

doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2015.06.008

文章编号:2095-6002(2015)06-0046-05

引用格式:刘璐,乔宇,高虹,等.鲜香菇与香菇预煮液挥发性成分分析[J].食品科学技术学报,2015,33(6):46-50.



LIU Lu, QIAO Yu, GAO Hong, et al. Analysis of volatile aroma components of fresh mushroom and its pre-cooked juice [J]. Journal of Food Science and Technology, 2015, 33(6):46-50.

## 鲜香菇与香菇预煮液挥发性成分分析

刘璐, 乔宇, 高虹, 程薇\*, 廖李, 史德芳, 范秀芝,  
薛淑静, 李露, 郭鹏, 陈金国(湖北省农业科技创新中心农产品加工分中心/湖北省农业科学院农产品加工与  
核农技术研究所, 湖北武汉 430064)

**摘要:**采用顶空-固相微萃取技术对鲜香菇与香菇预煮液的挥发性成分进行分析,在利用NIST08数据库检索的基础上结合保留指数对各挥发性成分进行定性,共鉴定出23种挥发性成分,同时运用峰面积归一法测定各挥发性成分的相对含量。结果表明,鲜香菇的挥发性成分主要包括醛类、醇类、酮类、烃类、硫化物等物质,其中酮类化合物和醇类化合物相对含量最高,分别占总挥发性成分的49.403%和21.982%;对香菇预煮液风味有贡献的主要挥发性成分有醛类与醇类,其中含量较高的为壬醛(31.877%)、己醛(19.972%)、1-辛烯-3-醇(14.773%)。

**关键词:**鲜香菇;香菇预煮液;顶空固相微萃取;气相色谱-质谱法;保留指数

**中图分类号:**TS255.1

**文献标志码:**A

香菇是人们日常膳食中不可缺少的兼具营养与保健作用的重要菌类之一,属真菌门,担子菌纲,伞菌目,口蘑科,香菇属,又名香菌、花菇、香蕈,俗称中国蘑菇<sup>[1]</sup>。香菇味道鲜美,香气沁人,营养丰富,素有“植物皇后”美誉,其保健作用与所含营养成分密切相关,富含多种维生素、矿物质、多糖等活性成分<sup>[2-4]</sup>。预煮液产生于食用菌罐头加工过程中的预煮杀青工序,其营养丰富,味道鲜美,有特殊的蘑菇香味,且具有一定黏度,饮用后有止渴和消除疲劳及提神之功效<sup>[5-6]</sup>。香菇预煮液中除含必需氨基酸外还含有一些稀有的氨基酸,所含的游离核苷酸以鸟苷酸和腺苷酸为主。甘露糖醇是香菇预煮液中的主要糖类,其可溶性固形物可达2.5%,在实际生产中,若能将其回收利用,具有重要的应用价值<sup>[7]</sup>。目前已有部分学者对香菇挥发性成分进行研究<sup>[8-10]</sup>,但对香菇预煮液的挥发性成分研究报道却

较少。

由于风味成分的挥发性物质的复杂性,且同分异构体的质谱十分相似,故单靠质谱分析很难准确确定其结构。本研究采用顶空-固相微萃取技术,应用GC-MS并结合保留指数的方法,对鲜香菇及香菇预煮液挥发性成分进行准确定性。保留指数受影响的变量少,具有很好的稳定性,利用谱库检索并结合保留指数就能排除大量干扰,弥补常规GC-MS谱库检索定性方法的不足,大大提高定性分析的准确性和效率,使结果更加可靠,可为鲜香菇及香菇预煮液挥发性成分的研究提供必要的依据。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要仪器与装置

SPME 手动进样手柄、萃取头 DVB/CAR/PDMS

收稿日期:2014-11-11

基金项目:农业部公益性行业(农业)科研专项项目(201303080)。

作者简介:刘璐,女,研究实习员,主要从事功能食品方面的研究;

\*程薇,女,研究员,主要从事农产品加工方面的研究。通信作者。

50/30  $\mu\text{m}$  (二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷),美国 Supelco 公司;GC-MS7890A 型气相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦公司;DF101S 型集热式恒温磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司;数显鼓风干燥箱,上海博迅实业有限公司医疗设备厂。

### 1.2 主要材料与试剂

新鲜香菇,购自武商量贩农科城店;NaCl,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;正构烷烃混标,  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ ,美国 Sigma-Aldrich 公司。

### 1.3 样品制备

鲜香菇样品,新鲜香菇洗净切碎后置于托盘中待用;香菇预煮液样品,将新鲜香菇洗净后切片,投入已烧开的水中,控制料液比(g/g)为1:1.5,当可溶性固形物质量分数达2%时停止,将预煮液过滤后待用。

### 1.4 实验条件的确定

1) 固相微萃取条件。分别取新鲜香菇 1.5 g,香菇预煮液 12 g 于 50 mL 螺口样品瓶中,仅向新鲜香菇样品瓶中加入 12 mL 去离子水,再分别加入 3 g NaCl,用聚四氟乙烯隔垫密封,60  $^{\circ}\text{C}$  置于磁力搅拌器中水浴平衡 10 min。用萃取头顶空吸附 40 min 后,将萃取头插入 GC 进样,解吸 5 min。

2) 色谱条件。色谱柱,Agilent HP-5ms 非极性毛细管柱(60 m  $\times$  25  $\mu\text{m}$   $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ );升温程序,初温 40  $^{\circ}\text{C}$  保持 2 min,后以 3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升至 90  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 5 min;再以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升至 260  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 1 min;载气(He)流速 1.0 mL/min;进样口温度 270  $^{\circ}\text{C}$ ,不分流。

3) 质谱条件。电子轰击(EI)离子源,电子能量 70 eV,电压 350 V,传输线温度 280  $^{\circ}\text{C}$ ;离子源温度 230  $^{\circ}\text{C}$ ,四极杆温度 150  $^{\circ}\text{C}$ ,质量扫描范围  $m/z$  50 ~ 450。

4) 定性和定量分析。取正构烷烃混标,按色谱与质谱条件进行分析,记录各正构烷烃混标保留时间,计算各化合物的保留指数(retention indices, RI),并与文献值相比较,与 NIST08 数据库检索结果共同定性;采用峰面积归一法对 DB-5 柱所得到的色谱峰进行相对定量,得到各组分的相对含量。RI 值计算公式如式(1)。

$$RI = 100n + \frac{100(t_x - t_n)}{t_{n+1} - t_n} \quad (1)$$

式(1)中, $t_x$ 、 $t_n$ 和 $t_{n+1}$ 分别为被分析组分和碳原子数

处于  $n$  和  $n+1$  之间的正构烷烃( $t_n < t_x < t_{n+1}$ )流出峰保留时间, min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 鲜香菇挥发性成分分析

对鲜香菇进行 GC-MS 测定,得到鲜香菇挥发性成分总离子流图(图 1)。经 NIST08 数据库检索并结合保留指数文献值,确定了 18 种化学成分:醛类 7 种,醇类 5 种,酮类 2 种,烃类 2 种,硫化物 2 种。运用峰面积归一法测得各挥发性成分的相对含量,结果见表 1。其中,3-辛酮、二甲基二硫、1-辛烯-3-醇的含量最高,分别占总含量的 49.240%, 17.771%, 6.073%。

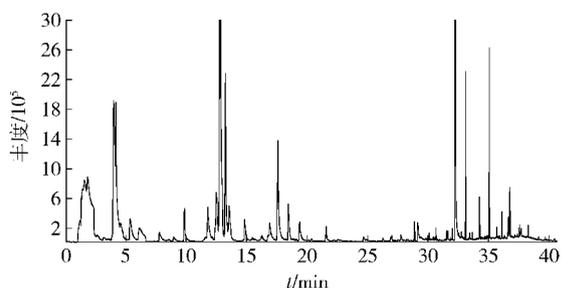


图 1 鲜香菇挥发性成分总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatography of volatile components in fresh mushroom

鲜香菇的香味并不是单一化合物所能够体现的,而是其挥发性成分相互作用,相互平衡的效果。3-辛酮具有很强的果实香味,二甲基二硫等含硫化物为香菇中普遍存在的化合物,具有浓烈蘑菇风味的 1-辛烯-3-醇在本实验中也检测出,其他一些化合物如呋喃类、烷烃类等,在香菇风味中起着调和与互补的作用<sup>[11]</sup>。以二甲基二硫和二甲基三硫为代表的含硫化合物作为香菇中主要的香味成分,通常能影响菇体整体的芳香,均在本实验中被检测出。安晶晶等<sup>[12]</sup>采用同时蒸馏萃取、GC-MS 检测,分析比较了鲜香菇和干香菇的风味成分主要是以醇类为主的  $\text{C}_8$  化合物和含硫化合物。本实验中所检测到的 1-辛烯-3-醇、3-辛酮、3-辛醇、2-乙基己醇等  $\text{C}_8$  化合物都是鲜香菇的主要风味物质,它们均是由亚油酸经过脂肪氧化酶催化转变而成,具有浓烈的蘑菇风味<sup>[13]</sup>,尤其以 3-辛酮、1-辛烯-3-醇对鲜香菇的风味贡献最大。本研究测定的鲜香菇挥发性风味成分与报道的柱状田头菇挥发性风味物质的研究结果<sup>[14]</sup>比较表明,其干品中挥发性物质主要为酸类,

表1 鲜香菇与香菇预煮液挥发性成分的GC-MS分析结果

Tab.1 GC-MS analysis result of volatile aroma components in flavor extract of fresh mushroom and pre-cooked juice

序号	定性方式	保留时间/min	RI <sub>exp</sub>	RI <sub>lit</sub>	化合物名称	相对含量/%	
						鲜香菇	香菇预煮液
1	MS	3.184	677	—	戊醛	0.190	
2	RI、MS	4.012	724	785 <sup>[15]</sup>	二甲基二硫	17.771	
3	RI、MS	5.414	797	798 <sup>[16]</sup>	己醛	3.409	19.927
4	RI、MS	7.804	862	873 <sup>[17]</sup>	正己醇	1.327	
5	RI、MS	8.997	894	898 <sup>[18]</sup>	庚醛	0.429	4.326
6	RI、MS	11.446	949	954 <sup>[18]</sup>	(E)-2-庚烯醛	0.096	
7	RI、MS	11.607	953	959 <sup>[19]</sup>	苯甲醛	0.140	0.102
8	RI、MS	11.792	957	974 <sup>[15]</sup>	二甲基三硫	3.382	
9	RI、MS	12.512	973	978 <sup>[19]</sup>	1-辛烯-3-醇	6.073	14.773
10	RI、MS	12.844	980	988 <sup>[17]</sup>	3-辛酮	49.240	
11	RI、MS	12.98	983	994 <sup>[16]</sup>	2-正戊基呋喃		10.146
12	RI、MS	13.248	989	995 <sup>[19]</sup>	3-辛醇	12.412	
13	RI、MS	14.66	1019	1038 <sup>[20]</sup>	柠檬烯		0.568
14	RI、MS	14.835	1022	1032 <sup>[17]</sup>	2-乙基己醇	1.953	
15	RI、MS	15.482	1035	1040 <sup>[21]</sup>	苯乙醛		3.020
16	MS	16.276	1052	—	反式-2-壬烯醛		0.136
17	RI、MS	18.452	1096	1100 <sup>[22]</sup>	壬醛	2.996	31.877
18	RI、MS	20.361	1128	1146 <sup>[22]</sup>	樟脑	0.163	0.152
19	RI、MS	24.674	1198	1205 <sup>[22]</sup>	癸醛	0.184	2.567
20	RI、MS	30.59	1404	1409 <sup>[23]</sup>	alpha-柏木烯		0.333
21	MS	30.604	1405	—	(+)- $\alpha$ -长叶蒎烯	0.017	
22	MS	33.647	1604	—	柏木脑	0.217	3.790
23	MS	34.032	1619	—	香菇精	0.190	8.284

1) RI 通过文献保留指数与实测保留指数比对定性;2) MS 通过 NIST 质谱库检索定性;3) RI<sub>exp</sub> 实测保留指数数值;4) RI<sub>lit</sub> 文献保留指数数值

占总量的 33.38%, 馏分中主要挥发性物质为醛类和酮类, 而鲜香菇中所含的多种含硫化合物是柱状田头菇所不具备的, 因此两者具有明显不同的风味。

## 2.2 香菇预煮液挥发性成分分析

香菇预煮液挥发性成分总离子流图如图 2。根据 NIST08 数据库检索结果, 结合保留指数文献值, 对香菇预煮液挥发性成分进行了鉴定, 共得到 14 种化学成分: 醛类 7 种, 醇类 2 种, 酮类 1 种, 烃类 3 种, 呋喃类 1 种。鲜香菇挥发性成分与香菇预煮液挥发性成分对比结果如图 3。

从图 3 可以看出, 鲜香菇中主要挥发性成分以酮类为主, 醇类与硫化物相对含量相当, 分别为 49.403%, 21.982%, 21.153%; 而香菇预煮液中的

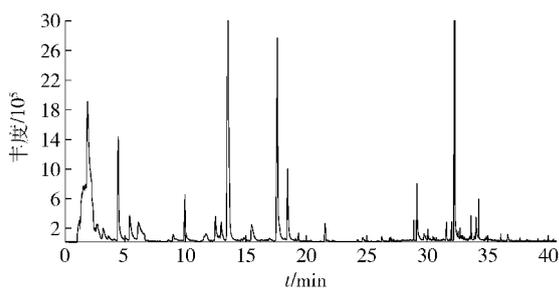


图2 香菇预煮液挥发性成分总离子流图

Fig.2 Total ion current chromatography of volatile components in fresh mushroom pre-cooked juice

挥发性成分主要以醛类为主, 其次为醇类和呋喃类, 相对含量分别为 61.955%, 18.563% 和 10.146%。醇类化合物如 1-辛烯-3-醇在鲜香菇经水煮之后其

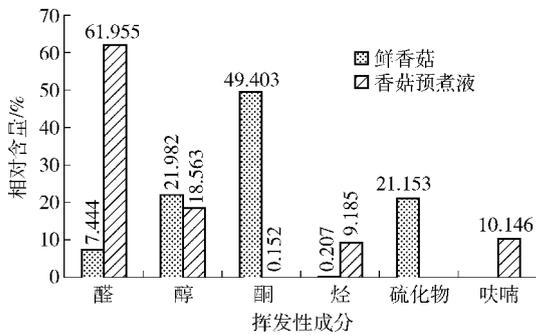


图3 鲜香菇与香菇预煮液挥发性成分对比

Fig.3 Compared with fresh mushroom and pre-cooked juice of the volatile components

相对含量由 6.073% 增加到 14.773%, 硫化物仅在鲜香菇中检测出, 相对含量为 21.153%, 吡啶类化合物仅在预煮液中检测出, 相对含量为 10.146%。

由表 1 的鲜香菇与香菇预煮液挥发性成分对比结果可知, 在香菇预煮液中, 以醇类为主的 C<sub>8</sub> 化合物含量除 1-辛烯-3-醇之外, 其他均未检测出。此外, 含硫化合物在香菇预煮液中也损失严重, 鲜香菇中大量存在的二甲基二硫与二甲基三硫在其预煮液中均未检测出, 这可能是由于这些化合物稳定性较差, 受热之后易分解。但在鲜香菇与香菇预煮液中存在一定含量的 1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(香菇精 lenthionine), 其相对含量分别为 0.190% 与 8.284%。此含硫杂环化合物的前体为香菇酸, 在  $\gamma$ -谷氨酰胺酶和 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, 对香菇香气形成有极其重要的作用<sup>[24]</sup>。含氧杂环如吡啶类仅在预煮液中被检测出, 2-正戊基吡啶含量达到 10.146%, 该物质具有泥土、青香及类似蔬菜的香韵, 此类化合物通常是香菇中的糖与氨基酸发生美拉德反应产生的<sup>[25]</sup>。

### 3 结论

本实验采用顶空固相微萃取技术, 用 DVB/CAR/PDMS 50/30  $\mu\text{m}$  萃取头提取鲜香菇及香菇预煮液中的挥发性成分。应用保留指数结合 NIST08 质谱数据库检索的分析方法对鲜香菇与香菇预煮液挥发性成分进行定性分析。初步鉴定出 23 种化合物, 同时运用峰面积归一法测得各挥发性成分的相对含量。结果表明, 所鉴定出的 23 种挥发性成分, 主要由醛类、醇类、酮类、烃类以及硫化物和吡啶类化合物构成, 鲜香菇与香菇预煮液的特征风味是由

这些物质相互作用而形成的。对鲜香菇风味贡献较大的化合物如二甲基二硫、二甲基三硫、1-辛烯-3-醇、3-辛酮<sup>[26]</sup> 的相对含量分别为 17.771%, 3.382%, 6.073% 和 49.240%; 而在香菇预煮液中检测出的 1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷即香菇精(8.284%)、吡啶类化合物(10.146%) 均对香菇预煮液的香气形成有重要的作用。

本研究采用质谱解析与保留指数分析相结合的方式, 对鲜香菇及香菇预煮液中的挥发性成分进行定性, 提高了挥发性成分结构鉴定的准确性, 使定性结果更加可信。接下来的工作将进一步研究不同预煮工艺对香菇预煮液挥发性成分的影响以及在预煮过程中香菇挥发性成分的变化。

### 参考文献:

- [1] 刘威, 刘立强. 浅谈香菇营养及药用保健价值[J]. 农业与技术, 2009, 29(5): 131-132.
- [2] 徐晓飞, 张丙青, 罗珍, 等. 不同产地香菇营养成分的比较研究[J]. 食用菌, 2012(2): 57-59.
- [3] 何永. 香菇营养成分研究进展[J]. 农产品加工, 2011(4): 10-11.
- [4] 王广慧, 于德涵. 香菇多糖提取工艺的优化[J]. 湖北农业科学, 2014, 53(7): 1625-1627.
- [5] 薛淑静, 李露, 关键, 等. 能改善食用菌预煮液风味并将其加工为调味汁的方法: 中国, CN 103263001 A [P], 2013-08-28.
- [6] 郑桂春, 李凤翔. 食用菌预煮液的综合利用[J]. 食品科学, 1992(6): 28-31.
- [7] 高福成, 杨方琪, 童群义. 用反渗透法浓缩蘑菇预煮液的初步研究[J]. 无锡轻工业学院学报, 1992, 11(1): 1-9.
- [8] 杨铭铨, 龙志芳, 李健. 香菇风味成分的研究[J]. 食品科学, 2006, 27(5): 223-226.
- [9] 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.
- [10] 王雪莹, 黄明亮, 王文昕, 等. 不同干燥方式下熟化香菇香气成分变化的比较研究[J]. 食品工业科技, 2012, 12: 184-187.
- [11] 崔亚辉, 魏宾, 徐芳, 等. 栗蘑挥发性香气成分的研究[J]. 食品工业科技, 2013, 16: 88-90.
- [12] 安晶晶, 王成涛, 刘国荣, 等. 鲜香菇与干香菇挥发性风味成分的 GC-MS 分析[J]. 食品工业科技, 2012, 14: 68-71.
- [13] 陈昭君, 孙培龙, 何荣军. 香菇香味成分分离及分析研究的进展[J]. 食用菌, 2012, 20(3): 147-151.

- [14] 李文,谷镇,杨焱,等. 顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱法分析柱状田头菇挥发性成分[J]. 食用菌学报,2012,19(2):77-83.
- [15] 何聪聪,苏柯冉,刘梦雅,等. 基于 AEDA 和 OAV 值确定西瓜汁香气活性化合物的比较[J]. 现代食品科技,2014,30(7):279-285.
- [16] 杨帅,杨文文,胡金芳,等. GC-MS 结合保留指数分析白花蛇舌草挥发性成分[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(9):93-95.
- [17] 冯长君,刘玉胜,冯惠. 储良龙眼挥发性成分的定量-保留指数分析[J]. 食品科学,2012,33(8):244-247.
- [18] 谢建春,孙宝国,郑福平,等. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取氧化羊脂中的挥发香味成分[J]. 食品科学,2009,30(18):168-171.
- [19] 杨帅,杨文文,吕青涛,等. GC-MS 结合保留指数分析半枝莲挥发性成分[J]. 现代仪器,2012,18(3):47-50.
- [20] 乔宇,范刚,程薇,等. 锦橙机械榨汁和手工榨汁香气成分的比较[J]. 北京工商大学学报:自然科学版,2011,29(4):33-38.
- [21] 芦楠,聂聪,谢剑平,等. 烟草挥发性成分的图谱检索结合保留指数的准确质量定性[J]. 烟草科技,2010(3):27-30,50.
- [22] 刘素红,王呈仲,苏越,等. 保留指数结合准确质量测定对鱼腥草挥发性成分的定性分析[J]. 分析测试学报,2010,29(2):126-130.
- [23] 林杰,陈莹,施元旭,等. 保留指数在茶叶挥发物鉴定中的应用及保留指数库的建立[J]. 茶叶科学,2014,34(3):261-270.
- [24] 黄雯. 香菇风味物质研究及酶解香菇技术探索[D]. 杭州:浙江大学,2012.
- [25] 张书香,谢建春,孙宝国. 固相微萃取/气-质联用分析香菇挥发性香味成分[J]. 北京工商大学学报:自然科学版,2010,28(2):1-5,13.
- [26] Tsai Shuyao, Huang Shihjeng, Lo Shenghua, et al. Flavour components and antioxidant properties of several cultivated mushrooms[J]. Food Chemistry, 2009, 113: 578-584.

## Analysis of Volatile Aroma Components of Fresh Mushroom and Its Pre-cooked Juice

LIU Lu, QIAO Yu, GAO Hong, CHENG Wei\*, LIAO Li, SHI Defang, FAN Xiuzhi,  
XUE Shujing, LI Lu, GUO Peng, CHEN Jinguo

(Agricultural Products Processing Subcenter of Hubei Agricultural Science and Technology Innovation Center/  
Research Institute of Agricultural Products Processing and Nuclear-Agricultural Technology,  
Hubei Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430064, China)

**Abstract:** The head space-solid phase micro-extraction method was used to analyze aroma components in fresh mushroom and its pre-cooked juice. The approach of NIST08 spectrum library retrieval combined with retention index comparing was used to identify aroma components. Twenty-three aroma components were identified from fresh mushroom and its pre-cooked juice, and the relative concentration of each component was determined by the peak area normalization. The results showed that the ketone and alcohol contents of fresh mushroom were 49.403% and 21.982%. The major components identified from fresh mushroom pre-cooked juice were nonanal (31.877%), hexanal (19.972%), and 1-octen-3-ol (14.773%).

**Key words:** fresh mushroom; mushroom pre-cooked juice; head space-solid phase micro-extraction; gas chromatography-mass spectrometry; retention index

(责任编辑:叶红波)