

五种食用菌挥发性成分比较分析

张宪臣, 刘恭源, 张静, 邱德义

(中山海关技术中心, 广东中山 528403)

摘要: 为了解猴头菇、榛菇、黄蘑菇、香菇和松茸挥发性成分的异同, 采用顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术(HS-SPME-GC-MS)分析了这5种食用菌的挥发性成分, 并对检测结果进行了聚类分析和主成分分析, 研究结果显示在5种食用菌样品中总计检测到酯类、醛类、醇类、烯烃类、酮类、酸类、含氮杂环化合物等121种化合物。5种食用菌样品中共有特征挥发性组分仅有9种, 有112种特征挥发性组分存在差异, 特征挥发性组分聚类分析和主成分分析结果一致。挥发性风味组分正己醇、1-辛烯-3-醇、丙基环戊醇、肉桂酸甲酯、反式-肉桂酸甲酯、月桂酸甲酯、椰子醛、1-辛烯-3-酮、松香芹酮、2,6-二甲基吡嗪、双戊烯是区别5种食用菌样品的主要特征性物质, 可作为鉴定及区分5种食用菌的化学辅助手段, 同时还可作为评定5种食用菌的品质提供参考。

关键词: 食用菌; 挥发性成分; 顶空-固相微萃取; 气相色谱-质谱联用

文章编号: 1673-9078(2019)08-226-235

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.8.033

Comparative Analysis of Volatile Components of Five Kinds of Edible Fungi

ZHANG Xian-chen, LIU Gong-yuan, ZHANG Jing, QIU De-yi

(Technology Center of Zhongshan Customs, Zhongshan 528403, China)

Abstract: In order to investigate the differences of volatile compounds in the bodies of *Hericium erinaceus*, *Armillaria mellea*, *Armillarioliteo virens*, *Lentinula edodes* and *Tricholoma matsutake*, dried samples of these five species were detected and analyzed using headspace solidphase micro extraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). Cluster and principal component analysis were used, and totally 121 various volatile compounds including alcohols, aldehydes, ketones, acids, nitrogen-containing heterocyclic compounds were identified from these five kinds of dried edible fungi samples. Among them, only nine were identified in all samples, and the other 112 compounds were different among them. The clustering and principal component analysis results for the volatile compounds from these five kinds of dried edible fungi bodies were consistent. Results indicated that hexanol, 1-octen-3-ol, 1-propyl-1-cyclopentanol, methyl cinnamate, methyl tran-cinnamate, dodecanoic acidmethyl este, 5-pentyl dihydro furanone, 1-octen-3-one, pinocarvone, 2,6-dimethyl-pyrazineand D-limonene could be used as effective chemical indicators for the classification of these five kinds of dried edible fungi, and provided some ideas to evaluate their qualities as well.

Key words: edible fungi; volatile components; HS-SPME; GC-MS

食用菌(*edible fungi*), 俗称蘑菇或蕈, 不仅味道鲜美, 而且富含氨基酸、蛋白质、糖类、脂类、维生素、矿物质元素等多种营养成分, 具有抗肿瘤、免疫调节、降血脂及保肝解毒等多种药用价值^[1,2]。其中猴头菇(*Hericium erinaceus*), 又名猴头菌, 属于担子菌门, 猴头菌科, 是营养丰富的药食兼用菌^[3,4]。榛菇(*Armillaria mellea*), 又名蜜环菌, 是口蘑

环菌的子实体。主要生长于我国吉林、云南等地, 是一种与中药材天麻共生的药食兼用菌, 与天麻具有相似的化学成分和药理作用^[5]。

黄蘑菇(*Armillarioliteo virens*), 又名黄绿蜜环菌, 是我国其中一种名贵的野生食用菌, 主要生长于我国青海、甘肃、西藏等海拔3000~3800 m的草原或山草地上, 为重要的高原生物资源^[6]。香菇(*Lentinula edodes*), 在干燥或蒸煮后会发生美拉德反应散发特殊的浓郁风味, 因其芳香宜人、肉质肥嫩鲜美, 并具有颇高的营养价值和药用价值, 被称为高级“蔬菜”^[7]。松茸(*Tricholoma matsutake* Sing), 学名为松口蘑, 是一种珍贵的大型野生食用菌。其营养价值丰富, 富含维生素、蛋白质等营养物质, 同时子实体中含有多种

收稿日期: 2019-04-03

基金项目: 广东省科技计划项目(2017A020224006); 中山市社会公益重大科技计划项目(2017B1028)

作者简介: 张宪臣(1976-), 男, 高级工程师, 研究方向: 化学分析

通讯作者: 邱德义(1969-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向: 食品安全质量分析

生物活性物质和香味成分^[8-11]。

近年来,已有不少有关食用菌风味的研究报道,但不同食用菌其风味各不相同,现有关于食用菌挥发性组分的研究报道多为仅仅针对某一类食用菌进行研究,关于食用菌之间的挥发性香气成分的比较分析相对较少^[12-21]。虽然五种食用菌的形态差异较大,但是作为食品辅料进行添加时,生产厂家有用价格和品质较低的食用菌替代价格和品质较高的食用菌的可能。食用菌的风味与挥发性香气成分密切相关,本研究采用顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术定性定量分析猴头菇、榛蘑、黄蘑菇、香菇和松茸挥发性成分,并对5种食用菌挥发性成分进行了详细的分析和比较,旨在揭示5种食用菌之间挥发性成分的差异,为相关食用菌食品的提供一种可靠、准确、有效的品质和鉴别的分析方法,为更好地综合开发利用5种食用菌资源提供可靠的科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

松茸样品为2018年10月产自西藏工布江达县,猴头菇为2018年9月产自吉林省长白市,香菇为2018年9月产自吉林省长白市,榛菇样品为2018年10月产自吉林省长白市,黄蘑菇样品为2018年10月产自青海省祁连县(干燥方式均为烘干)。

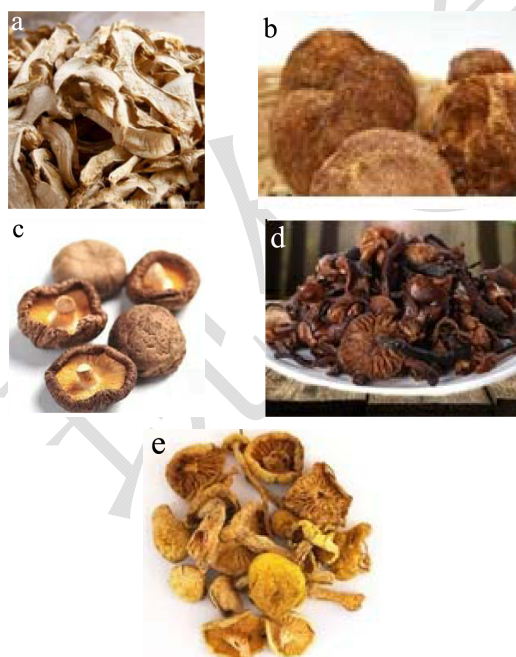


图1 5种食用菌

Fig.1 Five kinds of edible fungi

注: a: *Tricholoma matsutake*; b: *Hericium erinaceus*; c: *Lentinula edodes*; d: *Armillaria mellea*; e: *Armillaria luteo virens*。

1.2 仪器与设备

TSQ 8000 Evo 气相色谱-串联质谱联用仪(配TRIPLUS RSH 三合一自动进样器),美国 Thermo 公司; Milli-Q 超纯水器,美国 Millipore 公司; A11BS25 粉碎机,德国 IKA 公司; 20 mL 顶空进样瓶,上海安谱公司; 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 固相萃取头,美国 Supelco 公司。

1.3 方法

1.3.1 样品前处理及顶空萃取条件

挑选无霉变、无病虫害的5种食用菌样品各50g,磨碎混合,分别称取5.00g(精确至0.01g)于20mL顶空萃取管中。用50/30 μm DVB/CAR/PDMS 固相萃取头在55℃条件下顶空静态吸附60min,然后在气质联用仪的气相色谱进样口于250℃解析2min,用于气质联用仪分析检测。

1.3.2 气相条件

色谱柱: TR-PESTICIDE (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm); 进样方式: SSL,分流进样,分流比: 10:1; 分流流量: 12 mL/min,流速 1.2 mL/min,进样体积 1 μL ; 进样口温度: 250℃; 升温程序: 初始温度 40℃,保持 2 min,以 7℃/min 升到 70℃,保持 1 min,以 3℃/min 升到 120℃,保持 2 min,以 10℃/min 升到 230℃,保持 5 min。

1.3.3 质谱条件

电子轰击离子源; 电离电压: 70 eV; 离子源温度: 280℃,传输线温度: 280℃; 扫描模式: 全扫描(Scan Masses)模式,扫描范围: 33~350 m/z。

1.3.4 数据处理

根据 NIST.11 Library 标准谱图库对5种干食用菌样品中各挥发性成分进行检索并数据对比,选择匹配度大于800(最大值为1000)的鉴定结果予以确认,结合相关文献报道及标准谱图对挥发性成分进行定性; 在1.3.1前处理条件下,采用面积归一法计算5种干食用菌样品中挥发性成分的相对含量(挥发性化合物的峰面积占总的挥发性风味物质的峰面积的百分比表示)^[12-14]。

2 结果与分析

2.1 几种食用菌挥发性性组分的结果

根据1.3的方法对猴头菇、榛菇、黄蘑菇、香菇和松茸样品进行三平行检测,总离子流图见图2,干松茸的组分鉴别分析见表1。

表 1 5 种食用菌挥发性组分 GC-MS/MS 分析结果

Table 1 GC-MS/MS analytical results of volatile components from five kinds of edible fungi

类别	序号	化合物名称	英文名称	化学式	保留时间 t/min	相对含量/%				
						猴头菇	榛菇	黄蘑菇	香菇	松茸
酯类化合物	1	乙酸甲酯	Acetic acid methyl ester	C ₃ H ₆ O ₂	2.15	2.84	1.76	1.61	nd	8.19
	2	丙酸甲酯	Methyl propionate	C ₄ H ₈ O ₂	2.77	nd	nd	nd	nd	0.38
	3	异丁酸甲酯	Methyl isobutyrate	C ₅ H ₁₀ O ₂	3.33	nd	nd	nd	nd	0.66
	4	2-硝基醋酸乙酯	2-nitro-Ethanol propionate (ester)	C ₅ H ₉ NO ₄	3.61	0.70	nd	nd	nd	nd
	5	丁酸甲酯	Butanoicacid methyl ester	C ₅ H ₁₀ O ₂	3.84	nd	nd	nd	0.45	1.31
	6	异戊酸甲酯	Methyl isovalerate	C ₆ H ₁₂ O ₂	4.75	nd	0.33	0.65	0.54	1.74
	7	戊酸甲酯	Methyl valerate	C ₆ H ₁₂ O ₂	5.71	0.87	0.23	0.31	nd	0.34
	8	乙酸异戊酯	1-Butanol-3-methyl- acetate	C ₇ H ₁₄ O ₂	7.06	0.27	nd	nd	nd	nd
	9	环戊基醋酸酯	3-Methylcyclopentyl acetate	C ₈ H ₁₄ O ₂	7.50	nd	nd	nd	nd	0.48
	10	戊酸庚酯	Pentanoic acid heptyl ester	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	7.61	nd	0.22	nd	nd	nd
	11	γ-丁内酯	Butyrolactone	C ₄ H ₆ O ₂	8.07	5.64	nd	nd	nd	nd
	12	4-羟基丁酸乙酰酯	4-Hydroxy-butanoic acid	C ₄ H ₈ O ₃	8.17	nd	3.50	1.43	nd	nd
	13	己酸甲酯	Hexanoic acid methyl ester	C ₇ H ₁₄ O ₂	8.18	15.44	2.95	3.66	nd	7.10
	14	戊内酯	Dihydro-5-methyl-2(3H)-furanone	C ₅ H ₈ O ₂	9.22	1.94	0.52	nd	nd	nd
	15	乙酸己酯	Acetic acid, hexyl ester	C ₈ H ₁₆ O ₂	11.41	0.30	nd	nd	nd	nd
	16	庚酸甲酯	Heptanoic acidmethyl ester	C ₈ H ₁₆ O ₂	11.56	4.72	0.78	nd	nd	2.32
	17	DL-泛酐内酯	2(3H)-Furanone, dihydro-3- hydroxy-4,4-dimethyl-, (ñ)-	C ₆ H ₁₀ O ₃	12.42	1.82	nd	nd	nd	nd
	18	苯甲酸甲酯	Benzoic acid methyl ester	C ₈ H ₈ O ₂	14.75	nd	nd	nd	0.36	nd
	19	辛酸甲酯	Octanoic acid methyl ester	C ₉ H ₁₈ O ₂	15.57	3.04	0.81	0.70	nd	3.05
	20	2-乙基己酸丁酯	2-Ethylbutyl hexanoate	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	16.49	0.24	nd	nd	nd	nd
	21	己二酸二乙基己酯	Hexanoic acid-2-ethylhexyl ester	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	16.99	0.22	nd	nd	nd	nd
	22	2-辛烯甲酯	2-Octenoic acid methyl ester	C ₉ H ₁₆ O ₂	17.87	nd	nd	nd	0.35	nd
	23	苯乙酸甲酯	Benzeneacetic acid methyl ester	C ₉ H ₁₀ O ₂	17.93	nd	0.26	1.03	0.73	2.29
	24	壬烯酸甲酯	3-Nonenoic acid methyl ester	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	19.74	nd	nd	nd	nd	0.18
	25	壬酸甲酯	Nonanoic acidmethyl ester	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	19.86	4.59	0.79	0.62	nd	1.08
	26	乙酸芳樟酯	Linalyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	21.18	nd	nd	nd	nd	0.24
	27	己酸异戊酯	Isopentyl hexanoate	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	21.28	0.29	nd	nd	nd	nd
	28	乙酸冰片酯	Bornyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	22.90	nd	nd	0.83	nd	nd
	29	肉桂酸甲酯	Methyl cinnamate	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	27.35	nd	nd	nd	1.33	0.61
	30	反式-肉桂酸甲酯	Methyl tran-cinnamate	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	27.43	nd	nd	nd	nd	0.33

转下页

接上页

	31	月桂酸甲酯	Dodecanoic acidmethyl ester	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	30.90	nd	3.61	nd	nd	nd
	32	2,2,4-三甲基戊二醇异丁酯	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	32.21	nd	10.82	12.09	22.41	nd
	33	棕榈酸甲酯	Hexadecanoic acid methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	36.31	1.52	nd	nd	nd	nd
	34	亚油酸甲酯	Octadecadienoic acid methyl ester	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	38.15	0.37	nd	nd	nd	nd
相对含量/%总计						44.81	26.58	22.93	26.17	30.3
醛类化合物	1	异戊醛	3-Methyl-Butanal	C ₅ H ₁₀ O	2.76	0.80	1.85	1.16	10.27	1.81
	2	2-甲基丁醛	2-Methyl-Butanal	C ₅ H ₁₀ O	3.09	0.39	1.04	0.63	9.69	0.79
	3	戊醛	Pentanal	C ₅ H ₁₀ O	3.48	nd	0.85	0.50	nd	0.18
	4	正己醛	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	5.20	0.67	2.61	2.92	0.53	1.65
	5	2-乙基-2-己烯醛	2-Ethyl-2-hexenal	C ₈ H ₁₄ O	7.53	nd	nd	nd	0.92	0.23
	6	庚醛	Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	7.72	nd	1.39	1.12	nd	nd
	7	苯甲醛	Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	9.45	1.17	1.41	2.20	1.81	0.95
	8	正辛醛	Octanal	C ₈ H ₁₆ O	10.78	0.89	1.65	1.84	nd	nd
	9	2-吡咯甲醛	1H-Pyrrole-2-carboxaldehyde	C ₅ H ₅ NO	11.51	0.32	nd	nd	nd	nd
	10	苯乙醛	Benzeneacetaldehyde	C ₈ H ₈ O	12.40	1.07	1.35	0.93	0.60	0.36
	11	2-辛烯醛	2-Octenal	C ₈ H ₁₄ O	12.91	nd	nd	0.65	1.25	0.71
	12	壬醛	Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	14.74	4.84	7.10	10.01	0.28	1.86
	13	2-壬醛	2-Nonenal	C ₉ H ₁₆ O	17.42	0.22	0.29	0.36	nd	nd
	14	癸醛	Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	19.04	2.55	2.88	3.65	nd	0.57
	15	十一醛	Undecanal	C ₁₁ H ₂₂ O	23.77	nd	0.20	nd	nd	nd
	16	椰子醛	5-Pentyl dihydro furanone	C ₉ H ₁₆ O ₂	26.17	2.24	nd	nd	nd	nd
	17	2-十二烯醛	2-Dodecenal	C ₁₂ H ₂₂ O	29.15	0.21	nd	nd	nd	nd
相对含量/%总计						15.37	22.62	25.97	25.35	9.11
酮类化合物	1	1-辛烯-3-酮	1-Octen-3-one	C ₈ H ₁₄ O	9.92	nd	nd	nd	nd	0.51
	2	3-辛酮	3-Octanone	C ₈ H ₁₆ O	10.18	nd	nd	nd	10.01	16.42
	3	3-甲基-3-环己烯-1-酮	3-Methyl-3-cyclohexen-1-one	C ₇ H ₁₀ O	10.22	0.40	nd	nd	nd	nd
	4	辛基苯基酮	n-Octyl phenyl ketone	C ₁₅ H ₂₂ O	13.57	nd	nd	0.33	nd	nd
	5	苯乙酮	Acetophenone	C ₈ H ₈ O	13.58	nd	0.20	nd	nd	nd
	6	2-吡咯烷酮	2-Pyrrolidinone	C ₄ H ₇ NO	13.97	nd	7.82	nd	nd	nd
	7	4-甲基-2-庚酮	4-Methyl-2-heptanone	C ₈ H ₁₆ O	14.55	nd	0.20	nd	nd	nd
	8	4-甲基-1-苯基-2-戊酮	Benzyl isobutyl ketone	C ₁₂ H ₁₆ O	15.68	0.38	nd	nd	nd	nd
	9	1-苯基-2-辛酮	1-Phenyl-2-octanone	C ₁₄ H ₂₀ O	15.85	nd	nd	nd	0.62	nd
	10	松香芹酮	Pinocarvone	C ₁₀ H ₁₄ O	17.59	nd	nd	0.33	nd	nd

转下页

接上页

	11	甲基壬基甲酮	2-Undecanone	C ₁₁ H ₂₂ O	22.88	1.25	0.57	0.95	0.22	0.28
相对含量/%总计						2.03	8.79	1.61	10.85	17.21
酸类化合物	1	醋酸	Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	2.50	11.16	17.18	16.80	nd	2.39
	2	丙酸	Propanoic acid	C ₃ H ₆ O ₂	3.57	nd	nd	0.44	nd	nd
	3	异丁酸	2-Methyl-Propanoic acid	C ₄ H ₈ O ₂	4.63	0.36	0.50	0.49	nd	0.68
	4	丁酸	Butanoic acid	C ₄ H ₈ O ₂	5.12	nd	0.46	0.64	nd	nd
	5	异戊酸	3-Methyl butanoic acid	C ₅ H ₁₀ O ₂	6.46	2.42	4.40	4.10	1.62	2.66
	6	2-甲基丁酸	2-Methyl butanoic acid	C ₅ H ₁₀ O ₂	6.69	0.88	1.57	1.67	0.57	1.32
	7	正戊酸	Pentanoic acid	C ₅ H ₁₀ O ₂	7.41	1.59	0.92	1.11	0.27	nd
	8	3,3-二甲基丙烯酸	3-Methyl-2-butenic acid	C ₅ H ₈ O ₂	7.60	0.83	nd	nd	nd	nd
	9	己酸	Hexanoic acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	10.67	5.31	6.87	3.82	nd	nd
	10	庚酸	Heptanoic acid	C ₇ H ₁₄ O ₂	14.09	1.05	1.34	nd	nd	nd
	11	辛酸	Octanoic acid	C ₈ H ₁₆ O ₂	18.14	0.27	0.61	2.90	nd	nd
	12	壬酸	Nonanoic acid	C ₉ H ₁₈ O ₂	22.34	nd	0.35	0.42	nd	nd
相对含量/%总计						23.87	34.2	32.39	2.46	7.05
醇类化合物	1	异戊醇	3-Methyl-1-Butanol	C ₅ H ₁₂ O	4.07	1.63	nd	nd	15.02	nd
	2	2-甲基丁醇	2-Methyl-1-Butanol	C ₅ H ₁₂ O	4.14	0.94	0.28	nd	5.79	0.11
	3	2-己醇	2-Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	4.33	0.23	nd	nd	nd	nd
	4	1-戊醇	1-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	4.76	0.82	nd	nd	nd	nd
	5	2, 3-丁二醇	2,3-Butanediol	C ₄ H ₁₀ O ₂	5.07	0.40	nd	nd	nd	nd
	6	正己醇	Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	6.71	3.43	nd	nd	0.71	nd
	7	2-乙基-2-己烯醇	2-Hexenal, 2-ethyl	C ₈ H ₁₄ O	9.23	nd	nd	nd	0.23	nd
	8	2,3-二甲基-1-戊醇	2,3-Dimethyl-1-pentanol	C ₇ H ₁₆ O	9.46	nd	nd	0.51	nd	nd
	9	正庚醇	1-Heptanol	C ₇ H ₁₆ O	9.89	0.84	nd	nd	nd	nd
	10	1-辛烯-3-醇	1-Octen-3-ol	C ₈ H ₁₆ O	10.03	nd	0.73	nd	nd	28.78
	11	3-辛醇	3-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	10.53	nd	nd	nd	nd	2.15
	12	松油醇	Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	11.27	nd	nd	0.28	nd	nd
	13	2-乙基己醇	2-Ethyl-1-hexanol	C ₈ H ₁₈ O	12.04	nd	0.96	1.88	1.10	nd
	14	正辛醇	1-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	13.34	0.64	nd	nd	nd	nd
	15	丙基环戊醇	1-Propyl-1-cyclopentanol	C ₈ H ₁₄ O ₂	13.55	nd	nd	nd	2.86	nd
	16	芳樟醇	Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	14.65	nd	nd	nd	nd	0.20
	17	三甲基戊醇	2,4,4-Trimethyl-1-pentanol	C ₈ H ₁₈ O	15.45	nd	nd	nd	0.78	nd
	18	苯乙醇	Phenylethyl alcohol	C ₈ H ₁₀ O	15.53	0.93	0.47	nd	2.48	nd

转下页

接上页

	19	马鞭草烯醇	Verbenol	C ₁₀ H ₁₆ O	16.83	nd	nd	0.62	0.22	nd
	20	α-松油醇	α-Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	18.56	nd	nd	nd	nd	0.11
	21	2-十一烯醇	2-Undecen-1-ol	C ₁₁ H ₂₂ O	22.50	nd	0.46	2.04	nd	nd
	22	2-丁基-2,7-辛二烯-1-醇	2-Butyl-2,7-octadien-1-ol	C ₁₂ H ₂₂ O	26.85	nd	nd	0.41	nd	nd
	23	十六醇	Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	29.16	nd	0.25	nd	nd	nd
	24	2-甲基-5-辛炔-4-醇	2-Methyl-5-octyn-4-ol	C ₉ H ₁₆ O	30.90	nd	nd	1.41	nd	nd
	25	2-己基-1-癸醇	2-Hexyl-1-decanol	C ₁₆ H ₃₄ O	31.36	nd	0.23	nd	nd	nd
	26	2-辛基-十二烷醇	2-Octyl-dodecanol	C ₂₀ H ₄₂ O	31.36	nd	nd	0.33	nd	nd
	27	柏木脑	Cedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	32.44	nd	0.53	0.75	0.50	nd
	28	A-毕橙茄醇	à-Cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	33.22	nd	nd	nd	0.30	nd
相对含量/%总计						9.86	3.91	8.23	29.99	31.35
含氮类化合物	1	2-正丁基呋喃	2-n-Butyl furan	C ₈ H ₁₂ O	7.46	nd	nd	nd	0.38	nd
	2	2,6-二甲基吡嗪	2,6-Dimethyl- pyrazine	C ₆ H ₈ N ₂	7.83	nd	nd	nd	nd	1.41
	3	2-正戊基呋喃	2-Pentyl- furan	C ₉ H ₁₄ O	10.62	nd	nd	nd	0.33	1.54
	4	2-乙酰基吡咯	2-yl-ethanone	C ₆ H ₇ NO	13.49	1.69	0.57	0.55	nd	nd
	5	3-乙基-2,5-甲基吡嗪	3-Ethyl-2,5-dimethyl- pyrazine	C ₈ H ₁₂ N ₂	13.72	nd	nd	nd	nd	0.41
	6	2,5-二甲基-3-(3-甲基丁基)吡嗪	2,5-Dimethyl-3-(3-methylbutyl pyrazine)	C ₁₁ H ₁₈ N ₂	23.84	nd	nd	nd	nd	0.16
相对含量/%总计						1.69	0.57	0.55	0.71	3.52
烯烃类化合物	1	1-辛烯	1-Octene	C ₈ H ₁₆	5.15	nd	nd	nd	2.95	nd
	2	1, 3-辛二烯	1,3-Octadiene	C ₈ H ₁₄	5.86	nd	nd	nd	0.78	nd
	3	2,4-二甲基-1-庚烯	2,4-Dimethyl-1-heptene	C ₉ H ₁₈	6.00	nd	nd	nd	nd	0.12
	4	苯乙烯	Styrene	C ₈ H ₈	7.46	nd	1.20	1.66	nd	nd
	5	蒎烯	Camphene	C ₁₀ H ₁₆	9.16	nd	nd	0.85	nd	nd
	6	1-苯基-1-丁烯	1-Phenyl-1-butene	C ₁₀ H ₁₂	11.40	nd	nd	0.31	nd	nd
	7	双戊烯	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	11.98	nd	nd	2.92	nd	nd
	8	雪松烯	Cedrene	C ₁₅ H ₂₄	28.16	nd	0.21	0.46	0.32	0.21
相对含量/%总计						0	1.41	6.2	4.05	0.33
其他	1	间二甲苯	1,3-Dimethyl-benzene	C ₈ H ₁₀	6.69	nd	0.31	0.34	nd	nd
	2	对二甲苯	p-Xylene	C ₈ H ₁₀	6.89	nd	1.14	1.03	nd	nd
	3	间甲酚	3-Methyl-phenol	C ₇ H ₈ O	13.13	2.38	nd	nd	nd	nd
	4	十一烷	Undecane	C ₁₁ H ₂₄	14.44	nd	0.49	0.70	nd	1.16
	5	香菇素	Lenthionine	C ₂ H ₄ S ₅	32.93	nd	nd	nd	0.43	nd
相对含量/%总计						2.38	1.94	2.07	0.43	1.16

注: nd 表示未检测到。

由表 1 可知, 5 种食用菌总计检测出 121 种挥发性组分, 每种食用菌挥发性组分存在较大差异, 其中猴头菇样品总计检测出挥发性组分 52 种, 榛菇样品总计检测出挥发性组分 53 种, 黄蘑菇样品总计检测出挥发性组分 53 种, 香菇样品总计检测出挥发性组分 38 种, 松茸样品总计检测出挥发性组分 45 种, 5 种食用菌共有的挥发性组分仅有 9 种, 其余 112 种挥发性组分存在差异。

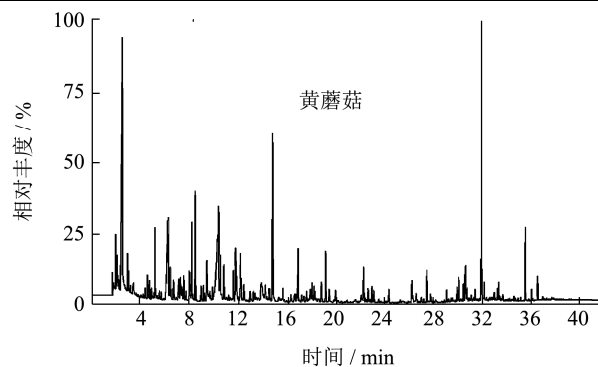
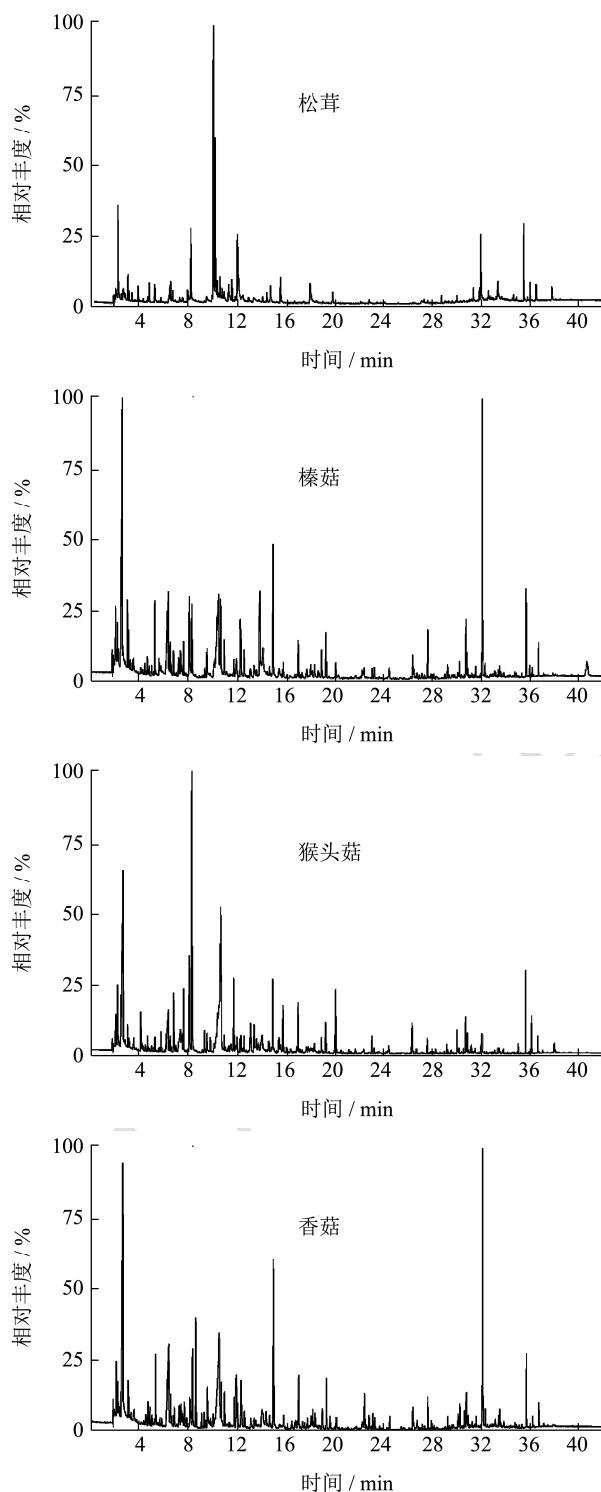


图 2 5 种食用菌挥发性成分总离子流图

Fig.2 Total ion chromatogram of flavor components in five kinds of edible fungi

2.2 结果分析

食用菌的品质取决于其气味、口感、质地和颜色, 其中气味起着至关重要的作用, 本研究采用主成分分析和聚类分析对 5 种食用菌中共有挥发性组分和相对含量大于 1.0% 挥发性组分进行分析。

2.2.1 主成分分析

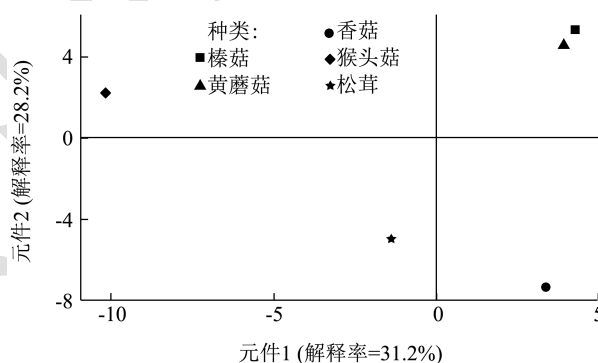


图 3 5 种食用菌 PCA 二维图

Fig.3 Two-dimensional map of PCA of five kinds edible fungi

利用 SPSS 22.0 统计分析软件对 5 种食用菌中主要的特征性挥发组分 (共有组分和相对含量大于 1.0%) 进行主成分分析, 组成特征挥发性组分矩阵。首先, 对特征挥发性组分矩阵中每个物质的相对含量作以 10 为底的对数转化。将对数转换后的特征挥发性组分矩阵进行数据中心化 (center scaling), 然后再将得到的结果进行主成分分析 (见图 3)。主成分分析由 R 语言软件 (V.3.5.1) 里 stats 包的 prcomp 指令完成。根据主成分分析的结果, 选取解释率最高的前两个主成分 (元件 1、元件 2) 展示。从图的坐标可看出, 元件 1 和元件 2 的解释率分别为 31.2% 和 28.2%, 表明此主成分分析的结果具有较高的解释性。结果显示, 榛菇样品和黄蘑菇样品在主成分分析中的直线距离最小, 表明两者在特征挥发性组分上相似度最大。相对于上

述两种菌,香菇样品和松茸样品的直线距离较大,但都处于主成分分析的 $X=0$ 轴以下,这表明,这两者在表明两者在特征挥发性组分相似,但和榛菇样品和黄蘑菇样品相比则差异较大。猴头菇样品在主成分分析上与其他菌的直线距离都较远,表明此菌在特征挥发性组分上与其他菌均相差较大。

2.2.2 聚类分析

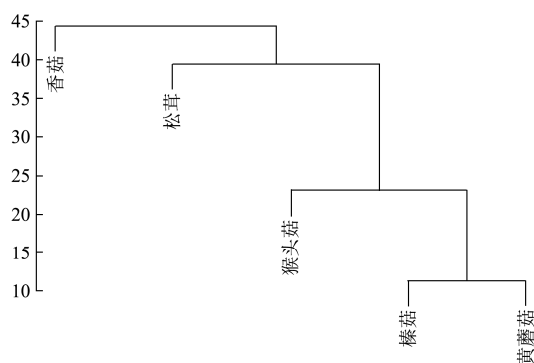


图4 5种食用菌聚类分析图

Fig.4 Cluster analysis map of five kinds edible fungi

利用 SPSS 22.0 统计分析软件对 5 种食用菌中主要的特征性挥发组分(共有组分和相对含量大于 1.0%),组成特征性挥发组分矩阵。首先,对特征性挥发组分矩阵中每个物质的相对含量作以 10 为底的对数转化。利用 R 语言软件(V3.5.1)里 stats 包的 dist 指令,对对数转换后的特征性挥发组分矩阵求出特征性挥发组分之间的欧氏距离(Euclidean distance),再进行谱系聚类(hierarchical clustering),得到图 4。图中菌类的欧式距离越小,则表明两者特征性挥发组分成分相似。由结果可得知,香菇样品和松茸样品之间距离较小,表明两者特征性挥发组分成分相似。另外,榛菇样品和黄蘑菇样品聚类在同一个分支,因此也认为这两者特征性挥发组分相似。猴头菇样品特征性挥发组分则与松茸样品和榛菇样品更为相似,与香菇样品或黄蘑菇样品则差异较大。

2.2.3 5 种食用菌挥发性组分分析比较

对 5 种食用菌中 121 种挥发性组分按照醇类化合物、酯类化合物、醛类化合物、酮类化合物、酸类化合物、含氮类化合物和烯炔类化合物进行归类比较分析,5 种食用菌的各类别的挥发性组分差异较大(表 1)。

醇类物质通常具有植物香的气味,5 种食用菌中猴头菇样品总计检测出醇类挥发性组分 9 种,榛菇样品总计检测出醇类挥发性组分 8 种,黄蘑菇样品总计检测出醇类挥发性组分 9 种,香菇样品总计检测出醇类挥发性组分 11 种,松茸样品总计检测出醇类挥发性组分 5 种,5 种食用菌中醇类挥发性组分差异较大。其中异戊醇和 2-甲基丁醇在香菇中均检测到,且相对

含量较高,分别为 15.02%和 5.79%,这两种醇类物质对香菇的风味贡献较大。正己醇在猴头菇和香菇中均检测到,在猴头菇的相对含量为 3.43%,其是猴头菇的风味的有效组成部分。1-辛烯-3-醇在榛菇和松茸中均检测到,它呈现一种浓烈的植物甜香,同时它还存在于其它植物如玫瑰、青草等之中,其作为松茸特征性挥发性组分,在松茸的相对含量高达 28.78%。丙基环戊醇仅在香菇中检测到,相对含量为 2.86%。其他的醇类物质虽然相对含量小于 1%,但是也会对 5 种食用菌的口感风味产生重大影响。

酯类物质具有甜的果香味,5 种食用菌中猴头菇总计检测出酯类挥发性组分 17 种,榛菇样品总计检测出酯类挥发性组分 13 种,黄蘑菇样品总计检测出酯类挥发性组分 11 种,香菇样品总计检测出酯类挥发性组分 7 种,松茸样品总计检测出酯类挥发性组分 17 种,猴头菇和松茸样品中酯类物质较多。己酸甲酯在猴头菇、榛菇、黄蘑菇和松茸中均有检出,其在猴头菇中相对含量为 15.44%。2,2,4-三甲基戊二醇异丁酯在榛菇、黄蘑菇和香菇中均有检出,相对含量均超过了 10%,对这三种食用菌的风味贡献较大。肉桂酸甲酯在香菇和松茸中检测到,反式-肉桂酸甲酯仅在松茸中检测到,它们具有保护菌体抵御弹尾目食菌类昆虫的能力,具有可香香味,其还有较高的药用价值,对抑制白癜风有积极作用。肉桂酸甲酯也具有较好的美白和防晒的作用^[16]。月桂酸甲酯仅在榛菇中检测到,相对含量为 3.61%,它是榛菇的风味构成的重要组成部分^[13]。辛酸甲酯仅在猴头菇中检测到,相对含量为 3.04%。

醛类是食用菌挥发性物质中比较丰富的一类化合物,较高碳位数的醛类化合物能够提供柑橘皮的香味,食用菌特征气味离不开醛类化合物的作用。5 种食用菌中总计检出醛类挥发性组分 18 种,其中共有的醛类挥发性组分有 6 种(5 种食用菌中共有组分总计 9 种,其中醛类挥发性组分占 66.67%),包括异戊醛(具有苹果气味)、2-甲基丁醛(具有独特的可可和咖啡的香气)、正己醛、苯甲醛(具有苦杏仁的气味)、苯乙醛(具有水果的甜香气)和壬醛(具有玫瑰、柑橘等香味),5 种食用菌中醛类挥发性组分相对差异性较小。其中香菇中异戊醛和 2-甲基丁醛的相对含量远高于其余 4 种食用菌,壬醛的相对含量又远低于其余 4 种食用菌,这种相对含量的变化,形成了香菇特有的风味。癸醛具有甜橙和橘子香气,并带有油脂气息,在猴头菇、榛菇和黄蘑菇中相对含量较高,在松茸中相对含量较低,在香菇中未检测到。椰子醛具有清甜的椰子香气和桃杏气息,仅在猴头菇中检测到,相对含量为 2.24%,可以作为猴头菇的特征性挥发性组分。

5 种食用菌中酮类化合物和酸类化合物也比较丰富,其中酮类化合物是不饱和的脂肪酸进行氧化作用以而产生的,它为食用菌的贡献的气味有花香和果香,酸类化合物能为食用菌提供刺鼻的气味,从而影响食用菌的整体风味^[20]。3-辛酮在香菇和松茸中检测到,相对含量均超过 10%,其呈现出香甜的水果、奶酪味质,对在香菇和松茸风味影响较大。1-辛烯-3-酮具有薰衣草、玫瑰和干草香气,仅在松茸中检测到^[18,19];松香芹酮仅在黄蘑菇检测到;苯乙酮具有山楂的气味,仅在榛菇中检测到,虽然这些酮类物质的相对含量小于 1%,但是也会影响这几种食用菌的风味特征^[14]。醋酸在猴头菇、榛菇、黄蘑菇和松茸中均有检出,猴头菇、榛菇和黄蘑菇中相对含量均超过 10%,是这几种食用菌重要的风味组分^[20]。

含氮类化合物和烯烃类化合物具有与众不同的香味,它们也会对食用菌风味产生重要影响。松茸中的含氮类化合物种类高于其他 4 种食用菌,其中 2,6-二甲基吡嗪、3-乙基-2,5-甲基吡嗪和 2,5-二甲基-3-(3-甲基丁基)吡嗪是松茸独有的,吡嗪类化合物带来烧烤和肉类的香气;2-正戊基呋喃仅在香菇和松茸样品检测到,其具有果香、奶酪、酸性的乳制品的香气,这些含氮杂环化合物挥发性组分是松茸独特芳香气味重要来源,是评定松茸样品品质的主要指标^[19]。5 种食用菌总计检出烯烃类化合物 8 种,种类虽少,但是差异较大。其中猴头菇未检出烯烃类化合物,茨烯、双戊烯(具有柠檬香味)和 1-苯基-1-丁烯(具有松木树脂的香气)仅在黄蘑菇检测到,1-辛烯、1,3-辛二烯仅在香菇和松茸样品检测到,2,4-二甲基-1-庚烯仅在松茸样品检测到。

3 结论

采用 HP-SPME-GC-MS/MS 联用技术对猴头菇、榛菇、黄蘑菇、香菇和松茸中挥发性风味组分进行了主成分分析、聚类分析和比较分析,5 种食用菌猴头菇和松茸中挥发性风味组分较相近,榛菇和黄蘑菇挥发性风味组分较相近,香菇挥发性风味组分与其他四种食用菌相差较大,5 种食用菌共有特征挥发性组分仅有 9 种,其余有 112 种特征挥发性组分存在较大差异。挥发性风味组分正己醇、1-辛烯-3-醇、丙基环戊醇、肉桂酸甲酯、反式-肉桂酸甲酯、月桂酸甲酯、椰子醛、1-辛烯-3-酮、松香芹酮、2,6-二甲基吡嗪、双戊烯是区别 5 种食用菌主要的特征性物质,是甄别 5 种食用菌主要的鉴定指标。

参考文献

- [1] 邹盛勤,陈武.食用菌的营养成分·药理作用及开发利用[J].安徽农业科学,2005,33(3):502-503
ZOU Sheng-qin, CHEN Wu. Research progress of the nutrient composition, pharmacological effect and development of edible mushroom [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2005, 33(3): 502-503
- [2] 李亚娇,孙国琴,郭九峰,等.食用菌营养及药用价值研究进展[J].食药用菌,2017,25(2):103-109
LI Ya-jiao, SUN Guo-qin, GUO Jiu-feng, et al. Prospect and research progress on nutritional and medicinal value of edible mushrooms [J]. Edible and Medicinal Mushrooms, 2017, 25(2): 103-109
- [3] 王晓玉,蒋秋燕,凌沛学,等.猴头菌活性成分及药理作用研究进展[J].中国生化药物杂志,2010,31(1):70-72
WANG Xiao-yu, JIANG Qiu-yan, LING Pei-xue, et al. Research progress on the effective components of *Hericium erinaceus* and its pharmacological actions [J]. Chinese Journal of Biochemical Pharmaceutics, 2010, 31(1): 70-72
- [4] 尚晓冬,王国艳,潘伟,等.猴头菌小分子活性成分研究进展[J].食用菌学报,2012,19(1):79-84
SHANG Xiao-dong, WANG Guo-yan, PAN Wei, et al. Advances in research on low molecular weight bioactive component of *Hericium erinaceus* [J]. Acta Edulis Fungi, 2012, 19(1): 79-84
- [5] 藏金平,袁生,连宾.蜜环菌的研究进展[J].微量元素与健康研究,2004,21(3):47-50
ZANG Jin-Ping, YUAN Sheng, LIAN Bin. Research progress of *Armillariella mellea* [J]. Studies of Trace Elements and Health, 2004, 21(3): 47-50
- [6] 陈祈磊,刁治民,韩彦艳.黄绿蜜环菌经济价值及可持续利用的探讨[J].国外医药(抗生素分册),2011,32(4):161-164
CHEN Qi-lei, DIAO Zhi-min, HAN Yan-yan. The economic value and sustainable utilization of *Armillaria luteo-virens* [J]. World Notes on Antibiotics, 2011, 32(4): 161-164
- [7] 杨铭铎,龙志芳,李健.香菇风味成分的研究[J].食品科学,2006,27(5):223-226
YANG Ming-duo, LONG Zhi-fang, LI Jian. Study on Flavor Compounds in *Lentinus edodes* [J]. Food Science, 2006, 27(5): 223-226
- [8] 方明,李玉,姚方杰,等.松茸研究概况[J].中国食用菌,2005,24(6):12-15
FAN Ming, LI Yu, YAO Fan-jie, et al. The summarize of research on *Tricholoma matsutake* [J]. Edible Fungi of China, 2005, 24(6): 12-15
- [9] HOU Yi-ling, DING Xiang, HOU Wan-ru.

- Antimicroorganism, antitumor, and immune activities of a novel polysaccharide isolated from *Tricholoma matsutake* [J]. Pharmacognosy Magazine, 2013, 9(35): 244-249
- [10] QIN Chen-xuan, Wang Qian-qian, Li Jun-ming, et al. Comparison of simultaneous distillation and extraction, static headspace and headspace-solid phase microextraction coupled with GC/MS to measure the flavour components of *Tricholoma matsutake* [J]. Asian Journal of Chemistry, 2013, 25(11): 6059-6063
- [11] YIN Xiu-lian, YOU Qing-hong, JIANG Zhong-hai. Immunomodulatory activities of different solvent extracts from *Tricholoma matsutake* singer (higher basidiomycetes) on normal mice [J]. International Journal of Medicinal Mushrooms, 2012, 14(6): 549-556
- [12] 乐之歆,庄伟强,黄健,等.固相微萃取/气-质联用分析猴头菇挥发性风味成分[J].食品工业,2005,36(9):278-281
- LE Zhi-xin, ZHUANG Wei-qiang, HUANG Jian, et al. Analysis of volatile flavors in *Hericium erinaceus* by using solid phase microextraction combined with GC-MS [J]. Food Industry, 2005, 36(9): 278-281
- [13] 王妮.HS-SPME/GC-MS 法测定榛蘑中挥发性成分[J].食品工业科技,2018,39(10):272-274
- WANG Ni. Analysis of the volatile components in *Armillaria mellea* by HS-SPME/GC-MS [J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(10): 272-274
- [14] DING Xiang, TANG Jie, CAO Mei. Structure elucidation and antioxidant activity of a novel polysaccharide isolated from *Tricholoma matsutake* [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2010, 47(2): 271-275
- [15] 顾可飞,邵毅,李晓贝,等.松茸与姬松茸营养成分差异性研究[J].农产品质量与安全,2017,1:73-78
- GU Ke-fei, SHAO Yi, LI Xiao-bei, et al. Analysis on differences in nutritional ingredients between *Tricholoma matsutake* and *Agaricus blazei* [J]. Quality and Safety of Agro-products, 2017, 1: 73-78
- [16] 李强,李小林,黄文丽,等.四川 7 个不同产区松茸的营养成分及品质比较[J].食品与发酵工业,2014,40(7):97-100
- LI Qiang, LI Xiao-lin, HUANG Wen-li, et al. The nutrition and quality of *Tricholoma matsutake* in seven different areas of Sichuan [J]. Food and Fermentation Industries, 2014, 40(7): 97-100
- [17] 李强,张利,李小林,等.四川 5 个产区松茸比较研究[J].天然产物研究与开发,2015,27:1368-1373
- LI Qiang, ZHANG Li, LI Xiao-lin, et al. Volatile components of *Tricholoma matsutake* from five different areas of Sichuan [J]. Natural Product Research and Development, 2015, 27: 1368-1373
- [18] 黄小菲,罗强,丁祥,等.西南地区不同产地松茸挥发性成分分析[J].食品科学,2011,32(18):171-175.
- HUANG Xiao-fei, LUO Qiang, DING Xiang, et al. Analysis of volatile compounds in *Pine-mushrooms* from different areas in southwest China [J]. Food Science, 2011, 32(18): 171-175
- [19] 李小林,陈诚,黄羽佳,等.顶空固相微萃取-气质联用分析 4 种野生食用菌干品的挥发性香气成分[J].食品与发酵工业,2015,41(9):174-180
- LI Xiao-lin, CHEN Cheng, HUANG Yu-jia, et al. Analysis of volatile flavor in 4 dried wild edible fungi by HS-SPME-GC-MS [J]. Food and Fermentation Industries, 2015, 41(9): 174-180
- [20] 李文,陈万超,杨焱,等.香菇生长过程中挥发性风味成分组成及其风味评价[J].核农学报,2018,32(2): 325-334
- LI Wen, CHEN Wan-chao, YANG Yan, et al. Volatile flavor components and flavor quality evaluation of *lentinula edodes* harvested at different growth stages [J]. Journal of Nuclear Agricultural Science, 2018, 32(2): 325-334
- [21] 魏永生,杨振,郑敏燕,等.SPME-GC-MS 分析黄绿蜜环菌子实体挥发性成分[J].林产化学与工业,2011,31(5):71-75
- WEI Yong-sheng, YANG Zhen, ZHENG Min-yan, et al. Analysis of volatile constituents from the sporocarp of *Armillaria luteovirens* by SPME-GC-MS [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2011, 31(5): 71-75

(上接第 167 页)

- [30] 赵志友,肖东,巢雨舟,等.食用槟榔热风干燥特性及动力学模型[J].现代食品科技,2017,33(11):1-9
- ZHAO Zhi-you, XIAO Dong, CHAO Yu-zhou, et al. Drying characteristics and dynamics model of areca catechu by hot air drying [J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(11): 1-9
- [31] 李汴生,申晓曦,刘伟涛,等.小型全天候太阳能干燥机的设计及应用[J].农业工程学报,2011,27(5):336-341
- LI Bian-sheng, SHEN Xiao-xi, LIU Wei-tao, et al. Design and application of a mini all-weather solar dryer [J]. Transactions of the CSAE, 2011, 27(5): 336-341