

# 西南地区不同产地松茸挥发性成分分析

黄小菲, 罗强, 丁祥, 叶海霞, 杨志荣\*

(四川大学生命科学学院, 生物资源与生态环境教育部重点实验室, 四川 成都 610064)

**摘要:** 用有机溶剂萃取-蒸馏法提取西南地区林芝、雅江、小金县产鲜松茸子实体样品中的挥发性物质, 并采用气相色谱-质谱联用技术(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)分析其化学成分。从3个样品的挥发性成分中依次确定出28、22、27个化合物, 共计66种。结果显示林芝样与小金样的挥发性成分中有9个共同成分, 两者主要成分依次为1-辛烯-3-醇(28.43%)、亚油酸(33.86%); 雅江样与前两者仅有2个共同成分, 其主要成分为亚油酸甲酯(16.58%)和2-乙基己醛(16.54%)。其中林芝样和小金样中的1-辛烯-3-醇(蘑菇香)、雅江样中的2-乙基己醛(青草香)、小金样中的3-辛醇(蘑菇及黄油香)和苯乙醛(花蜜香)等C<sub>8</sub>醇及醛是导致三者香气差异的主要成分, 可作为辅助西南地区不同产地松茸分类的化学鉴定指标。

**关键词:** 松茸; 挥发性成分; 气相色谱-质谱联用

## Analysis of Volatile Compounds in Pine-mushrooms from Different Areas in Southwest China

HUANG Xiao-fei, LUO Qiang, DING Xiang, YE Hai-xia, YANG Zhi-rong\*

(Key Laboratory of Bio-resources and Eco-environment, Ministry of Education, School of Life Sciences, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

**Abstract:** The volatile compounds in the fresh fruit bodies of pine-mushroom (*Tricholoma matsutake* Sing.) collected from Linzhi, Yajiang and Xiaojing in Southwest China were extracted by organic solvent extraction-distillation method and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Twenty-eight, 22 and 27 volatile compounds were identified in samples from Linzhi, Yajiang and Xiaojing, respectively, with a total number of 66. Nine volatile compounds were contained in both Linzhi and Xiaojing samples and the predominant compounds were 1-oct-3-ol (28.43%) and linoleic acid (33.86%). Nevertheless, only 2 compounds, linoleic acid methyl ester (16.58%), and 2-ethyl hexanal (16.54%), were found simultaneously in the two samples and Yajiang sample. C<sub>8</sub> alcohols and aldehydes such as 1-octen-3-ol (mushroom-like aroma) in both Linzhi and Xiaojing samples, 3-octanol (mushroom and butter-like aroma), phenyl acetaldehyde (floral honey-like aroma) in Xiaojing sample and 2-ethyl hexanal (green grass-like aroma) in Yajiang sample mostly contributed to the variation of pine-mushroom flavor. These compounds may be used for the classification of pine-mushrooms from different areas in Southwest China.

**Key words:** *Tricholoma matsutake* Sing.; volatile compounds; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)18-0171-05

食用菌是一类具有显著子实体的大型真菌, 因其能产生具有生理和药理活性的次级代谢产物, 同时具有能激发消费者食欲的独特香味, 早在古代就已成为人类膳食不可缺少的一部分<sup>[1]</sup>。食用菌的香味主要是由其含有的挥发性成分尤其是香气成分的种类、含量、感觉阈值及它们之间的相互作用决定的<sup>[2]</sup>。目前国内外研究表明食用菌的挥发性成分主要包括醇类、醛类、酮类、酯类、酸类和萜烯类等, 每类化合物呈现不同的香气

特征, 其中醇类物质通常具有植物香的气味, 低碳醛(C<sub>8</sub>以下)具有强烈的刺激性气味, 低级酯类(C<sub>6</sub>以下)一般有轻微的果实香, 酮类伴有果香和花香等。这些物质综合呈现的香气是评价食用菌品质及大众接受度的重要因子之一<sup>[1-5]</sup>。

松茸, 学名松口蘑 *Tricholoma matsutake*(S. Ito & S. Imai) Singer, 分类地位: 担子菌门(Basidiomycota), 层菌纲(Agaricomycetes), 伞菌目(Agaricales), 口蘑科

收稿日期: 2010-12-21

基金项目: 国家“863”计划项目(2007AA021506)

作者简介: 黄小菲(1987—), 女, 硕士研究生, 研究方向为大型真菌天然产物。E-mail: ellity886@163.com

\*通信作者: 杨志荣(1951—), 男, 教授, 本科, 研究方向为资源微生物、天然产物。E-mail: bioyang@163.com

(Tricholomataceae), 口蘑属(*Tricholoma*), 是一类具有较高商品价值的大型野生食用菌<sup>[6]</sup>。它除了具有降低胆固醇、抗氧化、免疫调节和抗肿瘤等生物学活性外, 还具有一种独特的香味<sup>[7]</sup>。关于松茸挥发性成分的研究主要集中在日本、韩国和美国, 迄今已报道了不同部位<sup>[8]</sup>、不同生长阶段<sup>[9-10]</sup>及热处理<sup>[11]</sup>等因素对松茸子实体挥发性成分的影响以及松茸子实体与菌丝体挥发性成分的差异<sup>[12-13]</sup>等, 有关不同产地松茸子实体挥发性成分的报道则较少。松茸在我国主要分布于东北的长白山区和西南的横断山区, 尤其四川、云南及西藏等地的松茸产量约占我国松茸产量的 80% ~ 85%<sup>[14]</sup>, 但由于该地区生态环境复杂, 松茸近缘种的类型多样, 目前已有的分子生物学鉴定手段难以完全确定该地区松茸的分类学地位, 往往需要结合松茸子实体形态、气味及宿主植物种类等特征来进行分类<sup>[15]</sup>。

本研究利用有机溶剂萃取-蒸馏法提取来自西藏林芝、四川雅江、小金县 3 处的鲜松茸子实体的挥发性物质, 并应用气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)和峰面积归一化法分析其化学成分和相对含量, 旨在揭示我国西南地区不同产地松茸挥发性成分的种类, 并探讨各产地松茸挥发性成分之间的异同, 为该地区松茸的分类研究提供化学成分的鉴定指标, 同时也为食品、香料及化妆品等相关行业提供新的天然挥发性原料。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料与试剂

鲜松茸子实体分别采自西藏自治区的林芝县、四川省甘孜藏族自治州的雅江县、阿坝藏族羌族自治州的小金县, 经四川大学生命科学院生物资源与生态环境教育部重点实验室鉴定为口蘑属真菌松口蘑(*Tricholoma matsutake* Sing.)的子实体。

二氯甲烷、无水乙醚、无水硫酸钠(均为分析纯)成都市科龙化工试剂厂。

### 1.2 仪器与设备

GC-MS-QP 2010型气相色谱-质谱联用仪 日本岛津公司; 旋转蒸发器(配有旋转蒸发器、单相电容运转电动机和 W201 恒温水浴锅) 上海申顺生物科技有限公司; SHB-III 循环水式多用真空泵 郑州长城科工贸有限公司; A11BS25 粉碎机 德国 IKA 公司。

### 1.3 挥发性成分提取

取 100g 鲜松茸子实体样品切片、粉碎, 加入复馏的 200mL 二氯甲烷溶液搅拌抽提, 真空抽滤获得抽提液, 减压蒸馏除去二氯甲烷, 收集蒸馏液加入无水乙醚, 回收乙醚相萃取液用无水硫酸钠干燥, 40 浓缩至约 1mL, -20 保存待用<sup>[10]</sup>。

## 1.4 气相色谱-质谱测定

### 1.4.1 色谱条件<sup>[16]</sup>

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

### 1.4.2 质谱条件<sup>[10,16]</sup>

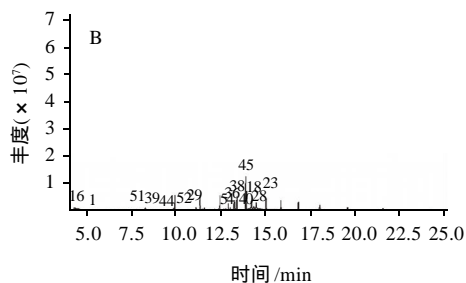
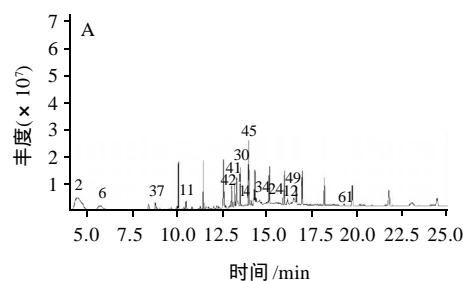
电子轰击(electron impact, EI)离子源; 电子能量 70eV; 离子源温度 200 ; 母离子  $m/z$  285; 激活电压 1.5V; 质量扫描范围  $m/z$  33 ~ 550。

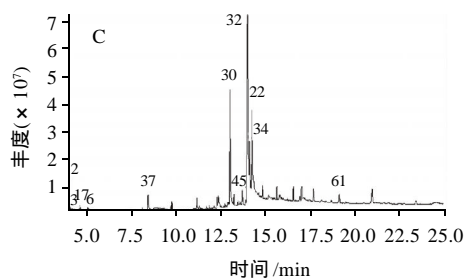
## 2 结果与分析

### 2.1 不同产地鲜松茸子实体中挥发性成分的 GC-MS 分析

采用有机溶剂萃取-高真空旋转蒸馏法提取林芝、雅江、小金 3 处鲜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, 获得 GC-MS 总离子图谱(图 1)。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(NIST), 并结合有关文献<sup>[17]</sup>进行人工解析, 在 3 处产地松茸子实体中分别确定出 28、22 个和 27 个化合物, 共计 66 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 1。图 1A、1B 和 1C 的总色谱峰数依次为 40、37 和 37。

各图中低沸点组分的色谱峰(4 ~ 10 min)基本都达到了基线分离, 高沸点组分中的部分色谱峰(12 ~ 15min)则有较明显的重叠现象, 这表明用有机溶剂萃取-蒸馏法提取的松茸子实体挥发性成分中油脂类脂质组分较多。图 1B 和 1C 中部分色谱峰(峰面积相对含量较高且其对应的质谱图能解析)的上方分别标出了其质谱图解析出的化合物在表 1 中相应的数字编号。





A. 林芝产地; B. 雅江产地; C. 小金产地。

图 1 3 处产地松茸子实体挥发性成分的 GC-MS 图谱

Fig.1 GC-MS chromatogram of volatile compounds extracted from pine-mushroom from three different areas in Southwest China

表 1 3 处产地鲜松茸子实体中可鉴别的挥发性成分

Table 1 Volatile compounds identified by GC-MS in ether extracts of fresh pine-mushrooms from three different areas in Southwest China

种类	序号	化学式	化合物名称	相对含量 / %		
				林芝	雅江	小金
醇类	1	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	1,6- 己二醇	/	1.62	/
	2	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	1- 辛烯 -3- 醇	28.43	/	3.41
	3	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	3- 辛醇	/	/	0.18
	4	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	4-(烯丙氧基)-2- 甲基 -2- 戊醇	/	0.50	/
	5	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	松油醇	/	/	0.37
	6	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	反式 -2- 癸烯 -1- 醇	6.51	/	0.63
	7	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	二氢月桂烯醇	0.99	/	/
	8	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	(1a,2a,3a)- 三甲基 -2-(1- 甲基乙基)- 环己醇	/	/	0.41
	9	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O	- 异甲基紫罗兰醇	/	/	0.17
	10	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	反式 -2- 十四烯 -1- 醇	0.55	/	/
	11	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	反式 - 橙花叔醇	1.89	/	/
	12	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O	顺,顺 -6,9- 十五碳二烯 -1- 醇	1.98	/	/
	13	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O	顺,顺 -8,10- 十六碳二烯 -1- 醇	/	/	1.14
	14	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	油醇	2.23	/	/
醛类	15	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	顺 -3- 己烯醛	/	1.90	/
	16	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	2- 乙基己醛	/	16.54	/
	17	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	苯乙醛	/	/	0.73
	18	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	7- 甲氧基 -3,7- 二甲基辛醛	/	7.71	/
	19	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	十三醛	0.37	/	/
	20	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	十四醛	1.21	/	/
	21	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O	顺 -9- 十六烯醛	/	/	0.99
	22	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O	顺 -9,17- 十八碳二烯醛	/	/	17.11
	23	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	十六醛环乙基缩醛	/	3.96	/
	24	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	十八醛	1.22	/	/
酸类	25	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	癸酸	/	0.92	/
	26	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	肉豆蔻酸	/	/	0.31
	27	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	十五酸	0.73	/	2.10
	28	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	次大风子酸	/	6.30	/
	29	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	11- 环戊烷基 - 十一烷酸	/	3.88	/
	30	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	棕榈酸	7.91	0.49	13.43
	31	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	十七酸	/	/	0.77
	32	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	亚油酸	/	/	33.86
	33	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	油酸	/	/	0.84
	34	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	硬脂酸	2.06	/	8.46
	35	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	十九酸	/	2.90	/

续表 1

种类	序号	化学式	化合物名称	相对含量 / %		
				林芝	雅江	小金
酯类	36	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	3- 乙基 - 己酸甲酯	/	2.81	/
	37	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	肉桂酸甲酯	3.66	/	1.98
	38	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	癸酸异丙酯	/	10.03	/
	39	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	草酸烯丙基壬酯	/	0.99	/
	40	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	十三酸甲酯	/	1.99	/
	41	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	邻苯二甲酸二丁酯	4.46	/	/
	42	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	棕榈酸甲酯	3.48	/	0.26
	43	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> O <sub>5</sub> S	亚硫酸 - 丁基十三酯	0.53	/	/
	44	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	9,反 - 十八烯 -12- 炔酸甲酯	/	0.89	/
	45	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	亚油酸甲酯	14.26	16.58	1.57
	46	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	硬酯酸甲酯	0.88	/	/
	47	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	乙酸 - 顺 -6,7- 十八碳烯 -1- 醇酯	/	/	0.47
	48	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	己二酸二异辛酯	0.16	/	/
	49	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	邻苯二甲酸二异辛酯	3.22	/	/
烷烃	50	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	辛烷	/	0.79	/
	51	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	2,4- 二甲基庚烷	/	1.81	/
	52	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	2- 甲基癸烷	/	0.78	/
	53	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	4- 甲基十三烷	/	1.42	/
	54	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	2- 甲基十七烷	/	1.16	/
	55	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	2,6,10- 三甲基十五烷	0.53	/	/
	56	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	二十烷	0.53	/	/
	57	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	8- 庚基 - 十五烷	0.68	/	/
	58	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	二十四烷	/	/	0.17
	59	C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	三十一烷	0.40	/	/
烯烃	60	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>	三十四烷	/	/	0.22
	61	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	反式角鲨烯	0.39	/	0.24
	62	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> Br	8- 溴 - 新异长叶烯	0.65	/	/
其他	63	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	2,6- 二叔丁基对甲酚	/	/	0.32
	64	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> N	齐墩果腈	/	/	0.48
	65	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO	油酸酰胺	/	/	0.86
	66	C <sub>37</sub> H <sub>74</sub> NO <sub>8</sub> P	1,2 - 二棕榈酰 - 3 - 磷脂	0.84	/	/

注：“ / ” 表示未检出。

由表 1 可见,在林芝样已确定的 28 个挥发性化合物中,不饱和脂肪醇类占总色谱流出峰面积的相对百分含量最高,为 42.58%;其他种类的化合物相对含量由高到低依次为酯类(30.65%)、酸类(10.70%)、醛类(2.80%)、烷烃(2.14%)、烯烃(1.04%)、磷脂(0.84%),共计 90.75%;其主要成分为 1- 辛烯 -3- 醇(28.43%),其独有且相对含量较高的化合物包括反式橙花叔醇(1.89%)、顺,顺 -6,9- 十五碳二烯 -1- 醇(1.98%)、油醇(2.23%)、十四醛(1.27%)、十八醛(1.22%)、邻苯二甲酸二丁酯(4.46%)和邻苯二甲酸二异辛酯(3.22%)。

在雅江样已确定的 22 个挥发性化合物中,酯类占总色谱流出峰面积的相对含量较高,为 33.29%;其他种类的化合物相对含量由高到低依次为醛类(30.11%)、酸类(14.49%)、烷烃(6.96%)、醇类(2.12%),共计 86.97%;其主要成分为亚油酸甲酯(16.58%)和 2- 乙基己醛

(16.54%)。其特有的且相对含量较高的化合物包括 2-乙基己醛(16.54%)、癸酸异丙酯(10.03%)、7-甲氧基-3,7-二甲基辛醛(7.71%)、次大风子酸(6.30%)、十六醛环乙烷基乙缩醛(3.96%)。

在小金样已确定的 22 个挥发性化合物中, 酸类占总色谱流出峰面积的相对含量最高, 为 59.77%; 其他种类的化合物相对含量由高到低依次为醛类(18.83%)、醇类(6.31%)、酯类(4.28%)、烷烃(0.39%)、其他(1.90%), 共计 91.48%; 其主要成分为亚油酸(33.86%)。其特有的且相对含量较高的化合物包括亚油酸(33.86%)、顺-9,17-十八碳二烯醛(17.11%)。

## 2.2 不同产地鲜松茸子实体中挥发性成分的异同

由以上结果可知, 3 处松茸子实体的挥发性成分各有特点。其中林芝松茸与小金松茸之间在挥发性成分上具有一定的相似性, 而雅江松茸的挥发性成分则与前两者的差异很大。

从 3 处松茸已确定的 66 种挥发性成分的种类及相对含量而言, 在醇类物质中, 林芝样和小金样的醇类化合物数量最多, 均为 7 个; 在酸类物质中, 小金样的酸类化合物数量最多, 为 7 个; 在酯类物质中, 林芝样的酯类化合物数量最多, 为 8 个; 在醛类物质和烷烃中, 雅江样的数量最多, 分别为 4 个和 5 个; 另外雅江样中不含烯炔及其他类化合物, 林芝样中含 2 种烯炔和 1 种磷脂, 小金样中则含 1 种烯炔、1 种酚、1 种腈和 1 种酰胺类化合物。可见与雅江样相比, 林芝样和小金样挥发性成分的种类更复杂。另外在林芝样的挥发性成分中, 醇类相对含量最高, 其主要成分为 1-辛烯-3-醇; 在雅江样中, 酯类相对含量最高, 其主要成分为亚油酸甲酯和 2-乙基己醛; 而在小金样中, 酸类相对含量最高, 其主要成分为亚油酸。可见在不同产地的松茸挥发性成分中, 各类化合物所占比重不同, 主要成分也随产地的不同而不同。

从 3 处松茸共有的挥发性成分而言, 三者共有的挥发性成分只有 2 个, 分别为棕榈酸和亚油酸甲酯。两两共有的成分仅出现在林芝样和小金样之间, 这些共有成分包括 1-辛烯-3-醇、反式-2-癸烯-1-醇、十五酸、硬脂酸、肉桂酸甲酯、棕榈酸甲酯和反式角鲨烯。其中 1-辛烯-3-醇是林芝样主要的挥发性成分, 据相关文献报道, 以 1-辛烯-3-醇为首的 C<sub>8</sub> 化合物是包括松茸在内的很多食用菌挥发性成分的主要成分, 它具有较低的香气阈值, 即使含量很低也能产生弱的蘑菇香味<sup>[4]</sup>。小金样的挥发性成分中特有的 3-辛醇也是一种 C<sub>8</sub> 化合物, 它同时具有蘑菇和黄油的香味<sup>[9-11]</sup>。另外在林芝样和小金样挥发性成分中共有的肉桂酸甲酯曾被日本和韩国学者报道为是松茸子实体菌盖中主要的挥发性成分<sup>[8]</sup>, 我国也曾有报道称其为吉林地区松茸子实体的主要成分<sup>[16]</sup>,

而在雅江样中却未检测出该化合物。由此可见, 林芝和小金的松茸与我国东北地区及日韩等国松茸的挥发性成分之间具有一定相似性。雅江松茸与上述地区松茸的挥发性成分之间差异较大。

从各产地松茸特有的挥发性成分而言, 三者挥发性成分中的醇类、醛类及酯类物质分别呈现出不同的香气, 从而导致了不同产地松茸之间香气的差异。其中林芝样挥发性成分中特有的反式橙花叔醇具有细腻的玫瑰花香<sup>[19]</sup>; 邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二异辛酯均为含苯环芳香酯的衍生物, 具有芳香酯的果香味<sup>[18]</sup>。雅江样中特有的 2-乙基己醛是一种具支链的 C<sub>8</sub> 族饱和脂肪醛, 具有青草香<sup>[9,11,18]</sup>; 顺-3-己烯醛具有植物叶茎的青香<sup>[19]</sup>; 7-甲氧基-3,7-二甲基辛醛是香茅醛的甲氧化物, 具有蔷薇的香味等<sup>[19]</sup>。小金样挥发性成分中的松油醇具有松树的香味<sup>[9,11]</sup>; (1a,2a,3a)-三甲基-2-(1-甲基乙基)-环己醇是薄荷醇的异构体, 具有弱的清凉薄荷香味<sup>[19]</sup>; -异甲基紫罗兰醇具有紫罗兰的香味<sup>[19]</sup>; 苯乙醛具有花蜜的香味<sup>[9,11]</sup>。

导致 3 处产地松茸挥发性成分差异的原因可能有以下 3 点: 1) 各产地的地理环境及气候不同: 林芝县(N 39°3' ~ 79°08'、E 94°24' ~ 116°38')位于西藏自治区东南部雅鲁藏布江大峡谷区, 其海拔范围跨度大 155 ~ 7787m, 热带、亚热带、温带及寒带等多种气候带并存; 雅江县(N 29°03' ~ 30°30'、E 100°19' ~ 101°26')位于四川省西部雅砻江上中游的高原山区, 属高山凉温带和高山亚寒带; 小金县(N 30°35' ~ 31°43'、E 102°01' ~ 102°59')位于四川省西北部大渡河上游高山峡谷区, 属山地寒温带湿润气候。3 处产地的松茸生长的海拔高且分布范围广, 其中最高为雅江 3000 ~ 4200m, 其次是小金 2900 ~ 3900m, 再次是林芝 2800 ~ 3300m。2) 各产地松茸共生的植被不同: 林芝松茸主要生长在高山栎(*Quercus aguifolioides*)、高山松(*Pinus densata*)及两者的混交林下; 雅江松茸主要生长在黄背高山栎(*Quercus pauno*)和川滇高山栎(*Q. aguifolioides*)等栎林下; 小金松茸则主要生长在纯的巴郎栎(*Quercus aguifolioides*)和黄背栎(*Quercus pannosa*)等矮灌木林下, 少数生长在油松(*Pinus tabulaeformis*)、高山松(*Pinus densata*)和高山栎(*Quercus aguifolioides*)混交林下。3) 各产地松茸出菇时间不同: 林芝地区集中在 6 月至 8 月; 雅江地区集中在 7 月下旬至 9 月中上旬; 小金地区集中在 7 月上旬至 9 月下旬<sup>[20-23]</sup>。

雅江松茸分布海拔最高而且大多生长在栎林下, 可能是导致其挥发性成分不同于另两处松茸的主要原因。而在林芝地区和小金地区松茸的共生树种中同时出现了高山松, 这可能是林芝松茸和小金松茸在挥发性成分上具有一定相似性的原因。这些都有待于对藏东南-西南横断山区一带松茸生长的环境进行进一步的考察来证实。

### 3 结 论

采用有机溶剂萃取-蒸馏法提取来自西南地区林芝、雅江、小金3处产地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,分别从3个样品中初步确定了28、22和27个化合物,共计66种,主要包括醇、醛、酸、酯、烯烃、烷烃、酚、酰胺、腈、磷脂等10类化合物。其中林芝样中确定的挥发性成分占其总色谱流出峰面积的90.75%,主要成分为1-辛烯-3-醇(28.43%)、亚油酸甲酯(14.26%)、棕榈酸(7.91%)和反式-2-癸烯-1-醇(6.51%);雅江样中确定的挥发性成分占其总色谱流出峰面积的86.97%,主要成分为亚油酸甲酯(16.58%)、2-乙基己醛(16.54%)、癸酸异丙酯(10.03%);小金样中确定的挥发性成分占其总色谱流出峰面积的91.48%,主要成分为亚油酸(33.86%)、顺-9,17-十八碳二烯醛(17.11%)、棕榈酸(13.43%)等。三者共有的挥发性成分为亚油酸甲酯和棕榈酸;林芝样和小金样的挥发性成分相似,两者共有成分包括1-辛烯-3-醇、反式-2-癸烯-1-醇、十五酸、硬脂酸、肉桂酸甲酯、棕榈酸甲酯和反式角鲨烯;雅江样与林芝样及小金样的挥发性成分之间差异很大,除了亚油酸甲酯和棕榈酸外,三者再无其他共有成分。

本研究从各产地松茸子实体中确定出的特有芳香成分如林芝样中的反式橙花叔醇、邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二异辛酯;雅江样中的2-乙基己醛、顺-3-己烯醛和7-甲氧基-3,7-二甲基辛醛;小金样中的3-辛醇、松油醇、(1a,2a,3a)-三甲基-2-(1-甲基乙基)-环己醇、-异甲基紫罗兰醇、苯乙醛等化合物可以作为区分西南地区不同产地松茸的化学香气成分相关的鉴定指标。另外在3处松茸的挥发性成分中相对含量较高的其他次级代谢产物如小金样和林芝样中的反式-2-癸烯-1-醇、雅江样中的癸酸异丙酯、小金样中的顺-9,17-十八碳二烯醛等,也可成为食品、香料及化妆品等相关工业合成香味化合物的天然原料。

### 参 考 文 献 :

- [1] 陈志杰, 顾振新. 蕈菌挥发性风味物质研究进展[J]. 食品科技, 2007, 11(3): 17-19.
- [2] 吴时敏. 食用蘑菇产天然挥发性风味化合物研究进展[J]. 食品与生

物技术学报, 2009, 28(1): 1-7.

- [3] MAGA J A. Mushroom flavor[J]. J Agric Food Chem, 1981, 29(1): 1-4.
- [4] COMBET E, HENDERSON J, EASTWOOD D C, et al. Eight-carbon volatiles in mushrooms and fungi: properties, analysis, and biosynthesis [J]. Mycoscience, 2006, 47(6): 317-326.
- [5] TSAI S Y, HUANG S J, LO S H, et al. Flavour components and antioxidant properties of several cultivated mushrooms[J]. Food Chem, 2009, 113(2): 578-584.
- [6] 周连国. 松茸资源研究概况[J]. 食用菌学报, 2002, 9(1): 50-56.
- [7] 廖丽娟, 金光洙. 松茸的化学成分及其药理作用的研究进展[J]. 中国野生植物资源, 2010, 29(1): 12-14.
- [8] CHO I H, NAMGUNG H J, CHOI H K, et al. Volatiles and key odorants in the pileus and stipe of pine-mushroom (*Tricholoma matsutake* Sing.) [J]. Food Chem, 2008, 106(1): 71-76.
- [9] CHO I H, LEE S M, KIM Y S, et al. Differentiation of aroma characteristics of pine-mushrooms (*Tricholoma matsutake* Sing.) of different grades using gas chromatography-olfactometry and sensory analysis[J]. Food Chem, 2007, 105(6): 2323-2328.
- [10] CHO I H, CHOI H K, KIM Y S. Difference in the volatile composition of pine-mushrooms (*Tricholoma matsutake* Sing.) according to their grades[J]. Food Chem, 2006, 99(13): 4820-4825.
- [11] CHO I H, KIM S Y, CHOI H K, et al. Characterization of aroma-active compounds in raw and cooked pine-mushrooms (*Tricholoma matsutake* Sing.)[J]. Agric Food Chem, 2006, 54(17): 6332-6335.
- [12] WOOD W F, LEFEVRE C K. Changing volatile compounds from mycelium and sporocarp of American matsutake mushroom, *Tricholoma magnivelare*[J]. Biochem Sys Eco, 2007, 35(9): 634-636.
- [13] 闰吉昌, 曾宪录, 张宏, 等. 气相色谱质谱计算机法分析松口蘑子实体和菌丝体中的香成分[J]. 分析化学, 1994, 22(12): 1714-1718.
- [14] 甘寿文. 西藏松茸产业的发展研究[J]. 中国农业资源与区划, 2007, 28(11): 56-58.
- [15] 廖德聪, 陈强, 李登煜, 等. 四川省雅江松茸菌的分离与系统发育[J]. 生态学报, 2005, 25(3): 792-794.
- [16] 廖丽娟, 金光洙. 松茸挥发油化学成分的气相色谱-质谱联用分析[J]. 食品科学, 2010, 31(8): 216-218.
- [17] 丛浦珠, 李笋玉. 天然有机质谱学[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2001: 783-1107.
- [18] 王世润, 吴淑梅. 由担子菌产生的芳香物质及特性[J]. 天津轻工业学院学报, 1995, 3(1): 26-32.
- [19] 赵铭钦. 卷烟调香学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 44-70.
- [20] 袁天凤, 段彬, 邱道持, 等. 松茸的地理分布与生态研究[J]. 中国食用菌, 2006, 25(4): 14-17.
- [21] 谭伟, 郑林用, 彭卫红, 等. 四川松茸资源分布及开发利用[J]. 西南农业学报, 2000, 13(1): 118-121.
- [22] 序树云, 冷怀琼, 刘彬. 四川松茸的特殊生态研究[J]. 四川农业大学学报, 1991, 9(2): 297-302.
- [23] 郭蔚华, 徐凌. 林芝林区食用菌与生态环境关系的调查[J]. 中国食用菌, 1990, 11(6): 81.