

# 基于顶空微萃取-气质联用的天麻气味成分研究

蓝鑫<sup>1</sup>,黄浩洲<sup>1</sup>,方玉宇<sup>1</sup>,  
秦小波<sup>2</sup>,马云桐<sup>1</sup>,饶朝龙<sup>1\*</sup>,高继海<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>成都中医药大学 西南特色中药资源国家重点实验室,成都 611137;

<sup>2</sup>四川省自然资源科学研究院,成都 610015

**摘要:**为更好地实现天麻药食两用,使用顶空微萃取-气质联用(HS-SPME-GC-MS)方法检测鲜天麻的特殊“马尿味”气味成分,使用香气活力值评价各成分对于总体气味的贡献。分析结果显示,在4个处理组天麻中共分离鉴定得到27种挥发性化合物,包含烯、苯、酮、醛、醇、酚、有机酸7类化合物,其中22种成分报道有气味描述,表明天麻的特殊气味是由多种成分共同形成的复合型气味。天麻不同部位的共有成分分析、相对香气活力值分析及主成分分析结果显示8种成分为天麻气味成分的部分物质基础,其中正辛醛、月桂烯是天麻气味形成的主要成分。

**关键词:**天麻;气味成分;顶空固相微萃取;气相质谱联用技术;香气活力值

中图分类号:R282.6

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2023)Suppl-0021-08

DOI:10.16333/j.1001-6880.2023.S.003

## Analysis of aroma components in *Gastrodia elata* based on HS-SPME-GC-MS

LAN Xin<sup>1</sup>,HUANG Hao-zhou<sup>1</sup>,FANG Yu-yu<sup>1</sup>,  
QIN Xiao-bo<sup>2</sup>,MA Yun-tong<sup>1</sup>,RAO Chao-long<sup>1\*</sup>,GAO Ji-hai<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Southwestern Chinese Medicine Resources, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China; <sup>2</sup>Sichuan Natural Resources Institute, Chengdu 610015, China

**Abstract:** In order to better realize the dual use of *Gastrodia elata* Bl. as medicine and food, the special "horse urine taste" odor components of fresh *G. elata* were detected by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS), and the contribution of the detected components to the overall odor was evaluated by the odor activity value. The results showed that 27 volatile compounds were detected and identified in the four treatment groups, including seven compounds including olefin, benzene, ketones, aldehydes, alcohols, phenols and organic acids, and 22 of them had corresponding odor descriptions, indicating that the special odor of *G. elata* was a compound odor formed by multiple components. Analysis of common components in different parts of *G. elata*, analysis of relative odor activity value and principal component analysis showed that eight components were part of the material basis of the odor components of *G. elata*, among which n-octyl aldehyde and laurene were two of the main components in the odor formation of *G. elata*.

**Key words:** *Gastrodia elata* Bl.; aroma components; HS-SPME; GC-MS; odor activity value

天麻为多年生草本兰科植物天麻(*Gastrodia elata* Bl.)的干燥块茎<sup>[1]</sup>,最早以“赤箭”之名列于《神农本草经》上品,认为其“久服益气力,长阴,肥健,轻身,增年”,有补气延年的作用,是我国历代乃至世界推崇的“补益”和“药膳”类珍品,在多地具有

食用原料的使用历史。现代学者对天麻的安全性进行评价,未观察到有害作用<sup>[2]</sup>,表明天麻具有可靠的食用安全性。2020年天麻被纳入“按照传统既是食品又是中药材的物质”管理试点品种,目前已在贵州、云南、四川开展试点,陕西、湖南、重庆等地也已启动试点调查,而产地加工(趁鲜切制)政策的出台进一步推进了云南省天麻药食同源产业的繁荣。然而,天麻特有的“马尿味”使得人们对天麻食用的接受度有限,已经成为了影响天麻药食同源产业发展的关键阻碍之一。

收稿日期:2022-06-08 接受日期:2022-09-28

基金项目:国家中医药管理局项目(ZYYCXTD-D-202209);四川省科技厅科技计划项目(2020YFN0152);四川省科技厅科技计划项目(22CXTD0009);“杏林学者”学科人才提升计划(QNXZ2018017、QNXZ2019001)

\*通信作者 E-mail:raocl@cdutcm.edu.cn

目前,相较于天麻中的药效成分、营养成分的大量研究,其气味成分的报道相对较少。Guan 等<sup>[3-9]</sup>采用多种提取剂(水、醇、二氯甲烷等)报道过天麻中的挥发性成分,发现各种天麻(红天麻、绿天麻、乌天麻)中的挥发性物质包括芳烃类、萜类、杂环化合物、酯类、芳香醚、酚类、酸类、醛类、醇类、酮类、烷烃等大类,但均未从其“马尿味”角度开展专门分析,且溶剂提取的挥发油产物与天麻的天然气味存在成分与含量的技术性失真现象。此后,Cao 等<sup>[10,11]</sup>改用电子鼻结合顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术、顶空进样-气质联用(HS-GC-MS)技术研究了天麻挥发性成分,为天麻“马尿味”的直接、快速检测探索了新方法。

天麻是无叶绿素的真菌异养型植物,其种子萌发、块茎分芽与发育膨大过程均处于地下环境,尤其需要蜜环菌等微生物附着于天麻表皮组织为其快速提供营养<sup>[12]</sup>。天麻块茎皮层的微生物更容易通过腐生方式产生不适气味,而长期应用经验表明天麻汁液中的“马尿”气味更为浓郁。为分析天麻特殊气味的生理性来源,以及进一步检测其气味成分分类群,本研究设置对照实验分别对天麻外层部分(天麻表皮、皮层组织)与内层组织(皮层以内的薄壁细胞、维管束等)、天麻提取物与滤渣的气味成分开展了比较研究,以期为天麻风味物质的基础研究和食药同源产品的开发提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要仪器

TQ8 050 三重四极杆气质联用仪(Shimadzu,日本),配备 PAL 加热磁力搅拌模块,数据分析软件配备 Off-flavor-TQ-MS 数据库;PAL SPME Arrow 固相微萃取进样器(1.5 mm × 120 μm × 20 mm, PN: ARR15-DVB/C-WR-120/20CT, CTC Analytics AG, Switzerland)。

### 1.2 实验材料

天麻采集于四川省巴中市通江县,由成都中医药大学高继海副教授鉴定为兰科植物天麻(*Gastrodia elata* Bl.)的块茎。凭证标本(BZ210816JHGA 0001)保存于成都中医药大学国家中药种质资源库。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 样品制备

为比较分析天麻生理结构间的气味成分差异,本研究将采集得到的天麻块茎洗净按组织结构差异对皮层内的薄壁细胞、维管束等与天麻表皮、皮层组

织进行分离(下文简称为天麻外层与内层组织)。另取 100 g 天麻块茎洗净加蒸馏水 100 mL 进行榨汁,4 层纱布过滤;滤渣加入蒸馏水 50 mL,搅拌均匀,4 层纱布过滤,重复 3 次,合并滤液,收集滤渣。

分别取适量天麻外层组织、内层组织、天麻提取液、滤渣,于真空冻干机中干燥,研磨成粉,过 40 目筛后,称取 0.30 g 粉末置于 20 mL 进样瓶中,密封,得到测试样品。

#### 1.3.2 顶空-固相微萃取条件

样品于顶空瓶内 50 °C 平衡 40 min。进样前后,固相萃取头在 270 °C 老化装置中自动老化 3 min,通过聚四氟乙烯隔垫插入顶空瓶内,不接触样品,在 50 °C 恒温下萃取吸附 10 min 后,抽出萃取头,迅速插入在预运行状态下的 GC-MS 进样口,于 250 °C 状态下解吸 2 min 后,进行 GC-MS/MS 分析。

#### 1.3.3 气相色谱条件

色谱柱为 InertCap Pure-WAX 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);进样口温度为 250 °C,分流进样,分流比为 5:1,进样口压力为 83.5 kPa;载气为高纯氦气,载气控制方式为恒压力模式;吹扫流量为 3.0 mL/min;程序升温:初始温度为 50 °C,保持 5 min,以 10 °C/min 升温至 250 °C,保持 10 min;柱平衡时间为 2.0 min。

#### 1.3.4 质谱条件

离子源为电子轰击源(EI),离子化能量 70 eV,离子源温度为 200 °C,质谱传输接口温度为 250 °C,碰撞气为氩气;质谱监测模式为多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM),检测器电压相对于调谐结果 +0.3 kV,溶剂延迟时间为 1.3 min。

#### 1.3.5 挥发性成分分析

经 GC-MS 分析后得到各样品的总离子流色谱图,经标准谱库检索并从中挑选出匹配度 ≥ 85% 的色谱峰,通过分析基峰、质核比和相对丰度等信息<sup>[11-13]</sup>,确定各色谱峰对应的物质结构,使用峰面积归一化法计算各组分的相对百分含量。

#### 1.3.6 香气活力值分析

香气活力值(odor activity value, OAV)是通过化合物阈值计算单个化合物对天麻总体特色气味的贡献程度,拟通过挥发性成分的相对百分含量计算样品的相对 OAV 值,找到对天麻特殊气味具有较大贡献的成分,相对 OAV 值越大时表明该物质对样品气味贡献程度越大。

相对 OAV 按下式<sup>[14]</sup>计算。

$$OAV = \frac{W}{T}$$

式中,  $W$  为挥发性气味化合物的相对含量;  $T$  为挥发性气味化合物的香气阈值。

## 2 结果与分析

### 2.1 挥发性成分鉴定

本研究针对天麻块茎的外层组织、内层组织与天麻汁液、残渣等 4 组材料的气味成分、进行顶空-固相微萃取-气质联用检测、鉴定,共得到 27 种挥发性化合物,包括 10 种烯类、2 种苯类、1 种酮类、7 种醛类、2 种醇类、3 种酚类以及 2 种有机酸类(见表 1)。

与以往报道相比,本研究中有 9 种成分与之前已报道成分一致,包括 4-异丙基甲苯、(+)- $\alpha$ -蒎烯、(-)- $\beta$ -蒎烯、 $\gamma$ -松油烯、桉烯、壬醛、正辛醇、乙酸、对甲酚。这些成分的相对含量均不超过 2%,相对含

量也与先前文献相似。

与以往报道相比,本研究获得了 18 种新的挥发性成分,包括 1 种苯类(邻甲基-异丙基苯)、1 种酮类(3-羟基-2-丁酮)、6 种烯类(3-蒎烯、月桂烯、(1*R*)-(+) -反式-异柠檬烯、(*Z*)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯、4(5)-carene, isoterpinolene)、5 种醛类((+) -香茅醛、癸醛、(*Z*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛、(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛、柠檬醛)、2 种醇类(2-乙基己醇、芳樟醇)、1 种酸类(癸酸)以及 2 种酚类(苯酚、间甲酚),表明本研究所采用的顶空-固相微萃取-气质检测方法在灵敏度方面具有一定的优势。

此外,本研究未检测到以往报道的烷烃、酯类成分,这可能缘于这两类化合物分子量较大,以往蒸馏法容易获取,而本研究的顶空萃取方法不易获得。

表 1 天麻气味成分分析结果表

Table 1 Analysis results of *Gastrodia elata* odor components

化合物种类 Compound type	化合物名称 Compound name	天麻内层组织 Inner tissue of <i>G. elata</i>		天麻外层组织 Outer tissue of <i>G. elata</i>		天麻提取液 Extract of <i>G. elata</i>		天麻固体 Solid of <i>G. elata</i>		气味描述 Odour
		相对含量 Relative content (%)	相似度 Similarity (%)	相对含量 Relative content (%)	相似度 Similarity (%)	相对含量 Relative content (%)	相似度 Similarity (%)	相对含量 Relative content (%)	相似度 Similarity (%)	
烯类 Alkenes	(+) - $\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -Pinene	0.55	95	0.27	93	0.67	95	1.19	95	松木、针叶及树脂样的气味
	(-) - $\beta$ -蒎烯 $\beta$ -Myrcene	-	-	-	-	0.22	96	-	-	松节油香气
	桉烯 Sabinene	0.48	97	0.31	97	0.65	97	1.24	97	潮湿的泥土气味
	3-蒎烯 Carene	-	-	-	-	0.32	96	0.4	95	松节油的气味
	月桂烯 Myrcene	7.21	95	6.48	95	9.18	95	9.02	95	清淡的树脂香气
	(1 <i>R</i> )-(+) -反式-异柠檬烯 (+) -trans-Isolimonene	84.63	88	88.42	88	84.64	88	83.64	88	无气味描述
	$\gamma$ -松油烯 $\gamma$ -Terpinene	1.01	96	0.45	96	1.11	96	0.61	96	桂皮、酸橙香味
	( <i>Z</i> )-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯 ( <i>Z</i> )-3,7-Dimethyl-1,3,6-oc-tatriene	-	-	-	-	0.15	97	0.17	97	无气味描述
	4(5)-Carene	0.32	96	-	-	-	-	0.39	96	无气味描述
	Isoterpinolene	-	-	0.16	96	0.49	96	-	-	无气味描述
苯类 Benzenes	对-异丙基甲苯 <i>p</i> -Cymene	1.19	97	-	-	-	-	-	-	有芳香气味
	邻甲基-异丙基苯 <i>o</i> -Cymene	-	-	0.57	95	1.33	94	0.65	95	无气味描述
酮类 Ketones	3-羟基-2-丁酮 Acetoin	-	-	0.08	98	-	-	-	-	奶油香味
醛类 Aldehydes	正辛醛 Octanal	0.35	97	0.23	97	0.43	97	0.76	97	具有类似玫瑰和橙皮的香气
	壬醛 Nonanal	-	-	-	-	-	-	0.1	97	具有玫瑰、柑橘等香气,有强的油脂气味
	(+) -香茅醛 (+) -Citronellal	-	-	-	-	-	-	0.14	94	独特的柠檬香味
	癸醛 Decanal	-	-	-	-	-	-	0.13	97	具有甜香、柑橘香、蜡香、花香

续表 1 (Continued Tab. 1)

化合物种类 Compound type	化合物名称 Compound name	天麻内层组织 Inner tissue of <i>G. elata</i>		天麻外层组织 Outer tissue of <i>G. elata</i>		天麻提取液 Extract of <i>G. elata</i>		天麻固体 Solid of <i>G. elata</i>		气味描述 Odour
		相对含量 Relative content (%)	相似度 Similarity (%)	相对含量 Relative content (%)	相似度 Similarity (%)	相对含量 Relative content (%)	相似度 Similarity (%)	相对含量 Relative content (%)	相似度 Similarity (%)	
	( <i>Z</i> )-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛 ( <i>Z</i> )-3,7-Dimethyl-2,6-Octadienal	0.34	97	-	-	0.13	97	-	-	强烈柠檬气味
	( <i>E</i> )-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛 ( <i>E</i> )-3,7-Dimethyl-2,6-Octadienal	0.46	96	-	-	-	-	-	-	强烈柠檬气味
	柠檬醛 Citral	-	-	-	-	0.16	96	0.11	96	强烈柠檬气味
有机酸 Organic acids	乙酸 Acetic acid	0.18	99	0.27	99	-	-	-	-	刺鼻的醋酸味
	癸酸 Decanoic acid	-	-	0.17	97	-	-	-	-	具难闻气味
醇类 Alcohols	2-乙基己醇 2-Ethyl-1-Hexanol	-	-	0.14	97	-	-	0.09	98	花香
	芳樟醇 Linalool	0.32	97	0.24	96	-	-	0.88	97	铃兰香气
酚类 Phenols	苯酚 Phenol	0.35	97	0.34	98	-	-	-	-	特殊臭味
	间甲酚 <i>m</i> -Cresol	2.61	97	-	-	-	-	-	-	特殊臭味
	对甲基苯酚 <i>p</i> -Cresol	-	-	1.86	97	0.51	97	0.5	97	特殊臭味

注：“-”表示为未检测到该化合物。

Note:“-” indicates that the compound is not detected.

## 2.2 不同部位挥发性成分种类差异

通过对天麻外层组织和天麻内层组织间的成分比较,发现外层组织独有的成分有 6 种: isoterpinolene、邻甲基-异丙基苯、3-羟基-2-丁酮、癸酸、2-乙基己醇、对甲基苯酚;内层组织中独有的成分有 5 种:4(5)-carene、4-异丙基甲苯、(*Z*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛、(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛、间甲酚。通过对天麻提取液和滤渣部分的成分比较,发现提取液中独有的成分有 3 种:(-)- $\beta$ -蒎烯、isoterpinolene、(*Z*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛;滤渣中独有的成分有 5 种:4(5)-carene、壬醛、(+)-香茅醛、癸醛、芳樟醇。上述多种差异性成分的存在,表明天麻组织结构间的生物合成与次级代谢活动也是多样性的,这提示了天麻的内外层组织以及提取液、滤渣组织具备差异化开发的可能性。

## 2.3 不同部位共有挥发性成分

在样品准备过程中,4 组材料均呈现出“马尿”气味,应含有共同的挥发性物质。因此,与组织部位间的差异成分相比,共有成分是本研究关注的重点。

比较天麻内、外层组织,发现共有的成分有 9 种:(+)- $\alpha$ -蒎烯、桉烯、月桂烯、(1*R*)-(+) -反式-异柠檬烯、 $\gamma$ -松油烯、正辛醛、乙酸、芳樟醇、苯酚,这些成分相对含量之和在 2 组均超过 95%。比较天麻

榨汁过滤后所得汁液和固态部分,发现其共有成分有 11 种:(+)- $\alpha$ -蒎烯、桉烯、3-蒎烯、月桂烯、(1*R*)-(+) -反式-异柠檬烯、 $\gamma$ -松油烯、(*Z*)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯、邻甲基-异丙基苯、正辛醛、柠檬醛、对甲基苯酚,这些成分相对含量之和在 2 组均超过 98%。

比较 4 组天麻组织中共同的挥发性成分,发现有 6 种:(+)- $\alpha$ -蒎烯、桉烯、月桂烯、(1*R*)-(+) -反式-异柠檬烯、 $\gamma$ -松油烯、正辛醛。且 6 种成分相对含量之和在 4 组中均超过 94%,这些成分应该对天麻特殊气味的形成具有重要贡献。

## 2.4 气味成分的相对香气值分析

香味活度值 OAV 是指某一香气成分在整个香气体系中的质量或绝对浓度与它的感觉阈值的比值,能准确地评价单一香气组分对整体香气体系的贡献度大小。通过查阅相关专著<sup>[14,15]</sup>、文献<sup>[16,17]</sup>收集相关气味成分的香气阈值,按“1.3.6”下公式计算得相应化合物的相对 OAV。

天麻内层部分中正辛醛(3 500)、间甲基苯酚(1 305)、月桂烯(434.34)、芳樟醇(213.33)的相对香气活力值明显高于其他成分,且 4 种成分的香气活力值占该组总体气味香气活力值的 98.07%,认为这 4 种成分对该组总体气味贡献较大,为该组的

重要气味成分。

同理,天麻表皮部分的重要气味成分为正辛醛(2 300)、对甲基苯酚(930)、月桂烯(390.36)、芳樟醇(160),且4种成分占该组总体气味香气活力值的99.84%;天麻汁液的重要气味成分为正辛醛(4 300)、月桂烯(553.01)、对甲基苯酚(255),且3种成分占该组总体气味香气活力值的99.23%;天麻残渣的重要气味成分为正辛醛(7 600)、芳樟醇

(589.67)、月桂烯(543.37)、对甲基苯酚(250),且4种成分占该组总体气味香气活力值的98.19%(见表2)。

对各组数据分析发现正辛醛、间甲基苯酚、对甲基苯酚、月桂烯、芳樟醇的相对香气活力值显著高于其他成分,且在各组均占相对气味活力值总值的98%以上,表明这些成分可能对天麻的整体特殊气味有较大的贡献。

表2 天麻气味成分相对 OAV

Table 2 Relative OAV of odor components in *G. elata*

化合物类型 Compound type	序号 No.	化合物名称 Compound name	香气 阈值 Odor threshold	天麻内层组织 Inner tissue of <i>G. elata</i>		天麻外层组织 Outer tissue of <i>G. elata</i>		天麻提取液 Extract of <i>G. elata</i>		天麻固体 Solid of <i>G. elata</i>	
				相对 含量 Relative content (%)	OAV	相对含量 Relative content (%)	OAV	相对 含量 Relative content (%)	OAV	相对 含量 Relative content (%)	OAV
烯类 Alkenes	1	(+)- $\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -Pinene	0.120 0	0.550	4.583	0.270	2.250	0.670	5.583	1.190	9.917
	2	(-)- $\beta$ -蒎烯 $\beta$ -Myrcene	0.140 0	-	-	-	-	0.220	1.571	-	-
	3	月桂烯 Myrcene	0.016 6	7.210	434.337	6.480	390.361	9.180	553.012	9.020	543.373
	4	$\gamma$ -松油烯 $\gamma$ -Terpinene	2.140 0	1.010	0.472	0.450	0.210	1.110	0.519	0.610	0.285
苯类 Benzenes	5	4-异丙基甲苯 <i>p</i> -Cymene	0.013 3	1.190	89.474	-	-	-	-	-	-
酮类 Ketones	6	3-羟基-2-丁酮 Acetoin	0.040 0	-	-	0.080	2.000	-	-	-	-
醛类 Aldehydes	7	正辛醛 Octanal	0.000 1	0.350	3 500.000	0.230	2 300.000	0.430	4 300.000	0.760	7 600.000
	8	壬醛 Nonanal	0.003 5	-	-	-	-	-	-	0.100	28.571
	9	(+)-香茅醛 (+)-Citronellal	0.003 5	-	-	-	-	-	-	0.140	40.000
	10	癸醛 Decanal	0.002 0	-	-	-	-	-	-	0.130	65.000
	11	( <i>E</i> )-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛 ( <i>E</i> )-3,7-Dimethyl-2,6-Octadienal	0.040 0	0.460	11.500	-	-	-	-	-	-
	12	柠檬醛 Citral	0.005 0	-	-	-	-	0.160	32.000	0.110	22.000
有机酸 Organic acids	13	乙酸 Acetic acid	6.000 0	0.180	0.030	0.270	0.045	-	-	-	-
	14	癸酸 Decanoic acid	0.500 0	-	-	0.170	0.340	-	-	-	-
醇类 Alcohols	15	2-乙基己醇 2-Ethyl-1-hexanol	8.000 0	-	-	0.140	0.018	-	-	0.090	0.011
	16	芳樟醇 Linalool	0.001 5	0.320	213.333	0.240	160.000	-	-	0.880	586.667
酚类 Phenols	17	苯酚 Phenol	0.300 0	0.350	1.167	0.340	1.133	-	-	-	-
	18	间甲酚 <i>m</i> -Cresol	0.002 0	2.610	1 305.000	-	-	-	-	-	-
	19	对甲基苯酚 <i>p</i> -Cresol	0.002 0	-	-	1.860	930.000	0.510	255.000	0.500	250.000

注:“-”表示为未检测到该化合物。

Note:“-” indicates that the compound is not detected.

## 2.5 成分相对香气活力值主成分分析

天麻不同部位气味浓郁程度存在一定差异,对天麻不同部位挥发性成分的相对香气活力值进行主成分分析。样本间的得分图显示,天麻不同部位之间的存在一定差异(见图1)。

载荷图显示了不同成分对各组组间差异的贡献度大小(见图2)。以正辛醛、月桂烯、(+)- $\alpha$ -蒎烯3种成分对不同部位间差异贡献最为显著,表示其相对含量差异引起的相对香气活力值变化对不同组间气味浓郁程度有较大的影响。

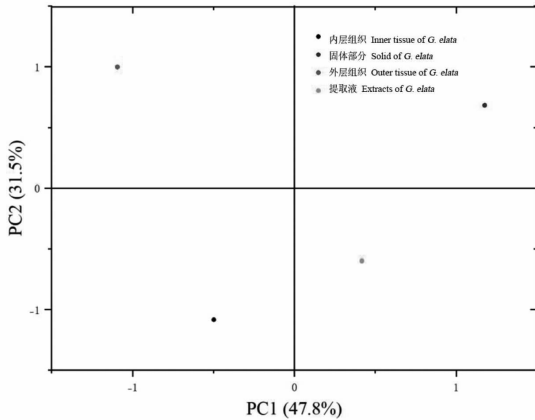


图1 天麻不同部分挥发性成分相对香气活力值 PCA 得分图

Fig. 1 PCA score plot of relative OAV of compounds in different part from *G. elata*

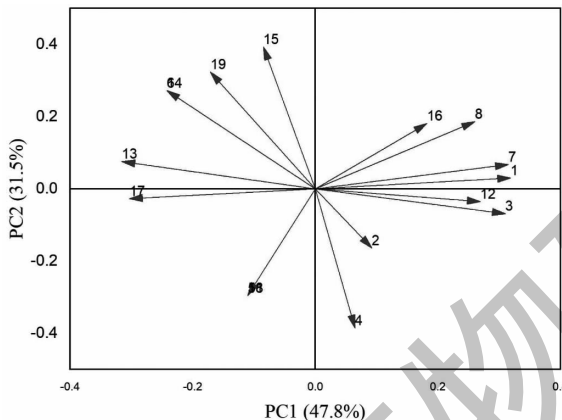


图2 天麻不同部分挥发性成分载荷图

Fig. 2 Loading graphs of relative OAV compounds in different part from *G. elata*

注:图中编号对应表2中的化合物。Note: The numbers represent the compounds in Table 2.

## 2.6 天麻“马尿”气味成分分析

本研究针对天麻不同部位材料的挥发性成分进行顶空-固相微萃取-气质联用检测、鉴定,共得到27种化合物。查阅资料对测得成分的气味描述进行整理,有22种成分具有各种气味,但未见气味描述有与天麻特有的类似“马尿”气味相近的成分。结合之前天麻挥发性成分的相关报道观点,天麻的特殊气味应该是由多种挥发性成分组成,共同形成的复合型气味。

本研究检测的天麻块茎四种组织部位均呈现了较重的“马尿”气味,通过上述对各组共有成分进行分析,发现四种组织部位中有6种相同的挥发性成

分:(+)- $\alpha$ -蒎烯、桉烯、月桂烯、(1R)-(+) -反式-异柠檬烯、 $\gamma$ -松油烯、正辛醛。这些相同的挥发性成分可能是天麻气味的物质基础之一。

天麻挥发性成分的相对香气活力值分析结果显示,正辛醛、间甲基苯酚、对甲基苯酚、月桂烯、芳樟醇5种成分的相对香气活力值显著高于其他成分,且在各组均占相对气味活力值总值的98%以上,表明这些成分对天麻的整体特殊气味有较大的贡献。

天麻不同部位的气味浓郁程度存在一定差异。对挥发性成分相对香气活力值进行主成分分析,评价不同挥发性成分对组间差异的贡献。分析结果显示,月桂烯、正辛醛、(+)- $\alpha$ -蒎烯3种成分的相对香气活力值在不同组差异显著,对组间气味浓郁程度差异形成的贡献较大,即这些成分对天麻的气味有较大的影响。

综上,共有9种挥发性成分(+)- $\alpha$ -蒎烯、桉烯、月桂烯、(1R)-(+) -反式-异柠檬烯、 $\gamma$ -松油烯、正辛醛、间甲基苯酚、对甲基苯酚、芳樟醇可能与天麻气味形成有关。其中,(1R)-(+) -反式-异柠檬烯的相对含量明显高于其余挥发性成分的含量,但查阅该成分无相关气味描述,与天麻特殊气味的形成有关的可能性较小。

剩余8种成分中(+)- $\alpha$ -蒎烯具有松木、针叶及树脂样的气味,桉烯具有潮湿的泥土气味,月桂烯具有清淡的香脂香气,正辛醛具有类似玫瑰和橙皮的香气, $\gamma$ -松油烯具有桂皮、酸橙香味,芳樟醇具有铃兰香气,间甲基苯酚和对甲基苯酚均具有特殊臭味。这8种气味成分或为天麻不同部位的共有成分;或具有较高的相对香气活力值,对整体气味形成贡献较大,应为天麻的“马尿”气味形成的物质基础的一部分。同时,分析结果正辛醛、月桂烯2种成分不但为天麻不同部位共有的成分,且其香气活力值较高,且主成分分析结果表明,其在不同部位的含量差异引起的相对香气活力值变化会显著影响天麻的气味浓郁程度,表明这2种成分是天麻气味形成的主要成分。

## 3 讨论与结论

气味是食物风味的重要组成部分,天麻的特殊气味影响着人们对于其作为药食同源应用时的接受度。使用传统经验对气味感官判别是目前最常见的方法,但传统的感官描述具有主观性和个体差异,缺乏较为客观统一的标准。采用现代分析技术对天麻等食药同源品种气味进行更加客观的鉴别和数字化

分析,对于具有不适性气味的药食同源品种的应用具有重要意义。

此前,Wang等<sup>[18]</sup>考察了不同提取方式对天麻挥发性成分的影响,Guan等<sup>[3,4]</sup>对天麻不同变型中的挥发性成分进行了分离鉴定。Liu等<sup>[8]</sup>对天麻炮制前后的挥发性成分差异进行了检测。Qiu等<sup>[12]</sup>对天麻挥发性成分的顶空气质联用条件进行了优化。这些学者对天麻挥发性成分的研究为天麻的开发利用和进一步研究提供了技术参考,但更多地关注挥发性成分具有的药理功效,未对挥发性成分与天麻特殊气味的关联进行探讨。

Huang等<sup>[9]</sup>使用同时蒸馏萃取的方法对乌红干天麻的挥发性成分进行了分析,共测得35种挥发性成分,其中11种挥发性成分具有风味,5种挥发性成分具有药物功效。其中发现2,3,5,6-四甲基吡嗪具有发霉味,认为其可能为天麻“马尿味”的来源。在本实验中,并未检测到2,3,5,6-四甲基吡嗪的存在,推测其可能的原因为:进行实验的天麻品种、产地环境、天麻的新鲜程度、挥发性成分提取方法及进样方式等方面存在一定差异。课题组选择对天麻中质优者乌天麻作为研究对象,采用顶空固相微萃取进样方法对鲜天麻冻干粉末的气味成分进行分析,在样品选择,处理及进样方式上尽可能避免实验处理对天麻挥发性成分的影响。

本实验采用HS-SPME-GC-MS方法从天麻样品中共鉴定到27种挥发性成分,以烯类含量最高,其次为酚类、苯类、醛类、醇类,有机酸类和酮类,其中22种成分有相应的气味描述,认为天麻的特殊气味是由多种成分共同形成的复合型气味。天麻不同部位共有成分分析,相对香气活力值分析,主成分分析结果显示(+)- $\alpha$ -蒎烯、桉烯、月桂烯、 $\gamma$ -松油烯、正辛醛、间甲基苯酚、对甲基苯酚、芳樟醇8种成分为天麻气味成分的部分物质基础,其中正辛醛、月桂烯是天麻气味形成的两种主要成分。

本研究初步明确了天麻的挥发性气味组分并对其中的气味贡献主要成分做了一些探讨,后续将进一步使用分子感官科学结合代谢组学探索在生产加工过程中进行一些干预以减轻天麻的不适性气味。

#### 参考文献

1 Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China; Vol I (中华人民共和国药典:第一部)[M]. Beijing: China Medical Science Press,

2020;205-206.

2 Xia Y, Tang XQ, Ke XG, et al. *Gastrodia* powder of Wistar rats and the chronic toxicity test through the mouth [J]. J Guizhou Med Univ (贵阳医学院学报), 2020, 49:502-505.

3 Guan P, Shi JM, Gao YQ. Study on the volatile components of *Gastrodia elata* [J]. J Sichuan Norm Univ: Nat Sci (四川师范大学学报:自科版), 2008, 31:615.

4 Guan P, Shi JM, Gao YQ. Study on the volatile components from *Gastrodia elata* Bl. f. *glauca* S. Chow and the antibiotic activities [J]. J Sichuan Nor Univ: Nat Sci (四川师范大学学报:自科版), 2008, 33:101-105.

5 Xiong RQ, Wang R, Chen SF, et al. Volatile components of *Gastrodia elata* Bl. from three different regions [J]. Hubei Agr Sci (湖北农业科学), 2014, 53:4167-4169.

6 Xiong RQ, Zhao F, Wang R, et al. Analysis of volatile components of four *Gastrodia elata* Bl. variants [J]. Zhejiang Agr Sci (浙江农业科学), 2014, 55:1364-1367.

7 Lu YL. Analysis of volatile components and development of the products of walnut and *Gastrodia elata* [D]. Guiyang: Guizhou University (贵州大学), 2016.

8 Liu XY, Zhao SF, Zhao FP, et al. Simultaneous distillation-extraction and GC-MS analysis of *Gastrodia elata* [J]. Edible Med Mushrooms (食药菌), 2014, 22:214-216.

9 Huang MZ, Li X. Kind and content of volatile components in *Gastrodia elata* by SDE-GC-MS analysis [J]. Guizhou Agr Sci (贵州农业科学), 2018, 46:110-113.

10 Cao S, Zhao CF, Ma FW, et al. Aroma quality of different harvesting period *Gastrodia elata* by electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry [J]. North Hortic (北方园艺), 2019, 19:87-94.

11 Qiu HY, Zhou X, Wu LJ, et al. Analysis of volatile components in *Gastrodia elata* by HC-GCMS [J]. Lishizhen Med Mater Med Res (时珍国医国药), 2019, 30:2368-2369.

12 Li YQ. Isolation, identification, preservation and evaluation of germination fungus and *Armillaria* species from *Gastrodia elata* Bl. in Changbai Mountain [D]. Changchun: Jilin Agricultural University (吉林农业大学), 2021.

13 Lee SM, Chung SJ, Lee OH, et al. Development of sample preparation, presentation procedure and sensory descriptive analysis of green tea [J]. J Sensory Stud, 2008, 23:450-467.

14 Van Gemert LJ. Compilations of flavour threshold values in water and other media [M]. Netherlands: Oliemans Punter & Partners BV, 2003.

15 Sun BG. Food Flavoring (食用调香术) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003