

①5

327-329

## 香笔菌气味成分的 GC/MS 研究

吴田捷 黄天宝 刘翠华 古练权

(华中师范大学分析测试中心, 有机合成所)

Q949.329

纪大千 藏 穆

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明)

**摘 要** 首次报道用 GC/MS 研究香笔菌气味成份的结果. 通过利用 GC/MS 技术, 共鉴定出其中的 29 种成分, 有一些化合物在该属中为首次发现.

**关键词** 香笔菌; 气味成分; 色谱/质谱分析

香笔菌亦名香鬼笔(*Phallus fragrans*), 是一种担子菌, 在植物分类系统中, 属鬼笔科(*Phallaceae*), 鬼笔属(*Phalluspers*)的一种高等真菌, 是我国的特产. 鬼笔真菌大多为臭味, 而香鬼笔为香味. 香笔菌的独特香味的开发研究至今尚无报道. 我们对香笔菌的气味成分作了毛细管色谱/质谱(MG/MS)研究. 本文为首次报道这项研究的结果.

## 1 实验及结果

### 1.1 样品处理

石油醚(30℃~60℃); 乙醚用常规方法纯化; 硅胶 H(青岛海洋化工厂产品), 规格: 10~14 μ.

### 1.2 样品的制备

取 90 g 新鲜菌体, 捣碎, 室温下用乙醚多次冷浸至菌体气味很小, 小心脱去乙醚, 得黄色油状物 1.2 g, 该油状物具异味. 将粗制油状物经微型硅胶柱初步纯化(10 g 硅胶 H 10~40 μ, 0.5 cm×10 cm). 以石油醚(30~60℃)-乙醚 1:1 洗脱得到同样异味的微黄精制油状物 1.0 g. 经二氯甲烷溶解, 进样 1 μL, 进行 GC/MS 分析.

### 1.3 GC/MS 仪器及分析条件

采用 HP5988A 型色谱-质谱联用仪(美国 HEWLETT-PACKARD 公司).

GC/MS 分析条件: 色谱柱 HP-S(极性类似 SE-54, 美国 HP 公司产品), 规格为 25 m×0.2 mm×0.33 μm 交联石英毛细管柱. 不分流进样, 柱头压 15 P Si, 进样口温度 200℃. 升温程序: 70℃ $\xrightarrow{3^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200℃, 200℃ $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 260℃. 接口温度 280℃. 质谱电离方式: EI, 电子能量: 70 eV; 离子源温度: 200℃; 扫描质量范围( $m/z$ ): 30~550 amu.

## 2 结果与讨论

图 1 是香笔菌气味成分的总离子流色谱图(TIC). 将经色谱分离所得到的质谱图对照标准图谱<sup>[1-3]</sup>, 及参照文献<sup>[4]</sup>, 并经计算机 NBS/Wiley 标准图谱库检索, 鉴定了其中大部分色谱峰.

其定性定量结果见表 1.

从表中所示的结果可以看出:香笔菌气味成分中并没有高等植物挥发油中常见的萜类及苯丙素衍生物类,而酯类成分约占 15%. 这些占优势含量的酯是构成香笔菌气味物的主导成分. 文献<sup>[4]</sup>曾报道苯乙醛是香笔菌中的主要成分,但所用的色谱柱为填充柱. 其色谱条件为:2%Thermon-3000(规格为:2 m × 3 mm 内径);柱温:60℃ $\xrightarrow{3\text{C}/\text{min}}$ 200℃,进样品温度:150℃,载气:氮,流量:35 mL/min. 并且苯乙醛所对应的峰是一个多重峰. 所以这一结论的可靠性是有限的. 在我们对香笔菌的研究中,没有发现苯乙醛,而只是发现少量的苯乙醇. 从生物进化学的

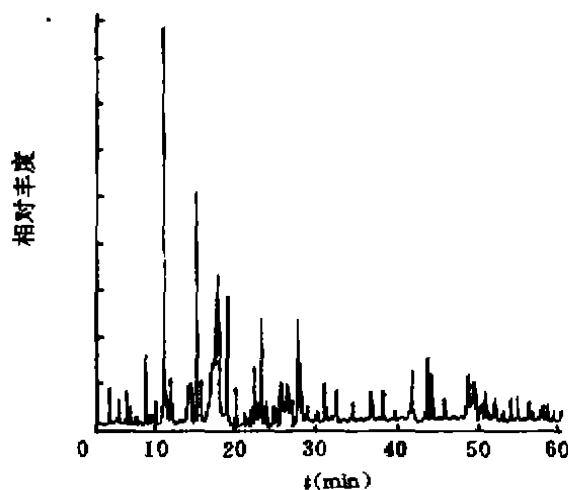


图 1 香笔菌气味成分总离子流色谱图(TIC)

表 1 香笔菌气味成分的主要化学成分

序号	化学名称	分子量	分子式	相对含量(%)
1	苯甲醛	106	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	0.643
2	N-甲-N-亚硝-乙胺	88	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	0.423
3	苯酚	94	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	0.863
4	苯甲醇	108	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	0.377
5	2-甲氧基苯酚	124	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	2.629
6	苯乙醇	122	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	0.357
7	1,2-二甲氧基苯酚	138	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	35.275
8	乙酸苯甲酯	150	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	1.594
9	苯甲酸	122	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	12.702
10	苯乙酸乙酯(硫代二甲酰基)	161	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> S	4.029
11	乙酸苯-2-乙酯	164	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	2.027
12	苯甲酸 1-羟-2-甲-乙酯	180	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	0.402
13	苯乙酯异戊酯	206	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	2.418
14	水杨酸异丙酯	180	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	2.31
15	苯乙酸 2-苯乙酯	240	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	2.897
16	1,2-苯乙酯丁酯	278	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	1.036
17	2-甲基-苯甲胺	121	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N	1.975
18	[2]-9,17-十八二烯醛	264	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O	0.175
19	[2]-十八酸-9-酸乙酯	310	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	0.185
20	十六酸丁酯	312	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	0.158
21	环十四烷	196	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	0.763
22	二十环	282	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0.635
23	十八酸丁酯	340	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	0.975
24	二十四烷	338	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	1.015
25	十七烷	240	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	0.116
26	十八烷	254	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0.070
27	十九烷	268	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0.213
28	二十一烷	296	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0.180
29	三十五烷	496	C <sub>35</sub> H <sub>72</sub>	0.085

观点看,同属植物应该有共同的次生代谢物的特点.所以我们认为苯乙醛作为香笔菌的气味主要成分是不可靠的.

表中所示的 N-甲基-亚硝苯乙胺和 N-甲基苯胺以及硫代羰乙基酯,在该挥发性成分物质研究中系首次发现.这些含氮含硫的低分子化合物为异味的成分,使人不愉快.

此外,我们应用 HP-101 石英毛细柱在同样的分析条件下,发现了反-5-甲基-螺[3,5]壬烷-1-酮(Spiro[3,5]nonan-1-one 5-methyl trans-C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O)和十二氢苯并菲(triphenylene 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-dodecahydro-C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>).这些化合物也是在本属被首次发现的.

### 参 考 文 献

- 1 Stenhagen, E. Registry of Mass Spectral Data. New York, John Wiley Sons, Inc., 1974.
- 2 Hellers R, Miine G W A. EPA/NIH Mass spectra data base. Washington, U. S. Government Printing office, 1978.
- 3 Aldermaston A. Eight Peak Index of Mass spectra. Nottingham, Mass Spectrometry data Centre, 1983.
- 4 Tohru Kikuchi, Shigetoshi Kadota. Odorous Metabolites of An acellular slime Mold, Phallus impudicus pers. Chem Pharm Bull 1984, 32(2), 797~800

## STUDY ON ODOUR COMPONENTS OF PHALLUS FRAGRANS BY GC/MS

Wu Tianjie

(Analysis and Measurement Centre, Central China Normal University, Wuhan)

Huang Tianbao Liu Cuihua Gu Lianquan

(Institute of Organic Synthesis, Central China Normal University, Wuhan)

Ji Dagan Zang Mu

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

**Abstract** The odorous metabolites of a basidiomycete, PHALLUS FRAGRANS were studied by silical gel column chromatography and GC/MS with fused silica capillary column, 5% phenyl methyl silicone,  $\phi$  0.2mm $\times$ 25m $\times$ 0.33 $\mu$ m. The results show the aroma bases of PHALLUS FRAGRANS are made up of 15% esters. The contents of Acetic acid (dimethylamine) thioxyethyl ester, N-methyl, N-nitroso ethanamine, Trans-5-methyl-spiro [3,5]nonan-1-one, Triphenylene 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-dodecahydro, Cyclotetradecane were detected first time from PHALLUS PERS. In which N, S-containing compounds may be responsible from the unpleasant smell. The Phenylacet-aldehyde was not detected at all, it is said to be mainly responsible for the unpleasant smell of PHALLUS IMPUDICUS.

**Key words** Phallus fragrans; odour components; GC/MS analysis