

文章编号: 1671-1513 (2010) 02-0001-05

# 固相微萃取 / 气 - 质联用分析香菇挥发性香味成分

张书香, 谢建春, 孙宝国

(北京工商大学 化学与环境工程学院, 北京 100048)

**摘要:** 使用 Carboxen/PDMS 纤维固相微萃取 / 气 - 质联用分析了香菇的挥发性香味成分, 考察了萃取时间、萃取温度对所鉴定出的化合物数量和总质量分数的影响, 确定了固相微萃取的优化条件为: 萃取时间 45 min, 萃取温度 60 ℃, 此时共检出 43 种挥发性成分, 对香菇风味有贡献的化合物: 含氧杂环化合物 7 种, 含硫化合物 9 种, 醛类 5 种, 醇类 6 种, 酮类 3 种, 其中含量较高的成分为二甲基二硫醚 (4.36%)、二甲基三硫醚 (13.36%)、1, 2, 4-三硫杂环戊烷 (3.70%)、1-辛烯-3-醇 (1.11%)。

**关键词:** 香菇; 固相微萃取; 气相色谱 - 质谱联用; 香味

**中图分类号:** TS207.3; O657.63 **文献标志码:** A

香菇 (*Lentinus edodes*) 属真菌门、担子菌纲、伞菌目、口蘑科、香菇属, 又名冬菇、花菇、香蕈、香信等, 原产于我国。香菇肉质肥厚细嫩, 味道鲜美, 香味浓郁宜人, 营养丰富, 而且具有某些保健功效, 是我国广受欢迎的食用菌<sup>[1]</sup>。香菇的风味分析常采用同时蒸馏萃取法 (SDE), 如郑建仙<sup>[2]</sup>等采用 SDE 结合 GC-MS 对福建香菇伞部与柄部的风味物质作了检测分析, 但 SDE 因样品经历较长时间的高温作用, 对低沸点和热敏性香气组分影响较大。近年来发展的固相微萃取 (solid phase micro-extraction, SPME) 方法解决了上述问题, 具有操作时间短, 样品量少, 无需萃取溶剂, 重现性好等优点。芮汉明<sup>[3]</sup>等用固相微萃取技术研究了热风干燥不同时段的香菇中挥发性成分; 陈智毅<sup>[4]</sup>等用固相微萃取与气 - 质联用分析了白金针菇的挥发性成分。本文用固相微萃取 / 气 - 质联用分析了干香菇的挥发性成分, 为准确全面地了解香菇的风味组成, 更好地开发利用我国食用菌资源提供依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

干香菇, 东北黑龙江产, 购买于北京新发地市场。

C<sub>7</sub> ~ C<sub>22</sub> 正构烷烃, 购自迪马科技有限公司。

### 1.2 主要仪器设备

Agilent 6890N-5973i 气相色谱 - 质谱联用仪, 美国安捷伦公司; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 河南省予华仪器有限公司; 75 μm Carboxen/PDMS 萃取纤维和手动 SPME 进样器, 美国 Supelco 公司。

### 1.3 SPME 取样

取 5.0 g 干香菇样品, 剪成碎末, 装入 40 mL 固相微萃取专用样品瓶, 在 60 ℃ 恒温加热磁力搅拌器中平衡 1 h, 将在 250 ℃ 的气相色谱进样口老化 2 h 的萃取头通过聚四氟乙烯隔垫迅速插入样品瓶顶空部分, 在 60 ℃ 下萃取 45 min 后, 抽出萃取头, 迅速插入 GC-MS 进样口, 在 230 ℃ 下解吸 3 min, 进行气 - 质联机分析。

收稿日期: 2010-01-05

基金项目: 北京市教委科技发展计划重点项目及北京市自然科学基金联合资助项目 (KZ201010011011)。

作者简介: 张书香 (1981—), 女, 河北邯郸人, 硕士研究生, 研究方向为香料化学;

谢建春 (1967—), 女, 河北三河人, 教授, 博士, 主要从事香料化学领域研究工作。通讯作者。

## 1.4 气-质联机分析条件

### 1.4.1 气相色谱条件

DB-WAX毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气:氦气;流量:1.0 mL/min;进样口:230 °C;柱温程序:起始温度 35 °C(保留 5.0 min),以 5 °C/min升到 150 °C(保留 1.0 min),再以 10 °C/min升到 220 °C(保留 2.0 min);采用不分流模式.

### 1.4.2 质谱条件

辅助线温度:280 °C;质量扫描范围:35 ~ 450 amu;扫描间隔 0.25 s;四极杆 150 °C;离子源 230 °C.

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取条件的选择

固相微萃取是比较灵敏的样品处理方法,萃取纤维的吸附时间及萃取样品的温度对实验结果的影响很大,通过比较固相微萃取/气-质联用分析,检出的挥发性物质数量和总质量分数,对萃取时间和萃取温度进行了优化.化合物结构采用计算机 Nist05 谱库检索、色谱保留指数及人工解析鉴定,质量分数选用积分参数峰面积归一化法得出.

#### 2.1.1 萃取时间的优化

为考察萃取时间对香菇挥发性成分分析的影响,选取了 30、45、60 min 3 个条件,萃取温度固定在 50 °C,气-质联用分析所检出的挥发性物质数量和总质量分数如图 1 和图 2

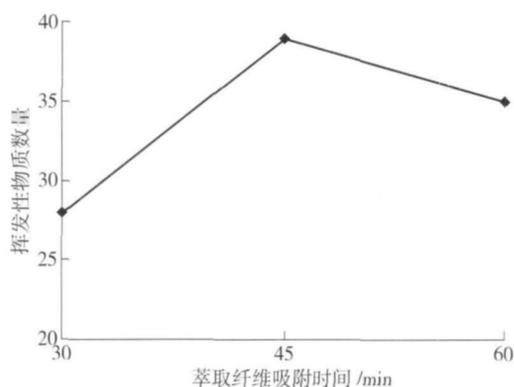


图 1 萃取时间对检出的挥发性物质数量的影响  
Fig 1 Effect of extraction time on the number of identified volatiles

图 1 和图 2 表明:萃取时间由 30 min 增加到 45 min,检出的挥发性物质的数量和总质量分数增加;但在 45 min 增加到 60 min 后,呈现下降趋势,样品萃取时间以 45 min 为宜.

#### 2.1.2 萃取样品温度的优化

样品萃取时间固定于 45 min,考察温度 40、50、

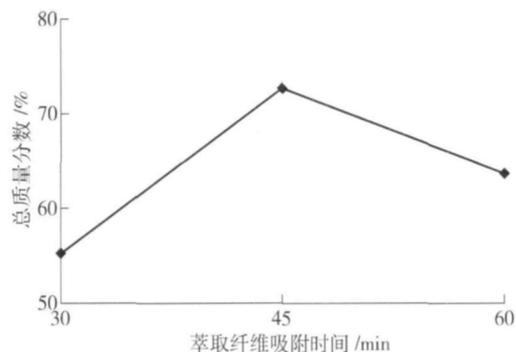


图 2 萃取时间对检出的挥发性物质总质量分数的影响  
Fig 2 Effect of extraction time on the total amounts of identified volatiles

60 °C 对检出的挥发性物质数量和总质量分数的影响,结果如图 3、图 4.

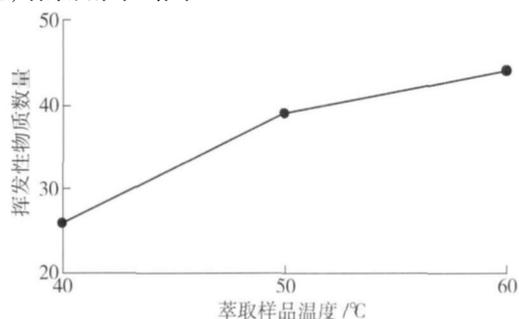


图 3 萃取温度对检出的挥发性物质数量的影响  
Fig 3 Effect of extraction temperature on the number of identified volatiles

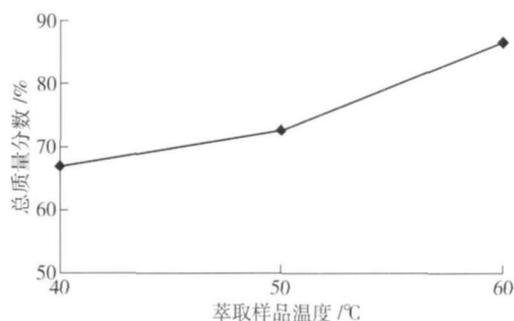


图 4 萃取温度对检出的挥发性物质总质量分数的影响  
Fig 4 Effect of extraction temperature on the total amounts of identified volatiles

图 3 和图 4 表明:随着温度升高,检出的挥发性物质数量和总质量分数都呈现增加趋势.据文献报道<sup>[3]</sup>,采用固相微萃取,经 50 °C 干燥的香菇,共检出 29 种挥发性物质,70 °C 干燥的香菇,共检出 35 种挥发性物质.研究在 60 °C 时萃取,经气-质联用检出 43 种挥发性物质.考虑到温度高于 60 °C 后,对香菇风味贡献较大的含硫化合物和八碳化合物都容易分解而损失,因此,萃取温度选择 60 °C.

## 2.2 固相微萃取 / 气 - 质联用分析结果

质联用分析香菇挥发性成分的总离子流色谱图, 表

图 5 是萃取时间 45 min, 萃取温度 60 时气 -

1 是化合物鉴定结果。

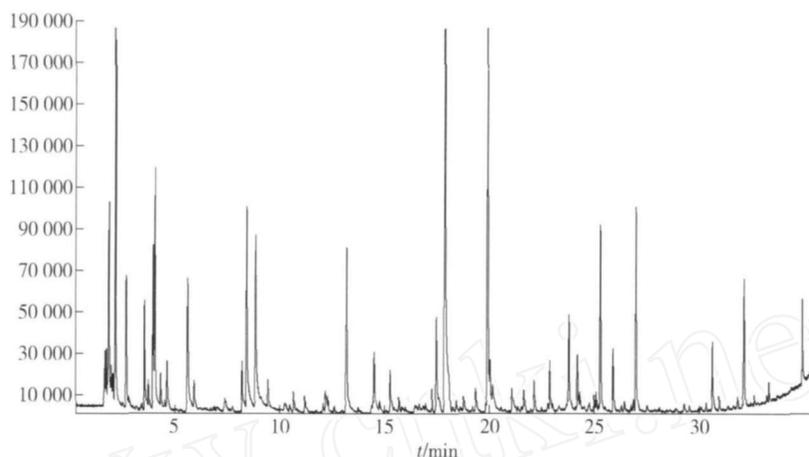


图 5 固相微萃取 / 气 - 质联用分析香菇挥发性成分的总离子流色谱图

Fig 5 Total ion current chromatogram in the analysis of volatiles of Lentinus edodes by SPME/GC-MS

表 1 固相微萃取 / 气 - 质联用分析香菇的挥发性成分结果

Tab 1 Results of the analysis of volatiles of Lentinus edodes by SPME/GC-MS

类别	保留时间 / min	化合物名称	保留 指数	质量分数 / %	分子式
含氧杂环	3.44	(2,5-二氢呋喃) Furan, 2,5-dihydro-	871	0.09	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O
	7.43	(2,3-二氢呋喃) Furan, 2,3-dihydro-	1 024	0.31	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O
	20.18	(糠醛) Furfural	1 438	0.77	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
	23.83	(二氢-5-甲基-2(3H)呋喃酮) 2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl-	1 585	1.82	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
	24.22	(丁-内酯) Butyrolactone	1 601	1.08	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
	25.12	(2-呋喃甲醇) 2-Furanmethanol	1 640	0.28	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
	25.92	(5,6-二氢-2H-吡喃-2-酮) 2H-Pyran-2-one, 5,6-dihydro-	1 674	1.01	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
	合计			5.36	
含硫化合物	2.00	(甲硫醇) Methanethiol	<700	0.73	CH <sub>4</sub> S
	2.18	(二硫化碳) Carbon disulfide	733	7.54	CS <sub>2</sub>
	8.45	(二甲基二硫醚) Dithioether, dimethyl	1 055	4.36	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
	17.89	(二甲基三硫醚) Trithioether, dimethyl	1 353	13.36	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>3</sub>
	25.01	(甲基(甲硫基)甲基二硫醚) Dithioether, methyl (methylthio) methyl	1 636	0.29	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> S <sub>3</sub>
	26.86	(甲基乙基二硫醚) Dithioether, methyl ethyl	1 715	0.21	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub>
	27.01	(1,2,4-三硫杂环戊烷) 1,2,4-Trithiolane	1 722	3.70	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S <sub>3</sub>
	30.34	(二甲基砜) Dimethyl sulfone	1 877	0.14	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S
	34.94	(1,2,4,5-四硫杂环己烷) 1,2,4,5-Tetrathiane	>2 100	1.03	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
	合计			31.35	
含氮杂环	14.76	(甲基吡嗪) Pyrazine, methyl-	1 246	0.11	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>
		合计			0.11
酚类	32.17	(苯酚) Phenol	1 984	2.43	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O
	33.35	(3-甲基苯酚) Phenol, 3-methyl-	2 073	0.25	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O
	合计			2.68	

续表

类别	保留时间 / min	化合物名称	保留 指数	质量分数 / %	分子式
醛类	2.69	(2-甲基丙醛) Propanal, 2-methyl-	810	3.01	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
	3.98	(2-甲基丁醛) Butanal, 2-methyl-	905	2.43	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O
	4.07	(3-甲基丁醛) Butanal, 3-methyl-	909	4.07	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O
	8.88	(己醛) Hexanal	1 067	3.53	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O
	21.67	(苯甲醛) Benzaldehyde	1 495	0.56	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O
	合计			13.60	
酮类	5.64	(2,3-丁二酮) 2,3-Butanedione	968	3.27	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
	8.23	(2-己酮) 2-Hexanone	1 049	0.94	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O
	15.29	(3-羟基-2-丁酮) 2-Butanone, 3-hydroxy-	1 264	0.89	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
	合计			5.11	
酯类	3.58	(乙酸乙酯) Ethyl Acetate	880	1.87	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
	合计			1.87	
醇类	13.22	(3-甲基丁醇) 1-Butanol, 3-methyl-	1 194	3.56	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O
	17.49	(1-己醇) 1-Hexanol	1 338	2.13	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O
	20.06	(1-辛烯-3-醇) 1-Octen-3-ol	1 433	1.11	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O
	21.10	(2-乙基-4-甲基戊醇) 1-Pentanol, 2-ethyl-4-methyl-	1 474	0.47	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O
	30.65	(苯乙醇) Phenylethyl Alcohol	1 891	1.27	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O
	30.97	(α-甲基苯乙醇) Benzeneethanol, beta-methyl-	1 907	0.25	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O
	合计			8.78	
酸类	19.93	(乙酸) Acetic acid	1 428	8.60	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O
	22.16	(丙酸) Propanoic acid	1 516	0.59	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
	22.91	(2-甲基丙酸) Propanoic acid, 2-methyl-	1 548	0.78	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
	25.31	(己酸) Hexanoic acid	1 648	3.46	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
	合计			13.43	
烃类	1.75	(戊烷) Pentane	<700	0.66	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
	1.80	(2-甲基戊烷) Pentane, 2-methyl-	<700	0.29	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
	1.85	(己烷) Hexane	<700	1.57	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
	14.53	(1-戊烯) 1-Pentene	1 239	1.29	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
	26.76	(萘) Naphthalene	1 710	0.11	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>
	合计			3.91	

由表 1 可以看出,从香菇中共检出 43 种挥发性成分,其中含量较高的且对香菇风味贡献较大的有:7 种含氧杂环化合物,质量分数 5.36%;9 种含硫化物,质量分数 31.35%;5 种醛类化合物,质量分数 13.60%;6 种醇类化合物,质量分数 8.78%;1 种含氮杂环化合物,质量分数 0.11%;4 种酸类化合物,质量分数 13.43%;5 种烃类化合物,质量分数 3.91%。表 1 中含量较高的香味成分为二甲基二硫醚(4.36%)、二甲基三硫醚(13.36%)、1,2,4-三硫

杂环戊烷(3.70%)、1-辛烯-3-醇(1.11%)。

## 2.3 检出各类化合物对香味的贡献

### 2.3.1 含氧杂环化合物对香菇风味的贡献

本实验检出的 7 种含氧杂环化合物,如吡喃类,通常具有蘑菇味、洋葱味、蔬菜味、萝卜味、土豆味、烤香味、坚果味,曾在面包、烤鸡、啤酒、咖啡中发现<sup>[5]</sup>,此类化合物是香菇中的糖与氨基酸发生美拉德反应产生的。

### 2.3.2 含硫化合物对香菇风味的贡献

检出的 9 种含硫化合物是香菇风味的重要组成部分,通常能影响香菇的整体风味,香菇精(1, 2, 3, 5, 6 五硫杂环庚烷, Lenthionine)是香菇风味的重要物质,但它受热不稳定、易分解成二甲基二硫醚(4.36%)和二甲基三硫醚(13.36%)等化合物,在实验中未检测到。香菇中的硫杂环烷如 1, 2, 4 三硫杂环戊烷(3.70%)和 1, 2, 4, 5 四硫杂环己烷(1.03%)是以香菇酸为前体物,在谷氨酰转肽酶和 S 烷基-L 半胱氨酸亚砷断裂酶作用下经二硫杂环丙烷中间体聚合而成<sup>[6-7]</sup>,具有大蒜气味的 1, 2, 4 三硫杂环戊烷的形成,对香菇香气的形成有极其重要的作用。

### 2.3.3 醛、酮、醇类化合物对香菇风味的贡献

检出的醛类化合物有 3 甲基丁醛(4.07%)、己醛(3.53%)、苯甲醛(0.56%)等。3 甲基丁醛在较低浓度时有令人愉快的水果香味;饱和己醛的含量较高,主要来源于脂质的氧化以及氨基酸直接经 strecker 降解形成<sup>[8]</sup>,曾被鉴定为普遍存在于淡水鱼中<sup>[9]</sup>,高度稀释时会产生一种香气,类似刚割下的青草和未成熟的水果;苯甲醛是芳香醛,通常具有坚果、苦杏仁和樱桃香。

酮类化合物一般由脂肪酸热氧化或降解而生成,如 2,3 丁二酮(3.27%)、2 己酮(0.94%),具有强烈甜香的风信子、热带植物花香,对香菇所呈现的甜花香风味有贡献。

醇类化合物,如 1 辛烯-3 醇(1.11%)<sup>[10]</sup>,是八碳化合物的代表。八碳化合物对食用菌的风味有着直接的影响,这些短链的八碳化合物,是由香菇中的不饱和脂肪酸,尤以亚油酸及亚麻酸为主,经脂肪氧化酶催化转变而成的。1 辛烯-3 醇具有浓郁的蘑菇风味,素有“蘑菇醇”称号,它几乎存在于所有品种的食用菌中。

### 2.3.4 其他化合物对香菇风味的贡献

检出的 1 种含氮杂环化合物甲基吡嗪(0.11%),常有霉香、面包香、坚果香、可可香、咖啡香、土豆香,曾在可可、咖啡、烤土豆中发现<sup>[5]</sup>,可能是香菇内部的糖及其分解产物与氨基酸发生美拉德反应产生。此外,一些酚类、酯类、酸类、烃类化合物在香菇风味中起着调和互补的作用,对香菇风味的贡献不大。

## 3 结 论

1) 使用 Carboxen/PDMS 纤维,考察了固相微萃取时间、萃取温度对气-质联用分析检出的香菇挥发性物质数量和总质量分数的影响,找到优化的固相微萃取条件为:萃取时间 45 min,萃取温度 60℃。

2) 固相微萃取与气-质联用分析香菇挥发性成分,共检出 43 种挥发性物质,其中对香菇风味贡献较大的化合物有:含氧杂环化合物 7 种,含硫化合物 9 种,醛类 5 种,醇类 6 种,酮类 3 种;含量较高的成分为二甲基二硫醚(4.36%)、二甲基三硫醚(13.36%)、1, 2, 4 三硫杂环戊烷(3.70%)、1 辛烯-3 醇(1.11%)。

### 参考文献:

- [1] 陶名熏. 香菇的药效和食品开发 [J]. 食品科学, 1986, 7(1): 11 - 13.
- [2] 郑建仙, 丁霄霖. 福建香菇风味的检测 [J]. 无锡轻工大学学报, 1995, 14(2): 102 - 108.
- [3] 芮汉明, 贺丰霞, 郭凯. 香菇干燥过程中挥发性成分的研究 [J]. 食品科学, 2009, 30(8): 255 - 259.
- [4] 陈智毅, 刘学铭, 施英, 等. 顶空固相微萃取气质联用分析白金针菇中的挥发性成分 [J]. 食品学报, 2009, 16(1): 73 - 75.
- [5] 孙宝国, 郑福平, 刘玉平. 香料与香精 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2000.
- [6] 芮汉明, 郭凯. -GTP 对香菇热风干燥香气形成的影响及其性质研究 [J]. 食品工业科技, 2008, 29(1): 153 - 155.
- [7] Chen C C, Chen S D, Chen J J, et al. Effects of pH value on the formation of shiitake (*lentinus edodes*), an edible mushroom [J]. J. Agric Food Chem, 1984, 32: 999 - 1001.
- [8] Noleau I, Toulemonde B. Volatile components of roast chicken fat [J]. Lebensm Wiss Technol, 1987, 20(1): 37 - 41.
- [9] 江健, 王锡昌, 陈西瑶. 顶空固相微萃取与 GCMS 联用法分析淡水鱼肉中气味成分 [J]. 现代食品科技, 2006, 22(2): 219 - 222.
- [10] Zawirska-Wojtasiak R. Optical purity of (R)-(-)-1-octen-3-ol in the aroma of various species of edible mushrooms [J]. Food Chemistry, 2004, 86: 113 - 118.

(下转第 13 页)

2009, 42 (2): 619 - 625.

吸反映的研究 [D]. 北京: 中国农业大学, 2005.

[14] 赵梅霞. 几种水果不同部位呼吸量及机械损伤后呼

## STUDY ON RESPIRATORY INTENSITY CHANGE OF DIFFERENT PART OF WINTER JUJUBE WITH OR WITHOUT STEMS

JIN Peng-hui, LI Hong-wei

*(Department of Food Science, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China)*

**Abstract:** Materials are divided into three groups by different maturity, with or without stems of the winter jujube, using infrared CO<sub>2</sub> analyzer mensurate the respiration rate changes in different parts of winter jujube, while the winter jujube were completely coated with Vaseline (with stems and peel coated) and semi-coated (with peel coated) and untreated. The results show that: the respiration rate of untreated winter jujube with or without stems has a slow upward trend as winter jujube's maturity increased; The respiration rate of the winter jujube with stems is significant ( $P < 0.05$ ) compared with that of the winter jujube without stems; the proportion of respiration rate of stems of with stem winter jujube is about 40%, that of peel is about 60%, so the main respiration channel of winter jujube with stems is the peel; the proportion of respiration rate of stems of without stems winter jujube is about 75%, that of peel is about 25%, so the main respiration channel of winter jujube without stems is the stem; as the winter jujube stems falling off, the main respiration channel may transferred from peel to stem.

**Key words:** winter jujube; respiration rate; with or without stems

(责任编辑:叶红波)

(上接第 5 页)

## ANALYSIS OF VOLATILE FLAVORS IN LENTINUS EDODES BY SOLID-PHASE MICRO-EXTRACTION COMBINING WITH GC-MS

ZHANG Shu-xiang, XIE Jian-chun, SUN Bao-guo

*(College of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)*

**Abstract:** Using the fiber of Carboxen/PDMS, influences of sample temperature, adsorption time on the number and amount of volatiles identified from lentinus edodes when analyzed by solid phase microextraction (SPME) and GC-MS were investigated. The preferred SPME conditions found were sampling at 60 for 45 min in which total of forty-three volatiles were identified. The volatiles of great contribution to lentinus edodes flavor included seven oxygen-containing heterocyclics, nine sulfur-containing compounds, five aldehydes, six alcohols and three ketones, where dimethyl dithioether (4.36%), dimethyl trithioether (13.36%), 1,2,4-trithiolane (3.70%), 1-octen-3-ol (1.11%) were in high amount.

**Key words:** lentinus edodes; solid-phase microextraction; GC-MS; flavor

(责任编辑:邓清燕)