

# 会东块菌香气成分的 GC-MS 分析

张世奇<sup>1,2</sup>, 阚建全<sup>1,2,\*</sup>

(1.西南大学食品科学学院, 重庆 400715; 2.重庆市农产品加工及贮藏重点实验室, 重庆 400715)

**摘要:**采用超声溶剂萃取、同时蒸馏萃取、固相微萃取 3 种方法对会东块菌香气进行提取后, 用气相色谱-质谱联用(GC-MS)法结合计算机检索对其进行成分分析和鉴定。结果表明: 采用超声溶剂萃取法的萃取物中共分离出 80 个峰, 鉴定出 65 种化合物, 占总组分的 93.59%; 用同时蒸馏萃取法的萃取物中共分离出了 91 个峰, 鉴定出了 67 种化合物, 占总组分的 90.45%; 用固相微萃取法的萃取物中共分离出 64 个峰, 鉴定出 50 种化合物, 占总组分的 75.15%; 综合比较, 采用 3 种方法共分离鉴定出 142 种香气物质, 其中主要香气物质 23 种, 3 种提取方法中同时蒸馏萃取法效果最优。

**关键词:**会东块菌; 香气成分; 气相色谱-质谱联用(GC-MS); 萃取方法

## Aroma Compound Analysis of *Tuber huidongense* by GC-MS

ZHANG Shi-qi<sup>1,2</sup>, KAN Jian-quan<sup>1,2,\*</sup>

(1. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China ;

2. Chongqing Key Laboratory of Produce Processing and Storage, Chongqing 400715, China)

**Abstract:** Three different sample pretreatment methods, namely ultrasonic-assisted solvent extraction (UASE), simultaneous distillation and extraction (SDE), solid-phase micro-extraction (SPME) were used to analyze the composition of aroma compounds of *Tuber huidongense* by GC-MS. UASE extraction resulted in 80 separated peaks, of which 67 were identified, accounting for 93.59% of the total extract. The number of separated peaks in SDE-derived extract was 97, including 67 identified compounds, representing 90.45% of the total extract. A total of 64 peaks were separated in the chromatogram of SPME-derived extract and 50 of them were identified, accounting for 75.15% of the total extract. The total number of aroma compounds extracted by the three methods was 142, including 23 major aroma compounds. Overall, SDE was the best method among them.

**Key words:** *Tuber huidongense*; aroma compounds; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); extraction methods  
中图分类号: TS202 文献标识码: A 文章编号: 1002-6630(2011)08-0281-05

块菌(perigord truffle)又称块菇、松露、无娘果、猪拱菌、隔山撬等, 拉丁名称为 *Tuber huidongense*, 属于子囊菌亚门、块菌目、块菌科、块菌属<sup>[1-3]</sup>, 是地下生菌物中一个比较重要的子囊菌类群, 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, 是与树木共生的外生菌根型药食两用真菌。块菌的主要生理活性成分有  $\alpha$ -雄烷醇( $\alpha$ -androstenol)、神经酰胺( $N$ -stearyl-phytosphingosine)、块菌多糖(polysaccharide of *Tuber huidongense*)等。其中  $\alpha$ -雄烷醇是一种类固醇化合物, 具有调节女性月经周期、引起女性性兴奋的功能, 早

在 1951 年就从女性的尿液和男性的腋下汗液中被检测出来, 被认为具有一定的催欲作用<sup>[4]</sup>。还研究发现未阉公猪的唾液中也含有该化合物, 其能使母猪的情绪变得激动而引诱公猪与其交配, 所以国外常利用母猪的嗅觉来寻找块菌<sup>[5]</sup>。虽然,  $\alpha$ -雄烷醇是否具有类似于性激素作用还不能完全确定, 但法国人已把该化合物加到男性香水中, 且价格十分昂贵。神经酰胺具有保湿(可以作为皮肤屏障)、诱导细胞凋亡、抗肿瘤、免疫调节等功能<sup>[6-7]</sup>; 块菌多糖具有抗肿瘤并参与免疫调节等功能<sup>[8]</sup>。目前, 国内对块菌香气成分的研究报道较少。本研究拟对会东块菌的香气成分进行分析及鉴定, 以期为进一步

收稿日期: 2010-07-09

作者简介: 张世奇(1983—), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品质量与安全控制。E-mail: qiqiqi249@163.com

\* 通信作者: 阚建全(1965—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品化学与营养学、食品生物技术。

E-mail: ganjq1965@163.com

步开发利用块菌提供实验数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

块菌产自四川省会东县,真空包装后冻藏待用。无水乙醚、无水硫酸钠等均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

同时蒸馏-萃取装置(simultaneous distillation extraction, SDE) 自制; KQ3200DB 超声萃取装置 江苏昆山市超声仪器有限公司; 手动固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)装置 美国 Supelco 公司; 萃取头为 100  $\mu$ m PDMS; GC-MS2010 气质联用仪 日本岛津分析仪器有限公司; RE52-98 旋转蒸发仪 上海亚荣生化仪器厂; SX2-8-10G/T 马弗炉 河南中良科学仪器有限公司; BM254C 打浆机 广东美的精品电器制造有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 超声溶剂萃取法(ultrasonic-assisted solvent extraction, USE)萃取会东块菌的香气物质<sup>[9]</sup>

准确称取 20g 块菌样品(新鲜块菌样品经打浆机磨碎打均,其中鲜样含水量为 35%),放入 250mL 锥形瓶中,加入 50mL 重蒸乙醚,于 45℃ 条件下和在 100% 功率条件下超声回流萃取 30min,分离出萃取液,然后在同样条件下将萃取过的块菌样品再萃取 1 次;然后合并两次萃取液,再用经过活化的无水硫酸钠(活化条件:马弗炉 450℃ 加热 4h)干燥过夜后,使用旋转蒸发仪浓缩至 1mL,置冰箱冷藏,待 GC-MS 分析。

#### 1.3.2 同时蒸馏萃取法(SDE)萃取会东块菌的香气物质<sup>[10-11]</sup>

准确称取 20g 块菌样品(同 1.3.1 节),放入 500mL 圆底烧瓶中,加入 300mL 蒸馏水,接同时蒸馏萃取装置的右端,用电热套加热至沸腾,同时蒸馏左端接 100mL 圆底烧瓶,内装 50mL 重蒸乙醚,于 45℃ 条件下恒温提取 3h 后,再向萃取溶剂中加入经活化的无水硫酸钠(活化条件同 1.3.1 节)适量,放入冰箱内干燥过夜后,再用旋转蒸发仪浓缩至 1mL,置冰箱中冷藏,待 GC-MS 分析。

#### 1.3.3 固相微萃取法(SPME)萃取会东块菌的香气物质<sup>[12-13]</sup>

准确称取 10g 块菌样品(同 1.3.1 节),置于 15mL 专用采样瓶中,然后将 SPME 注射头(使用前其石英纤维头先在 250℃ 氦气中预热 0.5h)插入样品瓶中,在样品上方(每次吸附均须保证石英纤维头都位于样品上方的同一位置)顶空吸附 30min 后(萃取环境温度为 45℃,水浴加热),GC-MS 进样,脱附 5min 后分析检测。

### 1.4 GC-MS 分析条件

色谱柱: HP5-MS 石英弹性毛细管柱(30m  $\times$  0.25mm, 0.25  $\mu$ m); 升温程序: 色谱柱初始温度 45℃,保持 5min,以 8℃/min 升温至 170℃,保持 5min;以 8℃/min 升温至 230℃,保持 10min; 进样口温度 250℃,载气(He)流速 1mL/min,压力 2.4kPa,进样量 0.5  $\mu$ L; 分流比: 同时蒸馏萃取和超声溶剂萃取为 1:2,固相微萃取为不分流进样。

质谱条件: 电子轰击(EI)离子源; 检测器电压 830eV; 离子源温度 250℃; 接口温度 250℃; 溶剂延迟时间 3.5min; ACQ 方式: Scan; 扫描速度: 5600u/s; 质量扫描范围:  $m/z$  40~400。

NIST 05s.LIB 和 NIST 05.LIB 谱库。

## 2 结果与分析

### 2.1 会东块菌香气成分的 GC-MS 分析鉴定

会东块菌采用超声溶剂萃取法、同时蒸馏萃取法和固相微萃取法提取的萃取物的总离子流图分别见图 1~3。经仪器所配置的 NBS 谱库进行检索(匹配度均在 90% 以上),组分的相对含量经数据处理系统按峰面积归一化法计算得出,其分析结果见表 1。

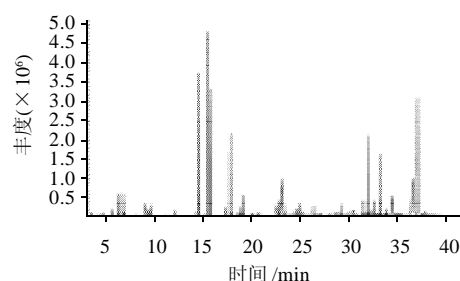


图1 会东块菌 USE 提取物的气相色谱-质谱总离子流图  
Fig.1 Total ion current chromatogram of aroma compounds extracted by USE from *T. huidongense*

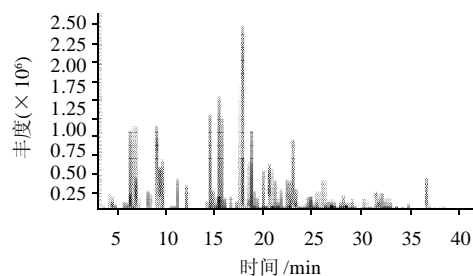


图2 会东块菌 SDE 提取物的气相色谱-质谱总离子流图  
Fig.2 Total ion current chromatogram of aroma compounds extracted by SDE from *T. huidongense*

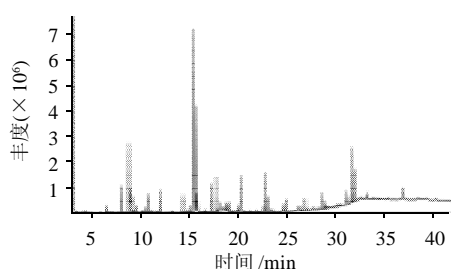


图3 会东块菌 SPME 提取物的气相色谱-质谱总离子流图

Fig.3 Total ion current chromatogram of aroma compounds extracted by SPME from *T. huidongense*

表1 会东块菌的香气组分及相对含量

Table 1 Volatile compounds and their relative contents in USE-, SDE- and SPME-derived extracts from *T. huidongense*

序号	化合物名称	相对分子质量	质量相对含量/%		
			SPME	SDE	USE
1	$\beta$ -水芹烯	136	3.41	8.32	—
2	月桂烯	136	3.27	—	0.09
3	柠檬烯	136	9.20	8.83	2.00
4	桉油精	154	2.10	1.96	1.27
5	甲磺酸酐	174	0.28	—	—
6	2-甲基-1-丁醇	88	0.91	2.72	—
7	$\gamma$ -松油烯	136	0.53	—	—
8	反式- $\beta$ -罗勒烯	136	1.91	—	—
9	3-辛酮	128	1.91	—	—
10	百里香素	134	0.18	—	—
11	(+)-4-萜烯	136	0.16	—	—
12	$\beta$ -松油醇	126	2.11	—	—
13	青蒿酮	152	0.14	—	—
14	3-辛醇	130	2.34	0.29	0.24
15	白菊酮	152	0.31	—	0.11
16	2-辛烯醛	126	0.68	0.20	0.14
17	戊基乙基甲基醇	128	13.70	—	—
18	乙酸	60	2.37	—	—
19	鲸蜡烷	226	0.20	—	—
20	二甲苯	136	2.66	—	0.53
21	芳樟醇	154	2.89	—	4.52
22	醋酸沉香醇酯	196	0.21	1.46	0.20
23	异丁酸	88	0.61	—	—
24	丁香烯	204	0.17	1.72	0.16
25	3,5-二甲苯酚	150	0.48	0.25	13.66
26	辛烯醇	128	0.89	20.43	7.98
27	高藜芦醚	152	0.48	—	0.99
28	3-壬烯醇	182	0.14	—	—
29	3-甲基丁酸	102	2.55	—	—
30	3-甲氧基-5-甲基苯酚	138	0.16	—	—
31	3,4-二甲氧基苯	152	4.14	4.99	0.82
32	己酸	116	0.16	—	—
33	1,3,4-三甲基-3-环己烯酮	152	0.29	1.35	—
34	苯乙烯醇	122	0.85	—	—
35	3-甲基肉桂酸	146	0.96	—	—
36	<i>N,N</i> -二甲基-1-十五烷	255	0.44	0.387	—
37	3,4,5-三甲氧基甲苯	182	0.50	0.88	—
38	2-丁酰基-5-丙基噻吩	182	0.19	—	—
39	软脂酸甲酯	270	1.11	—	—
40	油酸甲酯	296	0.20	—	—
41	棕榈酸乙酯	284	0.46	—	0.15

续表1

序号	化合物名称	相对分子质量	质量相对含量/%		
			SPME	SDE	USE
42	棕榈酸甲酯	270	0.20	—	—
43	2,4-二叔丁基苯酚	206	0.24	0.37	0.27
44	1,2-苯二乙酸二乙酯	222	0.11	—	—
45	9-十八碳烯酸甲酯	296	1.07	—	—
46	9-十八碳烯酸乙酯	310	0.46	—	—
47	( <i>Z,Z</i> )-9,12-十八碳二烯酸甲酯	294	4.15	—	—
48	( <i>E,E</i> )-9,12-十八碳二烯酸乙酯	308	2.74	—	—
49	2-乙酰基-(+)-2-萜烯	178	0.16	—	—
50	[2-(4-十六酰氧基-5-羟基-3-羧基呋喃-2-烯)-2-羟乙基]十六酸酯	652	1.46	0.11	—
51	$\alpha$ -蒎烯	136	—	0.87	0.19
52	2-甲基-5-异丙基-二环[3.1.0]-2-己烯	98	—	0.43	—
53	己醛	100	—	0.45	—
54	$\beta$ -香叶烯	136	—	3.59	0.13
55	桉叶素	154	—	1.96	—
56	1-甲基-2-异丙基苯	134	—	1.62	—
57	3-羧基-1-辛烯	126	—	1.02	—
58	环己醇	100	—	4.02	10.96
59	<i>a</i> -甲基- <i>a</i> -(4-甲基-3-四烯基)甲基环氧乙烷	170	—	0.69	—
60	1-甲基-4-(1-甲基)乙烯基环己醇	154	—	0.45	—
61	苯甲酰胺	121	—	0.24	—
62	9-辛基-十七烷	352	—	0.13	0.05
63	[1 <i>S</i> -(1 <i>a</i> ,2 <i>β</i> ,4 <i>β</i> )]-1-甲基-1-乙基-2,4-二(1-甲基乙基基)环己烷	204	—	0.39	—
64	4-甲基-1-异丙基-3-环己烯-1-醇	154	—	4.76	—
65	( <i>E,E,E</i> )-2,6,6,9-四甲基-1,4,8-环十-碳三烯	204	—	1.23	—
66	<i>a</i> , <i>a</i> ,4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇醋酸酯	196	—	0.56	—
67	<i>a</i> , <i>a</i> ,4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇	154	—	2.18	—
68	(1 <i>a</i> ,4 <i>a</i> , <i>a</i> ,8 <i>a</i> )-7-甲基-4-亚甲基-1-甲基-1,2,3,4,4 <i>a</i> ,5,6,8 <i>a</i> -八氢化萘	204	—	1.92	—
69	11-桉叶二烯	204	—	0.14	—
70	反式-3-甲基-6-异丙基-2-环己烯-1-醇	154	—	0.14	—
71	醋酸盐-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇	154	—	0.51	—
72	6,6-二甲基-2-羟甲基二环[3.1.1]-2-庚烯	204	—	0.10	—
73	二十一烷	296	—	1.84	0.18
74	( <i>Z</i> )-3,7-二甲氧基-2,6-辛二烯-1-醇	152	—	0.62	—
75	4-(1-丙基基)-1-甲氧苯	148	—	3.77	—
76	$\alpha$ , $\alpha$ ,4-三甲基苯甲醇	150	—	0.20	—
77	苯乙醇	122	—	0.31	—
78	4-(2-甲基-1-己烯基)-2-丁烯醛	164	—	0.49	—
79	2,6-二甲基-3,7-辛烯-2,6-二醇	170	—	0.26	—
80	十二醇	186	—	0.11	0.23
81	( <i>E</i> )-3,7,11-三甲基甲 1,6,10-十二三烯-3-醇	296	—	0.86	—
82	丁酸-1(2-甲基丙基)-2-炔戊酯	222	—	0.16	—
83	2( <i>E</i> )-5-甲基-2-苯基乙基基醛	210	—	0.24	—
84	8-甲基-1-十-烯	180	—	0.10	—
85	二十碳烷	282	—	0.11	—
86	1,2,3-三甲氧基-5-甲基苯	182	—	0.22	—
87	7-羟基-1,1,7-三甲基-4-亚甲基烯环丙基并氢化甘菊环	220	—	0.20	—
88	2,6-二甲基-1,7-八二乙基基-3,6-二醇	170	—	0.08	—
89	<i>n</i> -杜松醇	222	—	0.19	0.05
90	1,4-二(4-甲氧基苯氧基)丁烷	298	—	0.09	—

续表 1

序号	化合物名称	相对分子质量	质量相对含量/%		
			SPME	SDE	USE
91	1-(3-甲基-2-丁烯氧基)-4-(1-丙烯基)苯	202	—	0.25	—
92	三十六烷	506	—	0.23	—
93	7-顺-十六碳烯醛	238	—	0.10	—
94	9,12-顺-顺十八碳二烯酸	280	—	1.69	—
95	9,12-十八碳二烯酸乙酯	308	—	0.16	—
96	1,2-苯二乙酸异丙酯	278	—	0.39	—
97	四十烷	562	—	0.16	—
98	1-(2-羟基-4,6-二甲氧基苯基)乙酰	196	—	0.28	—
99	8-11-十八碳二烯乙酸乙酯	294	—	0.11	—
100	三十二烷	562	—	0.16	—
101	十五酸	242	—	1.42	12.20
102	癸烷	170	—	—	0.19
103	松油二烯烯	136	—	—	0.16
104	甲苯	92	—	—	0.28
105	溴化十六烷基吡啶	98	—	—	0.78
106	异丁醇	74	—	—	1.85
107	香桉烯	136	—	—	2.80
108	活性戊醇	88	—	—	1.09
109	1-烯-3-辛酮	126	—	—	0.48
110	3,7-二甲基-壬烷	156	—	—	0.05
111	十六烷	226	—	—	0.67
112	环辛醇	150	—	—	1.21
113	$\alpha$ -糠基醇	92	—	—	0.14
114	2,6,10,15-四甲基-十七烷	296	—	—	0.62
115	二叔丁对甲酚	220	—	—	0.29
116	苯乙烯醇	122	—	—	0.42
117	4-(2-甲基环己烷-1-烯基)-丁醇-2-丁烯	164	—	—	0.98
118	苦橙油醇	222	—	—	0.57
119	安息酸	182	—	—	0.06
120	油酸	372	—	—	0.35
121	2-乙基己基酯亚硫酸	278	—	—	0.11
122	棕榈酸甲酯	270	—	—	0.20
123	棕榈酸乙酯	284	—	—	0.15
124	4-(2-丙烯基)-酚	134	—	—	0.55
125	环己烷羧酸 4-丁基-4-丙基苯酯	154	—	—	0.11
126	3,8-二甲基-十一烷	184	—	—	0.10
127	异丁基月桂酸酯	198	—	—	0.12
128	棕榈酸丁酯	312	—	—	0.25
129	(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸乙酯	390	—	—	0.67
130	3,5,24-三甲基四十烷	278	—	—	0.28
131	2-丁基-1-辛醇	186	—	—	0.11
132	油酸乙酯	310	—	—	0.77
133	反式-2-癸烯醇	156	—	—	0.11
134	9,12-十八碳二烯酸	280	—	—	0.15
135	亚油酸乙酯	308	—	—	4.12
136	酞酸丁酯	278	—	—	0.36
137	油酸癸酯	422	—	—	0.69
138	9,12-十八碳二烯酸乙酯	308	—	—	3.42
139	花生酸	312	—	—	0.41
140	(E)-9-十八碳烯酸	282	—	—	1.33
141	异丙基亚油酸酯	322	—	—	1.47
142	麝香内酯	252	—	—	8.00

由图 1 和表 1 可以看出,采用超声溶剂萃取法的萃取物中共分离出了 80 个峰,鉴定出 65 种化合物,占总组分的 93.59%。其中醇类含量最多,有 12 种,占总组分的 20.29%;其次为酯类 14 种,占总组分的 19.92%;再次为酸类和酚类物质;烷烃类和醛类物质检出量较

少。同时,检出成分中含量最多的为十五酸,为 12.20%;其次为环己醇,含量为 10.96%。

由图 2 和表 1 可以看出,用同时蒸馏萃取法的萃取物中共分离出了 91 个峰,鉴定出 67 种化合物,占总组分的 90.45%。其中检出烯类物质有 11 种,占总组分的 26.26%;醇类物质 16 种,占总组分的 17.7%;其他酸、酯、醛、烷烃类物质检出量较少。同时,检出量最多的为辛烯醇,占总组分的 20.43%。

由图 3 和表 1 可以看出,用固相微萃取法的萃取物中共分离出了 64 个峰,鉴定出 50 种化合物,占总组分的 75.15%。其中检出醇类物质 8 种,占总组分的 23.83%;烯类物质 8 种,占总组分的 17.12%;酯类物质 11 种,占总组分的 12.17%;其他酸、醛、酮等化合物检出含量比较少。同时,检出含量最高的物质为戊基乙烯基甲醇,占总组分的 13.70%,其次为柠檬烯,占总组分的 9.20%。

2.2 会东块菌香气成分 3 种提取方法的比较

表 2 会东块菌主要香气成分的相对含量  
Table 2 Relative contents of the major aroma compounds in *T.huidongense*

类别	化合物名称	相对分子质量	质量相对含量/%
醇类	辛烯醇	128	20.43
	芳樟醇	154	4.52
	$\beta$ -松油醇	126	2.11
	环己醇	100	10.96
	异丁醇	74	1.85
	活性戊醇	88	1.09
	环辛醇	150	1.21
	3-辛醇	130	2.34
	<i>n</i> -杜松醇	222	0.19
	柠檬烯	136	9.20
烯类	$\gamma$ -松油烯	136	0.22
	香桉烯	136	2.80
	$\alpha$ -蒎烯	136	0.87
	麝香内酯	252	8.00
酯类	9,12-十八碳二烯酸乙酯	308	0.16
	油酸乙酯	310	0.77
	亚油酸乙酯	308	4.12
	异丙基亚油酸酯	322	1.47
酸类	十五酸	242	12.20
	十八碳二烯酸	280	0.15
	(E)-9-十八碳烯酸	282	1.33
醛类	2-辛烯醛	126	0.68

综合 3 种方法,在精油得率方面:同时蒸馏萃取法的精油得率最大且纯度较高,色泽淡黄色透明清晰,香味浓郁,经 GC-MS 分析,此方法所含有效香气成分种类为 67 种,有效香气成分含量所占比重最大;溶剂萃取法的精油得率偏低且色泽透明度不高,精油香味略

带萃取溶剂的气味。经 GC-MS 分析, 所含有效香气成分 65 种; 固相微萃取法对于以上两种方法比较快捷简便, 但 GC-MS 分析效果不好, 仅检出有效香气成分 50 种。所以从得率、香气成分种类检出、含量和感官评定结果方面来说, 同时蒸馏萃取法是提取会东块菌香气成分的最优方法, 但如果再以固相微萃取法和溶剂萃取法加以辅助和补充, 就会使分析结果更为全面和完善。

经检测分析, 会东块菌的主要香气成分是烯醇类、烯类、酯类、酸类和酚类物质(表 2)。这二十几种物质大多在 3 种方法中均有检出, 都属于具有赋予香气功能的挥发性物质。其中辛烯醇与块菌中所含的活性物质  $\alpha$ -雄烷醇结构非常相似, 同属于烯醇类物质, 在 3 种方法中均有检出且含量颇高, 有浓郁的鲜菇味, 且烯醇类物质又能与脂肪酸进一步反应形成酯<sup>[14]</sup>, 是对会东块菌香气作出最大贡献的物质之一。芳樟醇、 $\beta$ -松油醇和  $n$ -杜松醇均属于具有特殊香味的挥发性物质, 也就赋予了会东块菌那种独特的香气。此外, 例如 3-辛醇具有类似的鱼肝油味, 2-辛烯醛有甜、酚味等。上述风味物质与研究报道的食用菌的特征性风味物质基本相同, 但具有香辛料香气的  $\beta$ -水芹烯, 具有森林木香气的香桉烯, 香茅油似木香气的松油烯, 麝香内酯等是会东块菌所特有的特殊风味物质<sup>[15]</sup>。

### 3 讨 论

由实验结果可知, 会东块菌主要香气成分中醇类物质含量最多, 低浓度的醇令人有陶醉感, 心态比较平静, 正是由于它们的含量很高, 而且多是不饱和的烯醇类物质。在众多的论述块菌特殊的香气时, 都描述到了其特殊的浓郁香气, 那种闻起来让人似醉欲醉的味道, 可见烯醇类物质对会东块菌的香气的主要贡献。对于烯类化合物来说, 其中柠檬烯、水芹烯、松油烯含量最多, 尤以柠檬烯的含量最高。其化学性质非常活泼, 在光照下可以自动氧化成一系列的氧化单环单萜, 如柠檬烯-1,2-氧化物、香芹酮、柠檬烯-2-氢过氧化物等。这类氧化物不稳定, 继续暴露在光和空气又可进一步转化为香芹酮等<sup>[16-17]</sup>。松油烯是一种呈香茅油似木香气, 微带甜柑橘味, 而且它可以有  $\alpha$ -蒎烯通过催化剂合成, 也可以是松油醇在酸的作用下脱水而得<sup>[18]</sup>。在烯类当中还含有丁香烯、月桂烯、水芹烯、香桉烯等这些呈味物质, 它们相互作用, 也就造成了块菌这种独特的风味。对于酯类物质来说, 大多数的酯类具有花、果香气, 会使块菌形成愉快的风味。从 3 种萃取方法来看: 酯类在块菌中含量较多, 仅次于醇类和烯类。其中含量较多的为麝香内酯、(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸甲酯、亚油酸乙酯、(E,E)-9,12-十八碳二烯酸乙酯等。其中麝香内酯是一种香精香料, 具有一种细致的麝香香气, 轻微的果香伴有木香底韵, 可用于个人的护理和

香水中, 这已经在工业化化妆品中应用。其中的亚油酸乙酯、油酸乙酯、十八碳二烯酸乙酯、棕榈酸甲酯、棕榈酸乙酯等大部分都是香精原料, 特别如亚油酸乙酯还是合成前列腺素的原料, 能直接影响着动物的生长和繁殖的能力, 而且还具有降低血清胆固醇和低密度蛋白胆固醇的作用<sup>[19-20]</sup>。有文献表明, 块菌这种特殊的香气可以引发性冲动, 调节生殖系统的功能, 这些功能和  $\alpha$ -雄烷醇有很大的相关性, 但和亚油酸乙酯这种物质也不无相关。

### 4 结 论

由精油提取效果及 GC-MS 分析得出, 3 种萃取方法中同时蒸馏萃取法最优; 从 3 种萃取方法的萃取物中, 共分离鉴定出 142 种香气物质, 其中主要香气物质 23 种, 由烯醇类、烯类、酯类、酸类和酚类物质构成。

### 参考文献:

- [1] 魏景超. 真菌鉴定手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978.
- [2] CHEN Huiqun, LIU Hongyu, YANG Yuemei, et al. Studied on the ecological and physiology property of truffle[J]. Resource Development & Market, 1999, 15(1): 11-15.
- [3] CHEN Yinglong. Mycorrhizal formation of *Tuber melanosporum*[J]. Edib Fungi China, 2002, 21(5): 15-17.
- [4] KOHL J V, FINK B, KARL G, et al. Hum an phero-mones: integrating neuroendocrinology and ethology[J]. Neuroendocrinol, 2001, 22(6): 309-321.
- [5] ZHANG Yu, HUANG Jiazi, WANG Dengjin, et al. Modifying the synthetic method of the pig exohormone 5-androst-16-en-3-01[J]. China Pharm Univ, 1991, 22(6): 367-368.
- [6] PU Yunfeng, ZHANG Wenmin, ZHONG Geng. Application and function of ceramide[J]. Journal of Cereals Oils, 2005, 20(7): 14-16.
- [7] MORENO G, MANJON J L, DIEZ J, et al. *Tuber pseudohimalayense* sp. nov. an asiatic species commercialized in Spain, similar to the "Perigord" truffle[J]. Mycotaxon, 1997, 63(3): 217-224.
- [8] 胡慧娟, 李佩珍, 林涛, 等. 块菌多糖对小鼠肿瘤及免疫系统的影响[J]. 中国药科大学学报, 1994, 25(5): 289-292.
- [9] 储国海, 陆明华, 舒明, 等. 烟草致香成分超声溶剂萃取-气相色谱-质谱法研究[J]. 香料香精化妆品, 2006, 2(1): 17-21.
- [10] 谢功均, 陈发河, 吴光斌. 同时蒸馏萃取法提取柚皮油的研究[J]. 香料香精化妆品, 2008, 4(2): 17-19.
- [11] 田怀香, 衣宇佳, 郑小平. 同时蒸馏萃取与气相色谱-质谱法分析国产干酪挥发性风味物质[J]. 食品工业科技, 2009, 30(4): 73-80.
- [12] 杨再波, 赵超. 固相微萃取/气相色谱/质谱法分析蔓荊子挥发性化学成分[J]. 河南大学学报: 医学版, 2006, 25(3): 17-18.
- [13] 郭守军, 杨永利, 黄佳红, 等. 乌榄果实挥发性化学成分的 GC-MS 分析[J]. 食品科学, 2009, 30(12): 251-253.
- [14] 胡劲光, 刘延琳. 山茱萸鲜果香气成分的 GC-MS 分析[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2009, 37(1): 195-198.
- [15] 张树庭, 黄步汉. 食用菌的营养价值[J]. 食用菌, 1987(1): 44.
- [16] 江纪武, 肖庆祥. 植物药有效成分手册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986.
- [17] 王伟江. 天然活性单萜-柠檬烯的研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2005(1): 33-37.
- [18] 胡宏成, 曾韬. 蒎烯合成异松油烯的研究[J]. 生物质化学工程, 2007, 47(1): 19-21.
- [19] 吴建良, 郝聪俐, 宋晓华, 等. 药用亚油酸乙酯的研制[J]. 浙江化工, 2004, 35(5): 5-14.
- [20] 郭华, 侯冬岩, 回瑞华, 等. 气相色谱-质谱法分析籽瓜中的化学成分[J]. 食品科学, 2009, 30(10): 173-175.