均在90%以上),组分相对含量按峰面积归一法计算得出,其分析结果见表1。

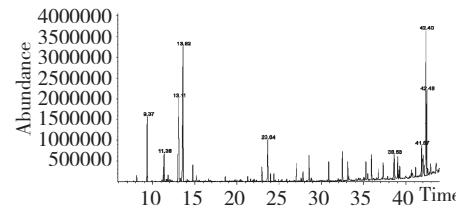


图1 印度块菌同时蒸馏提取物的气相色谱-质谱总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of aroma compounds extracted by SDE from *T. indicum*

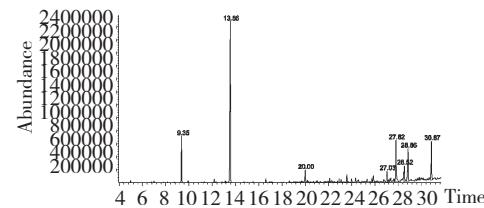


图2 白块菌气同时蒸馏提取物的气相色谱-质谱总离子流图

Fig. 2 Total ion current chromatogram of aroma compounds extracted by SDE from *Tuber* sp.

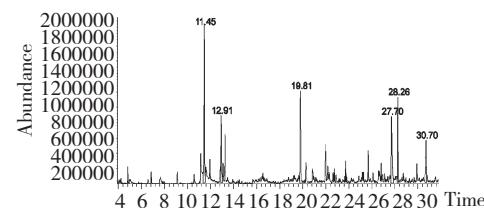


图3 拟凹陷块菌同时蒸馏提取物的气相色谱-质谱总离子流图

Fig. 3 Total ion current chromatogram of aroma compounds extracted by SDE from *T. pseudoexcavatum*

3	1,3-环戊二酮	1,3-Cyclopentanedione	5.017	C ₅ H ₆ O ₂	98.04	-	-	-	-	0.69	83
4	2,3-二氢-4-吡喃酮	2,3-2H-4-Pyrone	6.839	C ₅ H ₆ O ₂	98.04	-	-	-	-	0.96	72
5	2-庚酮	2-heptanone	7.752	C ₇ H ₁₄ O	114.19	0.26	90	-	-	-	-
6	庚醛	Heptanal	8.132	C ₇ H ₁₄ O	114.18	0.34	96	0.11	86	0.1	74
7	壬烷	n-Nonane	6.994	C ₉ H ₂₀	128.26	-	-	0.04	91	0.1	72
8	3-甲硫基丙醛	3-(Methylthio) propionaldehyde	9.371	C ₄ H ₈ SO	104.1	0.01	90	-	-	-	-
9	α-蒎烯	α-Pinene	10.317	C ₁₀ H ₁₆	136.24	4.23	96	6.45	96	0.57	97
10	α-小茴香烯	α-Fenchene	11.107	C ₁₀ H ₁₆	136.24	0.02	95	0.1	81	-	-
11	二甲基三硫	Dimethyl trisulfide	11.156	C ₂ H ₆ S ₃	126.26	-	-	-	-	0.79	94
12	莰烯	Camphene	11.262	C ₁₀ H ₁₆	136.24	0.07	97	0.22	97	-	-
13	1-辛烯-3-醇	1-Octen-3-ol	11.316	C ₈ H ₁₆ O	128.21	-	-	-	-	3.11	90
14	2-庚烯醛	2-Heptenal	11.380	C ₇ H ₁₂ O	112.17	0.06	93	-	-	-	-
15	2,2,4,6,6-五甲基庚烷	2,2,4,6,6-Pentamethylheptane	11.449	C ₁₂ H ₂₆	170.33	-	-	-	-	10.05	83
16	2-戊基呋喃	2-Pentylfuran	11.588	C ₉ H ₁₄ O	138.08	-	-	-	-	1.32	64
17	苯甲醛	Benzaldehyde	11.636	C ₇ H ₆ O	106.12	0.03	91	-	-	-	-
18	硅酸四乙酯	Tetraethyl orthosilicate	11.652	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	208.33	-	-	-	-	2.09	95
19	β-蒎烯	6,6-dimethyl-2-methylene-Bicyclo[3.1.1]heptane	11.727	C ₁₀ H ₁₆	136.23	0.12	95	0.1	94	-	-
20	1-辛烯-3-酮	1-Octen-3-one	11.834	C ₈ H ₁₄ O	126.2	0.35	83	-	-	-	-
21	1-辛烯-3-醇	1-Octen-3-ol	11.935	C ₈ H ₁₆ O	128.21	3.17	80	0.16	90	-	-
22	3-辛酮	3-Octanone	12.058	C ₈ H ₁₆ O	128.21	0.16	94	-	-	-	-
23	β-蒎烯	6,6-dimethyl-2-methylene-Bicyclo[3.1.1]heptane	12.315	C ₁₀ H ₁₆	136.23	0.12	95	0.1	94	-	-
24	2,2,4,6,6-五甲基庚烷	2,2,4,6,6-pentamethylheptan	12.197	C ₁₂ H ₂₆	170.33	0.19	72	-	-	-	-
25	2-戊基呋喃	2-Pentylfuran	12.341	C ₉ H ₁₄ O	138.08	0.46	90	-	-	-	-
26	硅酸四乙酯	Tetraethyl silicate	13.111	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	208.33	0.09	99	-	-	-	-
27	3-甲基苯酚	3-methyl-pheno	13.260	C ₇ H ₈ O	108.14	-	-	-	-	0.43	72
28	3-辛醇	3-Octanol	13.282	C ₈ H ₁₈ O	130.23	0.2	90	-	-	-	-
29	1,4-桉叶素	1,4-Cineole	13.560	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	-	-	0.13	93	-	-
30	癸烷	Decane	13.618	C ₁₀ H ₂₂	142.28	0.1	94	0.52	96	1.7	95
31	3-乙基-5-甲基苯酚	3-ethyl-5-methylphenol	13.923	C ₉ H ₁₂ O	136.19	-	-	-	-	0.48	80
32	辛醛	Octanal	13.960	C ₈ H ₁₆ O	128.21	0.1	83	-	-	-	-
33	1-甲氧基-3-甲基苯	1-methoxy-3-methyl-Benzene	14.104	C ₈ H ₁₀ O	122.16	8.01	95	0.05	91	1.13	81
34	对-聚伞花素	4-Isopropyltoluene	14.286	C ₁₀ H ₁₄	134.22	0.27	97	0.19	94	-	-
35	柠檬烯	Cinemene	14.762	C ₁₀ H ₁₆	136.23	0.4	99	0.2	97	-	-
36	1,8-桉叶素	1,8-Cineole	15.045	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	13.76	97	32.01	99	3.19	98
37	3-辛烯-2-酮	3-Octen-2-One	15.200	C ₈ H ₁₄ O	126.2	0.05	94	-	-	-	-
38	苯乙醛	Phenylacetaldehyde	15.515	C ₈ H ₈ O	120.15	0.15	94	-	-	-	-
39	萘	Naphthalene	15.670	C ₁₀ H ₈	128.17	-	-	-	-	0.53	90
40	2-癸酮	2-Decanone	16.204	C ₁₀ H ₂₀ O	156.27	-	-	-	-	0.3	64
41	2-辛烯醛	2-Octenal	16.247	C ₈ H ₁₄ O	126.2	1.08	95	-	-	-	-
42	2,4,6-三羟基甲苯	Methylphloroglucinol	16.306	C ₇ H ₈ O ₃	140.14	-	-	-	-	1.03	64
43	十二烷	Dodecane	16.460	C ₁₂ H ₂₆	170.33	-	-	-	-	6.2	89
44	二甲基四硫	Dimethyl tetrasulphide	16.535	C ₂ H ₆ S ₄	158.33	-	-	-	-	1.55	91
45	苯乙酮	Acetophenone	16.626	C ₈ H ₈ O	120.15	0.09	76	0.05	80	-	-
46	2-辛烯-1-醇	2-Octen-1-ol	16.690	C ₈ H ₁₆ O	128.21	0.53	78	-	-	-	-
47	4-甲基苯酚	p-Cresol	16.834	C ₇ H ₈ O	108.14	0.14	95	0.16	95	-	-
48	壬醛	Nonanal	16.920	C ₉ H ₁₈ O	142.24	0.1	83	0.52	90	-	-
49	3,5-二甲氧基甲苯	3,5-Dimethoxytoluene	18.581	C ₉ H ₁₂ O ₂	152.19	-	-	-	-	2.47	94
50	2-甲基聚体疏甲基丁-2-烯醛	2-Methylmercaptomethylbut-2-enal	18.640	C ₁₆ H ₂₂ O ₅ S	326.12	0.08	91	-	-	-	-

51	γ-松油烯	gamma. -Terpinene	18. 635	C ₁₀ H ₁₆	136. 23	-	-	0.18	93	-	-
52	3-乙基-5-甲基苯酚	3-Ethyl-5-Methylphenol	18. 725	C ₉ H ₁₂ O	136. 19	0.08	90	-	-	-	-
53	α-乙烯基苯乙醛	. alpha. -ethylidene-Benzeneacetaldehyde	18. 790	C ₁₀ H ₁₀ O	146. 19	-	-	-	-	1.78	96
54	苯乙醇	Phenethyl alcohol	19. 153	C ₈ H ₁₀ O	122. 16	0.07	93	0.24	81	-	-
55	2-十一烷酮	2-Undecanone	19. 292	C ₁₁ H ₂₂ O	170. 29	-	-	-	-	0.91	91
56	5-戊基-2(5H)-呋喃酮	5-Pentyl-2(5H)-furanone	19. 660	C ₉ H ₁₄ O ₂	154. 21	-	-	-	-	0.61	86
57	1,2-二甲氧基苯	1,2-Dimethoxybenzene	19. 708	C ₈ H ₁₀ O ₂	138. 16	0.03	83	-	-	-	-
58	3-乙基苯酚	3-Ethylphenol	19. 789	C ₈ H ₁₀ O	122. 16	-	-	0.17	64	-	-
59	2-壬烯醛	2-Nonenal	19. 794	C ₉ H ₁₆ O	140. 22	0.32	68	-	-	-	-
60	1,3-二甲氧基苯	1,3-Dimethoxybenzene	20. 008	C ₈ H ₁₀ O ₂	138. 16	0.03	96	-	-	-	-
61	松油-4-醇	3-Cyclohexen-1-ol	20. 456	C ₉ H ₁₂ O	136. 19	0.02	76	-	-	-	-
62	萘	Naphthalene	20. 585	C ₁₀ H ₈	128. 17	0.02	91	0.19	74	-	-
63	3-甲基-N-(2-苯乙 烯基)-1-丁胺	3-methyl-N-(2 - styryl)-1-butylamine	20. 868	C ₁₃ H ₁₉ N	189. 15	-	-	-	-	0.66	80
64	1-(3,4-二甲氧基苯基)- 1-乙醇	1-(3',4'-dimethoxyphenyl) - 1 -ethanol	21. 135	C ₁₄ H ₃₀ O	182. 09	-	-	-	-	0.99	78
65	4-甲氧基苯甲醛	Anisic aldehyde	21. 311	C ₈ H ₈ O ₂	136. 15	-	-	0.11	93	-	-
66	α-松油醇	(-) -alpha-Terpineol	21. 605	C ₁₀ H ₁₈ O	154. 25	0.08	94	0.36	91	-	-
67	己内酰胺	2-Oxohexamethyleneimine	21. 637	C ₆ H ₁₁ NO	113. 16	-	-	0.22	90	-	-
68	3-丙基苯酚	3-N-Propylphenol	21. 717	C ₉ H ₁₂ O	136. 19	-	-	0.27	87	-	-
69	2-癸烯醛	2-Decenal	21. 872	C ₁₀ H ₁₈ O	154. 25	-	-	0.23	80	-	-
70	2,4,6-三羟基甲苯	Methylphloroglucinol	21. 899	C ₇ H ₈ O ₃	140. 14	0.15	72	0.26	64	-	-
71	3,5-二甲氧基甲苯	3,5-Dimethoxytoluene	21. 958	C ₉ H ₁₂ O ₂	152. 19	-	-	0.63	94	-	-
72	十二烷	Dodecane	21. 963	C ₁₂ H ₂₆	170. 33	0.1	97	2.35	80	-	-
73	1,2,3-三甲氧基-5- 甲基苯	1,2,3-Trimethoxy-5-methylbenzene	21. 968	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	182. 22	-	-	-	-	1.27	72
74	壬酸	Nonanoic acid	22. 107	C ₉ H ₁₈ O ₂	158. 24	-	-	0.58	90	-	-
75	癸醛	Decanal	22. 080	C ₁₀ H ₂₀ O	156. 27	0.04	80	0.38	86	-	-
76	3,4-二氢化-2(1H)- 异喹啉硫代醛	3,4-Dihydro-2(1H)- isoquinolinecarbothioaldehyde	22. 310	C ₁₀ H ₁₁ NS	177. 06	-	-	0.29	83	0.86	83
77	马鞭草烯酮	Verbenone	22. 235	C ₁₀ H ₁₄ O	150. 22	0.08	96	-	-	-	-
78	2-十一烷酮	2-Undecanone	22. 454	C ₁₁ H ₂₂ O	170. 29	-	-	0.64	78	-	-
79	十三烷	Tridecane	22. 524	C ₁₃ H ₂₈	184. 36	-	-	0.53	96	-	-
80	2,4-癸二烯醛	2,4-Decadienal	22. 796	C ₁₀ H ₁₆ O	152. 23	-	-	1.27	94	-	-
81	2,5-二甲氧基乙基苯	2-Ethyl-1 ,4-dimethoxybenzene	22. 924	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166. 22	-	-	0.18	91	-	-
82	5-戊基-2(5H)-呋喃酮	5-Pentyl-2(5H)-furanone	23. 095	C ₉ H ₁₄ O ₂	154. 21	-	-	0.74	90	-	-
83	烟碱	L-Nicotine	23. 293	C ₁₀ H ₁₄ N ₂	162. 23	-	-	0.3	94	-	-
84	乙酸 α-松油酯	. alpha. -Terpinyl acetate	23. 384	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196. 29	-	-	0.32	91	-	-
85	三乙酸甘油酯	Triacetin	23. 582	C ₉ H ₁₄ O ₆	218. 2	-	-	0.32	78	-	-
86	1,2-二甲氧基-4-甲基苯	3,4-Dimethoxytoluene	23. 635	C ₉ H ₁₂ O ₂	152. 19	0.34	95	-	-	-	-
87	5-戊基-2(3H)-二氢呋喃酮	5-pentyldihydrofuran-2(3H)-one	23. 688	C ₉ H ₁₆ O ₂	156. 12	0.15	93	0.3	81	-	-
88	联苯	Biphenyl	23. 988	C ₁₂ H ₁₀	154. 21	-	-	0.51	90	-	-
89	2,5-二甲氧基甲苯	2,5-Dimethoxytoluene	23. 988	C ₉ H ₁₂ O ₂	152. 19	0.19	96	-	-	-	-
90	十四烷	Tetradecane	24. 474	C ₁₄ H ₃₀	198. 39	-	-	1.04	91	2.05	98
91	2-癸烯醛	2-Decenal	24. 554	C ₁₀ H ₁₈ O	154. 25	0.12	72	-	-	-	-
92	香橙烯	Aromadendrene	22. 748	C ₁₅ H ₂₄	204. 35	-	-	-	-	0.63	91
93	2,6-二叔丁基-4-羟基-4-甲基- 2,5-环己二烯-1-酮	2,6-di-tert-butyl-4 - hydroxy -4 -methyl - 2,5 -cyclohexadiene-1 -one	22. 909	C ₁₅ H ₂₄ O ₂		0.76	99	8.52	95	7.97	99
94	2,4-二叔丁基苯酚	2,4-Di-tert-butylphenol	23. 250	C ₁₄ H ₂₂ O	206. 32	-	-	-	-	1.13	91
95	2-戊基-2-壬烯醛	2-Pentyl-2-nonenal	24. 233	C ₁₄ H ₂₆ O	210. 36	-	-	-	-	1.47	95
96	异长叶烯	Isolongifolene	24. 554	C ₁₅ H ₂₄	204. 35	-	-	0.26	99	-	-
97	1,2,5-三甲氧基-5-甲基苯	1,2,5-trimethyl- 5 -methyl benzene	24. 575	C ₁₀ H ₁₅	135. 12	-	-	0.31	72	-	-

98	1,2,3-三甲氧基-5-甲基苯异构体	1,2,5 -trimethyl-5 -methyl benzene	24. 906	C ₁₀ H ₁₅	135. 12	-	-	0.53	81	-	-
99	β-古芸烯	β-Gurjunene	25. 083	C ₁₅ H ₂₄	204. 35	-	-	0.27	96	-	-
100	芳萜烯	Aromadenrene	25. 125			-	-	1.97	99	1.15	99
101	壬酸	Nonanoic acid	25. 243	C ₉ H ₁₈ O ₂	158. 24	0.06	83	-	-	-	-
102	香叶基丙酮	6,10-Dimethyl-5,9-undecadien-2-one	25. 328	C ₁₃ H ₂₂ O	194. 31	-	-	0.49	91	0.62	78
103	α-亚乙基-苯乙醛	.alpha. -ethylidene-Benzeneacetaldehyde	25. 334	C ₁₀ H ₁₀ O	146. 19	0.12	96	-	-	-	-
104	1-异戊基-2-甲酰基吡咯	1 -isopentyl-2 -formyl pyrrole	25. 895	C ₁₀ H ₁₅ NO	165. 12	0.05	97	-	-	-	-
105	别芳萜烯	Allo-aromadenrene	25. 467			0.23	99	0.54	97	-	-
106	2,6-二叔丁基-2,5-环己二烯-1,4-二酮	2,6-di-tertbutyl-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione	25. 761	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	220. 15	-	-	0.49	95	-	-
107	十五烷	Pentadecane	26. 012	C ₁₅ H ₃₂	212. 41	-	-	1.37	98	-	-
108	4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚	4-Methyl-2,6-bis(1,1-dimethylethyl) phenol	26. 146	C ₁₅ H ₂₄ O	220. 35	-	-	6.34	96	-	-
109	2,4-癸二烯醛异构体	Trans-2,4-Decadienal	26. 258	C ₁₀ H ₁₆ O	152. 23	1.06	94	-	-	-	-
110	δ-杜松烯	delta-Cadinene	26. 392	C ₁₅ H ₂₄	204. 35	-	-	0.3	93	-	-
111	2,5-二异丁基噻吩	2,5 -diisobutyl-thienyl	26. 488	C ₁₂ H ₁₉ S	195. 12	-	-	0.61	-	-	-
112	9H-芴	9H-Fluorene	26. 547	C ₁₃ H ₁₀	166. 22	-	-	0.35	96	-	-
113	蓝桉醇	Globulol	26. 776	C ₁₅ H ₂₆ O	222. 37	-	-	0.64	89	-	-
114	2,4-癸二烯醛	2,4-Decadienal	26. 787	C ₁₀ H ₁₆ O	152. 23	2.91	95	-	-	-	-
115	5-戊基-2(5H)-呋喃酮	5-Pentyl-2(5H)-furanone	26. 856	C ₉ H ₁₄ O ₂	154. 21	0.47	96	-	-	-	-
116	十六烷	Hexadecane	26. 862	C ₁₆ H ₃₄	226. 44	-	-	6.82	98	-	-
117	乙酸 α-松油酯	. alpha. -Terpinyl acetate	27. 038	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196. 29	0.09	91	-	-	-	-
118	3,4,5-三甲氧基甲苯	3,4,5-Trimethoxytoluene	27. 695	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	182. 22	0.05	87	-	-	-	-
119	2-甲基联苯	2-Phenyltoluene	27. 813	C ₁₃ H ₁₂	168. 23	0.17	91	-	-	-	-
120	α-古芸烯	. alpha. -Gurjunene	28. 315	C ₁₅ H ₂₄	204. 35	0.09	98	-	-	-	-
121	3,4,5-三甲氧基甲苯异构体	Trans-3,4,5-Trimethoxytoluene	28. 459	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	182. 22	0.09	76	-	-	-	-
122	白菖烯	Calarene	28. 528	C ₁₅ H ₂₄	204. 35	0.08	94	-	-	-	-
123	(+)-香橙烯	(+)-Aromadendrene	28. 796	C ₁₅ H ₂₄	204. 35	1.1	99	-	-	-	-
124	香叶基丙酮	6,10-Dimethyl-5,9-undecadien-2-one	29. 730	C ₁₃ H ₂₂ O	194. 31	0.04	97	-	-	-	-
125	N-(4-乙酰基苯基)乙酰胺	4-Acetamidoacetophenone	29. 939	C ₁₀ H ₁₁ NO ₂	177. 2	0.13	72	-	-	-	-
126	β-芹子烯	. beta. -Selinene	30. 062	C ₁₅ H ₂₄	204. 36	0.06	97	-	-	-	-
127	十五烷	Pentadecane	30. 660	C ₁₅ H ₃₂	212. 41	0.13	98	-	-	-	-
128	2,4-二叔丁基苯酚	2,4-Di-tert-butylphenol	30. 874	C ₁₄ H ₂₂ O	206. 32	0.28	94	-	-	-	-
129	4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚	4-Methyl-2,6-bis(1,1-dimethylethyl) phenol	31. 087	C ₁₅ H ₂₄ O	220. 35	0.16	93	-	-	-	-
130	橙花叔醇	d-Nerolidol	31. 707	C ₁₅ H ₂₆ O	222. 37	0.1	83	-	-	-	-
131	绿花醇	Viridiflorol	31. 905	C ₁₅ H ₂₆ O	222. 37	0.14	90	-	-	-	-
132	十六烷	n-Hexadecane	31. 985	C ₁₆ H ₃₄	226. 44	1.23	92	3.54	96	-	-
133	2,6,10-三甲基十五烷	2,6,10-Trimethylpentadecane	32. 151	C ₁₈ H ₃₈	254. 49	0.22	90	-	-	-	-
134	十七烷	Heptadecane	32. 311	C ₁₇ H ₃₆	240. 47	1.06	98	-	-	-	-
135	2,6,10,14-四甲基十五烷	Pristane	32. 514	C ₁₉ H ₄₀	268. 52	0.38	98	-	-	-	-
136	3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醛	3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde	33. 144	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	234. 33	0.19	91	-	-	-	-
137	十四烷酸乙酯	Ethyl myristate	33. 267	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256. 42	0.19	86	-	-	-	-
138	十八烷	Octadecane	33. 331	C ₁₈ H ₃₈	254. 49	1.13	99	-	-	-	-
139	2,6,10,14-四甲基十六烷	2,6,10,14-tetramethyl-Hexadecane	33. 465	C ₂₀ H ₄₂	282. 55	0.6	98	-	-	-	-
140	十九烷	Nonadecane	33. 534	C ₁₉ H ₄₀	268. 52	1.08	98	-	-	-	-
141	十六烷酸甲酯	Methyl hexadecanoate	34. 116	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270. 45	0.28	98	-	-	-	-
142	十六烷酸	Palmitic acid	34. 255	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256. 42	3.2	99	-	-	-	-
143	十六烷酸乙酯	Palmitic acid ethyl ester	34. 437	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284. 48	0.57	99	-	-	-	-
144	二十烷	Eicosane	34. 501	C ₂₀ H ₄₂	282. 55	0.76	98	-	-	-	-
145	环八硫	Sulfur	34. 656	S ₈	256. 52	0.41	95	-	-	-	-

146	乙酸十六碳二烯-1-酯	E,E-10,12-Hexadecadien-1-ol acetate	34.912	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280.24	0.76	91	-	-	-	-
147	二十一烷	Heneicosane	35.174	C ₂₁ H ₄₄	296.57	0.68	99	-	-	-	-
148	十八碳二烯酸	Linoleic acid	35.292	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280.45	1.55	99	-	-	-	-
149	十八碳烯酸	Cis-9-Octadecenoic acid	35.489	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.46	2.06	95	-	-	-	-
150	十八碳二烯酸乙酯	Linoleic acid ethyl ester	35.719	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308.5	13.12	99	-	-	-	-
151	十八碳烯酸乙酯	Ethyl Oleate	35.960	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310.51	5.11	99	-	-	-	-
152	二十二烷	Docosane	36.152	C ₂₂ H ₄₆	310.6	0.72	98	-	-	-	-
153	二十三烷异构体	Tricosane	36.243	C ₂₂ H ₄₆	310.6	1.09	90	-	-	-	-

由图1和表1可以看出,从印度块菌的香气成分萃取物中共分离出了101个峰,鉴定出91种化合物,占总组分的81.09%。其中酯类8种和烷烃类15种,含量最多,分别占总组分的20.21%和9.47%;其次为酸类4种,占总组分的6.87%;再次为醛类16种、烯类10种、醇类8种,分别占总组分的6.71%、6.29%、4.31%;酮类物质检出量较少。同时,检出成分最多的为1,8-桉叶素,为13.76%。

由图2和表1可以看出,从白块菌的香气成分萃取物中共分离出了71个峰,鉴定出58种化合物,占总组分的81.28%。其中烷烃类含量最多,有7种,占总组分的12.67%;其次为酮类7种、烯类10种、醛类8种,分别占总组分的11.23%、8.18%、3.17%;再次为醇类4种,占总组分的1.40%;脂类物质检出量较少。同时,检出成分最多的为1,8-桉叶素,为32.01%。

由图3和表1可以看出,从拟凹陷块菌的萃取物中共分离出了49个峰,鉴定出36种化合物,占总组分的63.92%。其中烷烃类含量最多,有7种,占总组分的24.28%;其次为酮类7种、醛类4种、醇类2种,分别占总组分的12.06%、4.21%、4.10%;再次为酯类、烯类,含量较少。同时,检出成分最多的为2,2,4,6,6-五甲基庚烷,为10.05%。

块菌的主要香气成分是烯醇类、烯类、酯类、酸类等物质^[8],这些成分均为具有赋予块菌香气功能的挥发性物质。

由上述结果可知,块菌主要香气成分中醇类物质含量最多,低浓度的醇类令人有陶醉感,起到安神的作用,由于它们的含量很高,而且多是不饱和的烯醇类物质,使块菌具有独特的浓郁香气^[9]。烯醇类物质对块菌香气呈现做出了最重要的贡献^[9],其中,辛烯醇与块菌中所含类固醇活性物质α-雄烷醇结构非常相似,α-雄烷醇具有调节女性月经周期、引起女性兴奋的功能^[3],二者同属烯醇类物质,在3种块菌中均有检出,且拟凹陷块菌中的含量高达总

组分的3.11%。此外,烯醇类物质又能与脂肪酸进行进一步反应形成酯,同样是对块菌香气做出最大贡献的物质之一。桉叶素、松油醇、橙花叔醇、蓝桉醇均属于具有特殊香味的挥发性物质,广泛用于合成香料的调配^[10],在3种块菌中均有检出,其中白块菌中的桉叶素含量占到总组分的32.14%、印度块菌中检出了种类最多的醇类。印度块菌、白块菌中检测到的苯乙醇香味独特,它是一种芳香烃的衍生物,能在许多种花(如玫瑰、康乃馨、风信子、阿勒颇松树、橙花、铃兰及天竺葵)的精油里分离得到,具有玫瑰香、紫罗兰香等多样风味,是大多数水果发酵后产生的风味物质^[11]。

3种块菌中均检测到大量烯类、脂类化合物,其中以α-蒎烯、柠檬烯、松油烯含量最高。松油烯是一种似木香气,微带甜柑橘味,而且它可以由α-蒎烯通过催化剂合成,α-蒎烯有松木、针叶及树脂样的气息^[12]。柠檬烯具有类似柠檬的特异香味^[13]。印度块菌和白块菌含有较多的烯类物质。对于酯类物质来说,大多数酯类化合物具有果香和花香的感官特性,会使块菌形成愉快的风味,且大多数酯类都是香精原料^[14]。从检出结果可以看出印度块菌含有大量的酯类,占总组分的20.21%。另外,酸类、酮类和醛类使各种香气趋于平衡、融合、协调,例如苯乙醛,具有类似风信子的香气。

从检测结果可以看出,印度块菌香气成分最为丰富,且比较均衡;白块菌次之;拟凹陷块菌含量较少。感官上印度块菌能给人予浓郁香气,与检测结果相符,虽然白块菌和拟凹陷块菌在香味上不及印度块菌,但白块菌中丰富的烯醇类香气成分和拟凹陷块菌中较高的辛烯醇含量都具有很高的利用价值。

2.2 讨论

本文采用同时蒸馏萃取的方法对3种块菌——印度块菌、白块菌、拟凹陷块菌香气成分分别进行提取,并应用气相色谱-质谱联用(GC-MS)对3种香气

成分提取物进行分析检测,通过对结果进行综合分析:分别在印度块菌、白块菌、拟凹陷块菌的香气成分萃取物中分离并鉴定出 91 种、58 种、36 种化合物;分别占总组分的 81.09%、81.28%、63.92%,对其进行综合比较分析,印度块菌香气成分最为丰富,且比较均衡,白块菌次之,拟凹陷块菌种类较少。但白块菌中丰富的烯醇类香气成分和拟凹陷块菌中较高的辛烯醇含量都使其具有很高的应用利用价值。

参考文献

- 1 Chen HQ, Liu HY, Yang YM, et al. Studied on the ecological and physiology property of truffle. *Res Dev Market*, 1999, 15: 11-15.
- 2 Chen YL. Mycorrhizal formation of *Tuber melanosporum*. *Edible Fungi China*, 2002, 21(5): 15-17.
- 3 Benoist S. Mammary odor cues and pheromones: mammalian infant-directed communication about maternal state, mammea, and milk. *Vitam. Horm.*, 2010, 83: 83-136.
- 4 Pu YF, Zhang WM, Zhong G. Application and function of ceramide. *J Cereals Oils*, 2005, 20(7): 14-16.
- 5 Moreno G, Manjón J L, Diez J, et al. *Tuber pseudohimalayense* sp. nov. an asiatic species commercialized in Spain, similar to the *Perigord truffle*. *Mycotaxon*, 1997, 63: 217-224.
- 6 Hu HJ (胡慧娟), Li PZ (李佩珍), Lin T (林涛), et al. Effects of polysaccharide of *Tuber sinica* on tumor and immune system of mice. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1994, 25: 289-292.
- 7 Tian HX (田怀香), Yi YJ (衣宇佳), Zheng XP (郑小平). Analysis of aroma components in home-made cheese flavor by SDE-GC/MS method. *Sci Technol Food Ind* (食品工业科技), 2009, 30(4): 73-80.
- 8 Culleréa L, Ferreira V, Chevret B, et al. Characterisation of aroma active compounds in black truffles (*Tuber melanosporum*) and summer truffles (*Tuber aestivum*) by gas chromatography-olfactometry. *Food Chem*, 2010, 122(1): 300-306.
- 9 Cai JZ (蔡佳仲), Huang ZZ (黄珍珍), Zhou J (周娟), et al. GC-MS analysis of the ether extract from Chinese *Tuber indicum*. *Nat. Prod. Res. Dev.* (天然产物研究与开发), 2012, 24: 1242-1245.
- 10 Chen HX (陈虹霞), Wang CZ (王成章). Chemical compositions of essential oil of four *Eucalyptus* leaves from Africa. *Biomass Chem. Eng.* (生物质化学工程), 2010, 44(6): 23-27.
- 11 Yang X (杨晓), Chen F (陈芳), Li JM (李景明). Research progress on 2-phenylethanol biosynthesis in plants. *Acta Hortic Sin* (园艺学报), 2010, 37: 1690-1694.
- 12 Hu HC (胡宏成), Zeng T (曾韬). Study on synthesis of terpinolene from pinene. *Biomass Chem Eng* (生物质化学工程), 2007, 47: 19-21.
- 13 Wang WJ (王伟江). Recent advances on limonene, a natural and active monoterpenes. *China Food Addit* (中国食品添加剂), 2005, 33: 33-37.
- 14 Splivallo R, Ottanello S, Mello A, et al. Truffle volatiles: from chemical ecology to aroma biosynthesis. *New Phytol*, 2011, 189: 688-699.

(上接第 42 页)

- 4 Tang SW (唐慎微). *Menggu Dingzong Si Nian Zhang Cunhuai Huimingxuan keben Chongxiu Zhenghe Jingshi Zhenglei Beiyong Bencao*, Vol 27. Beijing: People's Medical Publishing House, 1957: 508.
- 5 Kou ZS (寇宗奭). *Amplification on Materia Medica*. Beijing: People's Medical Publishing House, 1990: 143.
- 6 Li SZ (李时珍). *Compendium of Materia Medica*. Beijing: People's Medical Publishing House, 1978: 1652.
- 7 Morley J. A prolactin inhibitory factor with immunological characteristics similar to thyrotropin releasing factor is present in rat pituitary tumors (Gh3 & w5), testicular tissue, and a plant material in the alfalfa. *Biochem Biophys Res Comm*, 1980, 96: 47.
- 8 Liu K (刘凯), Pang QF (庞庆峰), Zhou F (周范), et al. The effects of alfalfa saponins on serum cholesterol and receptor independent pathway of LDL catabolism. *Acta Academiae Med Xuzhou* (徐州医学院学报), 1995, 15: 118-120.
- 9 Liu K (刘凯), Yu SQ (余书勤). Effect of alfalfa saponin on rat cholesterol excretion and nitric oxide release from endothelial cells. *Acta Academiae Med Xuzhou* (徐州医学院学报), 1999, 19: 442-444.
- 10 Zhao WS (赵武述), Zhang YQ (张玉琴), Ren LJ (任丽娟), et al. Immunopotentiating effects of polysaccharides isolated from *Medicago sativa* L. *Acta Pharmacol Sin* (中国药理学报), 1993, 14: 273-276.
- 11 Lin XY (林翔云). *Development and Utilization of Camphor*. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.