黄牛肝菌中挥发性成分的 GC-MS 分析

李 文¹, 谷 镇^{1,2}, 杨 焱 *¹, 冯 涛³, 刘艳芳¹, 周 帅¹, 张劲松¹

(1. 上海市农业科学院 食用菌研究所/农业部应用真菌资源与利用重点开放实验室/国家食用菌工程技术研究中心,上海201403;2. 上海师范大学生命与环境科学学院,上海200234;3. 上海应用技术学院香料香精技术与工程学院,上海200235)

摘要:利用顶空 GC-MS 技术对黄牛肝菌干品和蒸馏萃取得到的黄牛肝菌馏分中的挥发性成分进行了分析。从黄牛肝菌干品中鉴定出 59 种挥发性成分,占色谱流出峰总面积的相对质量分数为 61.42%,主要为杂环类、酸类、酮类和酯类,主要成分有:戊酸、2,6-二甲基吡嗪、1-乙基-2-甲酰基吡咯、苯乙酮、苯甲醛、2,5-二甲基吡嗪、丙位戊内酯、2-乙基-(5 或 6)-甲基吡嗪和乙醇。从黄牛肝菌馏分中鉴定出 46 种挥发性成分,占色谱流出峰总面积的相对质量分数为 55.25%,主要为酮类、醛类、酯类和醇类,主要成分有:苯乙酸甲酯、苯甲醛、1-辛烯-3-酮、1-辛烯-3-醇、苯乙酮、环辛醇和 2-辛烯醛。微量芳香含硫化合物在黄牛肝菌馏分中有检出。样品在两种处理方式下鉴定得到 16 种相同组分,主要成分相对质量分数有显著差异。研究发现,干品分析得到的挥发性组分种类较馏分组分丰富,但蒸馏萃取对挥发性组分含量有富集作用。

关键词: 黄牛肝菌;干品;馏分;挥发性成分;固相微萃取;GC-MS

中图分类号: TS 201. 2; S 646. 3 文献标志码: A 文章编号: 1673-1689(2012)08-0871-08

Analysis of Volatile Components of Boletus auripes Pk. by GC-MS

LI Wen¹, GU Zhen^{1,2}, YANG Yan^{*1}, FENG Tao³, LIU Yan-fang¹, ZHOU Shuai¹, ZHANG Jin-song¹

(1. Shanghai Academy of Agriculture Sciences/Key Laboratory of Applied Mycological Resources and Utilization, Ministry of Agriculture/National Engineering Research Center of Edible Fungi, Shanghai 201403, China; 2. College of Live and Environment Science, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China; 3. School of Perfume and Arome Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, China)

Abstract: Volatile components in dried fruiting bodies of *Boletus auri pes* Pk. and its fractions with steam distillation and extraction equipment were analyzed by head space analysis GC-MS. The results showed that 59 kinds of volatile components were identified in dried fruiting bodies and 46 kinds in fractions, with percentage contents 61. 42% and 55. 25% respectively, compared with the total chromatogram volatile constituents. Dried fruiting bodies volatile components mainly included heterocyclic compounds, acids, ketones and esters, and fractions contained ketones, aldehydes, esters and alcohols. The main volatile compounds in dried fruiting bodies were pentanoic acid, 2, 6-dimethylpyrazine, 1-ethyl-2-formylpyrrole, acetophenone, benzaldehyde, 2, 5-dimethylpyrazine, dihydro-5-methyl-2 (3H)-furanone, 2-ethyl-5-meth-

收稿日期:2011-09-19

基金项目: 上海市农业科技攻关项目(2008 第8-2号)。

作者简介:李文(1982-),女,山东龙口人,农学硕士,助理实验师,主要从事药用真菌研究。E-mail;liwen3848@yahoo.com.cn *通信作者:杨焱(1970-),女,贵州石阡人,工学博士,研究员,主要从事药用真菌研究。E-mail;yangyan@saas.sh.cn ylpyrazine and ethanol. The main volatile compounds in fractions were methyl phenylacetate, benzaldehyde, 1-octen-3-one, 1-octen-3-ol, acetophenone, cyclooctanol and oct-2-enal. Trace volatile components with sulfur atom were found in fractions. Sixteen kinds of volatile components with different content were found in both samples. More species of volatile components were found in dried fruiting bodies than in fractions, while the amounts of volatile components were higher in fractions than in dried fruiting bodies.

Key words: Boletus auri pes Pk., dried fruiting bodies, fractions, volatile components, SPME, GC-MS

中国牛肝菌种质资源非常丰富,尤以西南和华南地区食用牛肝菌资源最为丰富^[1],不仅含有丰富的蛋白质、纤维素、氨基酸等营养物质,还含有多糖、多酚等生物活性物质,其散发出的特殊芳香气味也比较强烈,日益引起人们的关注。具有较高的食用^[2]和药用价值^[3,4]。食用菌风味取决于其含的的挥发性物质,文献报道的关于食用菌挥发性物质的萃取方式有溶剂直接萃取法^[5]、同时蒸馏萃取法^[6-7]和固相微萃取法^[8],经色谱分析后可确定食用菌风味的挥发性成分。研究表明,食用菌挥发性成分种类繁多,主要包括8碳化合物、含硫化合物以及醛、酸、酮、酯类等^[9]。

作者采用 GC-MS 对黄牛肝菌干品和蒸馏萃取馏分中挥发性成分进行分析,旨在发现黄牛肝菌中的挥发性成分及探讨萃取方法对食用菌挥发性成分的影响,为评价食用菌感官质量、改良风味、开发食用菌香料提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

野生黄牛肝菌子实体: 购自上海百信生物科技有限公司。

1.2 仪器

5975C 气相色谱/质谱联用仪:美国 Agilent 公司产品; Supelco 固相微萃取装置,萃取纤维头为65μm PDMS/DVB:美国 Supelco 公司产品。

2 实验与方法

2.1 固相微萃取

2.1.1 黄牛肝菌干品固相微萃取 将黄牛肝菌子 实体烘干粉碎,称取 2 g 干粉,放置在 15 mL 专用采 样瓶中,插入 65 μ m PDMS/DVB 纤维头进样器,在 50 ℃下,顶空萃取 40 min,萃取后立即插入气相色 谱仪进样口,于 250 ℃解析 2 min,用于 GC-MS 检 测^[10,11]。

2.1.2 黄牛肝菌蒸馏萃取馏分固相微萃取 将黄牛肝菌子实体烘干粉碎,称取 25 g干粉放入蒸馏萃取装置,加水 250 mL,浸泡 0.5 h,蒸馏萃取 2 h,取8 mL 馏分于 15 mL 固相微萃取专用采样瓶中,固相微萃取条件同黄牛肝菌干品。

2. 2 GC-MS 分析条件

2.2.1 色谱条件 HP-INNOWAX(30 m×0.25 mm×0.25 μm)毛细管柱;进样口温度 250 ℃;载气为 He,流量 1.0 mL/min;不分流模式。

色谱柱程序升温条件:初始温度 $40 \, ^{\circ}$ 、保持 $3 \, ^{\circ}$ min;以 $5 \, ^{\circ}$ /min 升温速率升至 $150 \, ^{\circ}$ 、保持 $1 \, ^{\circ}$ min;以 $10 \, ^{\circ}$ /min 升温速率升至 $220 \, ^{\circ}$ 、保持 $2 \, ^{\circ}$ min.

2.2.2 质谱条件 离子源为 EI 源,电子能量 70 ${
m eV}$;离子源温度 230 ${
m C}$;四极杆温度 150 ${
m C}$;质谱接口温度 280 ${
m C}$;质量扫描范围为 m/z 40~400。

2.3 数据分析

挥发性成分经质谱扫描后,在色谱工作站得到总离子流量图,经 MAINLIB、NISTDEMO、WIL-LEY 3 个标准谱库检索,从特征离子及相对丰度等方面进行比较,确定各色谱峰对应的化学成分。挥发性成分的相对质量分数采用峰面积归一法,即鉴定出的挥发性成分的峰面积占色谱流出峰总面积的百分比表示。

3 结果与分析

黄牛肝菌干品和蒸馏萃取馏分中挥发性化合物的总离子色谱图分别如图 1 和图 2 所示。按峰面积归一法确定的黄牛肝菌中挥发性成分占总挥发性成分的相对质量分数如表 1 所示。

从图 1 和图 2 的黄牛肝菌总离子色谱图中可以 看出,质谱基线稳定且响应值低,黄牛肝菌挥发性 成分可以有效分离,鉴定出的挥发性成分的色谱峰 出峰时间大都集中在 15~40 min 之间。黄牛肝菌 馏分中挥发性化合物的响应值明显高于干品,说明 蒸馏萃取对黄牛肝菌挥发性组分起到了浓缩富集 的作用,有利于微量成分的分析。

经过质谱数据谱库检索,鉴定出黄牛肝菌干品 和馏分中挥发性成分共86种(包括同分异构体), 表明黄牛肝菌挥发性成分组分复杂,其中黄牛肝菌 干品中挥发性成分 59 种,馏分中挥发性成分 46 种。

鉴定出的黄牛肝菌干品中挥发性成分占总挥 发性成分的相对质量分数为 61. 42%。从挥发物种 类分析,主要为杂环类 26.98% (18 种)、酸类 11.99%(6种)、酮类 6.3%(9种)、酯类 6.05%(4 种)、醇类 4.4%(7.4)、醛类 3.3%(4.4)、酚类 1. 2%(5种)、苯胺类 0. 49%(3种)、醚类 0. 38%(1 种)和萘 0.33%(2 种)。相对质量分数最高的杂环 类成分,含有11种吡嗪类化合物,占黄牛肝菌挥发 性成分的比例为 17. 52%,它们具有类似于烤肉和 烘焙可可时所散发出的气味[5],是黄牛肝菌干品特 殊香味主要贡献成分之一。从挥发物含碳原子数 目分析, $C2\sim7$ 化合物 44, 88%(28 种)、C8 化合物 10. 14%(17 种)和 $C9\sim13$ 化合物 6. 4%(14 种)。 碳原子数目小于等于8个的化合物,香味贡献比例 较大,黄牛肝菌中 C8 化合物的种类最为丰富。从 单一挥发性化学组分分析,黄牛肝菌中戊酸、2,5-二 甲基吡嗪、1-乙基-2-甲酰基吡咯、苯乙酮、苯甲醛、 2,5-二甲基吡嗪、丙位戊内酯、乙醇和 2-乙基-(5 或 6)-甲基吡嗪相对质量分数较高,这些成分作为食品 添加剂和食品香料(增香剂)已经广泛应用于工业 生产。黄牛肝菌中这几种成分等同干天然香料,是 食用菌香料开发的良好原材料。

鉴定出黄牛肝菌蒸馏萃取馏分中挥发性成分 占总挥发性成分的相对质量分数为 55. 25%。从挥 发物种类分析,主要为酮类 15. 21%(11种)、醛类 14. 93%(12种)、酯类 10. 67%(1种)、醇类 8. 05% (6 种)、杂环类 2.83%(8 种)、烯烃类 1.42%(3 种)、醚类 0.76%(1种)、萘 0.64%(1种)、酚类 0. 28%(1种)、苯胺类 0. 23%(1种)和萜类 0. 23% (1种)。研究发现,食用菌的蘑菇香味依赖干其挥 发性化合物的双键和 3 位上的羟基,而相对质量分 数最高的酮类成分中,1-辛烯-3-酮为 7.09%,它是 具有浓郁蘑菇风味的化合物。从挥发物含碳原子 数目分析, $C5\sim7$ 化合物 8, 83%(7 种)、C8 化合物 从单一挥发性化学组分分析,苯乙酸甲酯、苯甲醛、 1-辛烯-3-酮、1-辛烯-3-醇、苯乙酮、环辛醇和 2-辛烯 醛相对质量分数较高,它们均是国家规定允许使用 的食用香料,可作为水果型香精生产使用,它们也 是调香原料不可缺少的物质,能使许多水果香精增 味、增稠。在黄牛肝菌馏分中检测出微量的芳香含 硫化合物 2-异丁基-5-丙基噻吩和 2-噻吩甲醛。

黄牛肝菌干品得到的主要挥发性化合物碳原 子数小干等干8个的成分居多,而馏分中主要挥发 性化合物碳原子数大于等于8个的成分较多。馏 分中挥发性化合物的种类少于干品中挥发性化合 物种类,分析原因是馏分在蒸馏萃取过程中,热不 稳定成分降解或小分子物质挥发损失,导致进入 GC-MS 分析检测的成分种类减少。

黄牛肝菌干品和馏分中挥发物种类有显著差 异,干品中检测出6种有机酸,馏分中检测出3种烯 烃类化合物和1种萜类化合物。鉴定得到的16种 相同组分,主要为八碳化合物(6种),馏分中苯乙酸 甲酯、苯甲醛、1-辛烯-3-酮和 1-辛烯-3-醇质量分数 远远高于其在干品中的质量分数;干品中2,6-二甲 基吡嗪含量远远高于其在馏分中的质量分数。

食用菌的风味非常复杂,不是单一物质所能呈 现出的结果,而是多种不同组分在数量上平衡的综 合结果[10],相对质量分数低的挥发性化合物在食用 菌风味中起着调和与互补的作用。文献普遍报道 的食用菌重要风味物 1-辛烯-3-醇[12],在黄牛肝菌 干品挥发性成分中的相对质量分数为 0.62%,馏分 中为 2.96%。

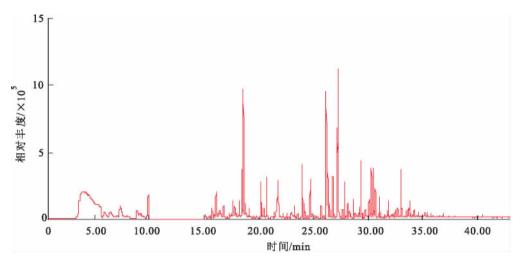


图 1 黄牛肝菌干品中挥发性成分 GC-MS 总离子色谱图

Fig. 1 GC-MS total ion chromatogram of volatile components in the Boletus auripes Pk dried fruiting bodies

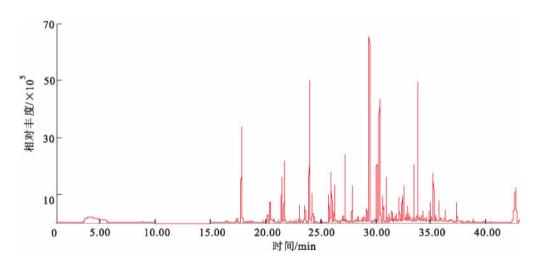


图 2 黄牛肝菌馏分中挥发性成分 GC-MS 总离子色谱图

Fig. 2 GC-MS total ion chromatogram of volatile components in *Boletus auripes* Pk. fractions 表 1 黄牛肝菌干品和馏分中挥发性成分的 GC-MS 分析结果

Tab. 1 GC-MS analysis results of volatile components in dried fruiting bodies and fractions of Boletus auripes Pk

序号	保留时间/min	化合物名称	相对质量分数/%	
			干品	馏分
1	7. 060	3- 甲基丁醛 Butanal, 3-methyl-	0.42	0. 34
2	7. 344	乙醇 Ethanol	2. 32	-
3	15. 714	2-戊基呋喃 Furan, 2-pentyl-	1. 14	0. 1
4	16. 451	3-辛酮 3-Octanone	0.50	0. 15
5	16. 812	2-甲基吡嗪 2-Methylpyrazine	0.95	-
6	17. 345	2-辛酮 2-Octanone	0.41	0.09
7	17. 487	辛醛 Octanal	-	0, 29
8	17. 818	1-辛烯-3-酮 1-Octen-3-one	0.61	7. 09

续表 1

保留时间/min 化合物名称	ben /\
10 18 402 2.3-辛二酮 2.3-Octanedione 11 18 453 2.5-二甲基吡嗪 2.5-Dimethylpyrazine 2.59 12 18 549 (2E)-2-唐烯醛 (2E)-2-Heptenal 13 18 616 2.6-二甲基吡嗪 Pyrazine, 2.6-dimethyl- 6.51 14 18 819 6-甲基-5-庚烯-2-酮 5-Hepten-2-one, 6-methyl- 0.95 15 19 149 2.3-二甲基吡嗪 2.3-Dimethyl pyrazine 0.41 16 19 820 1-戊基吡咯 1-Amylpyrrole 0.18 17 19 830 1-(2-甲基丁基)吡咯 1-(2-Methylbutyl)-pyrrole 18 20 201 2-乙基-(5 或 6)-甲基吡嗪 Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl- 2.24 19 20 226 1-异戊基吡咯 1-Isoamylpyrrole 20 20 445 壬醛 Nonanal 21 20 740 2,3,5-三甲基吡嗪 2,3,5-Trimethyl pyrazine 1.8 22 20 836 3-辛烯-2-酮 3-Octen-2-one 23 21 166 (3E)-3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯(3E)-3-ethyl-2-methyl-1,3-hexadiene 24 21 441 辛酸乙酯 Octanoic acid, ethyl ester 0.27 25 21 497 2-辛烯醛 2-Octenal 26 21 533 2,6-二乙基吡嗪 Pyrazine, 2,6-diethyl- 0.19	馏分
11 18 453 2.5-二甲基吡嗪 2.5-Dimethylpyrazine 2.59 12 18 549 (2E)-2-庚烯醛 (2E)-2-Heptenal 13 18 616 2.6-二甲基吡嗪 Pyrazine, 2.6-dimethyl- 6.51 14 18 819 6-甲基-5-庚烯-2-酮 5-Hepten-2-one, 6-methyl- 0.95 15 19.149 2.3-二甲基吡嗪 2,3-Dimethyl pyrazine 0.41 16 19.820 1-戊基吡咯 1-Amylpyrrole 0.18 17 19.830 1-(2-甲基丁基)吡咯 1-(2-Methylbutyl)-pyrrole 18 20.201 2-乙基-(5或6)-甲基吡嗪 Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl- 2.24 19 20.226 1-异戊基吡咯 1-Isoamylpyrrole 20 20.445 壬醛 Nonanal 21 20.740 2.3,5-三甲基吡嗪 2,3,5-Trimethyl pyrazine 1.8 22 20.836 3-辛烯-2-酮 3-Octen-2-one 23 21.166 (3E)-3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯(3E)-3-ethyl-2-methyl-1,3-hexadiene 24 21.441 辛酸乙酯 Octanoic acid, ethyl ester 0.27 25 21.497 2-辛烯醛 2-Octenal 26 21.533 2.6-二乙基吡嗪 Pyrazine, 2,6-diethyl- 0.19	-
12 18 549 (2E)-2-庚烯醛 (2E)-2-Heptenal 13 18 616 2,6-二甲基吡嗪 Pyrazine, 2,6-dimethyl- 6,51 14 18 819 6-甲基-5-庚烯-2-酮 5-Hepten-2-one, 6-methyl- 0,95 15 19,149 2,3-二甲基吡嗪 2,3-Dimethyl pyrazine 0,41 16 19,820 1-戊基吡咯 1-Amylpyrrole 0,18 17 19,830 1-(2-甲基丁基)吡咯 1-(2-Methylbutyl)-pyrrole 18 20,201 2-乙基-(5 或 6)-甲基吡嗪 Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl- 2,24 19 20,226 1-异戊基吡咯 1-Isoamylpyrrole 20 20,445 壬醛 Nonanal 21 20,740 2,3,5-三甲基吡嗪 2,3,5-Trimethyl pyrazine 1,8 22 20,836 3-辛烯-2-酮 3-Octen-2-one 23 21,166 (3E)-3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯(3E)-3-ethyl-2-methyl-1,3-hexadiene 24 21,441 辛酸乙酯 Octanoic acid, ethyl ester 0,27 25 21,497 2-辛烯醛 2-Octenal 26 21,533 2,6-二乙基吡嗪 Pyrazine, 2,6-diethyl- 0,19	- 0.05
13 18 616 2.6-二甲基吡嗪 Pyrazine, 2.6-dimethyl- 6.51 14 18 819 6-甲基-5-庚烯-2-酮 5-Hepter-2-one, 6-methyl- 0.95 15 19.149 2.3-二甲基吡嗪 2.3-Dimethyl pyrazine 0.41 16 19.820 1-戊基吡咯 1-Amylpyrrole 0.18 17 19.830 1-(2-甲基丁基)吡咯 1-(2-Methylbutyl)-pyrrole 18 20.201 2-乙基-(5或6)-甲基吡嗪 Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl- 2.24 19 20.226 1-异戊基吡咯 1-Isoamylpyrrole 20 20.445 壬醛 Nonanal 21 20.740 2.3.5-三甲基吡嗪 2.3.5-Trimethyl pyrazine 1.8 22 20.836 3-辛烯-2-酮 3-Octen-2-one 23 21.166 (3E)-3-乙基-2-甲基-1.3-己二烯(3E)-3-ethyl-2-methyl-1.3-hexadiene 24 21.441 辛酸乙酯 Octanoic acid, ethyl ester 0.27 25 21.497 2-辛烯醛 2-Octenal 26 21.533 2.6-二乙基吡嗪 Pyrazine, 2.6-diethyl- 0.19	-
14 18 819 6-甲基-5-庚烯-2-酮 5-Hepter-2-one, 6-methyl- 0, 95 15 19, 149 2,3-二甲基吡嗪 2,3-Dimethyl pyrazine 0, 41 16 19, 820 1-戊基吡咯 1-Amylpyrrole 0, 18 17 19, 830 1-(2-甲基丁基)吡咯 1-(2-Methylbutyl)-pyrrole 18 20, 201 2-乙基-(5或6)-甲基吡嗪 Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl- 2, 24 19 20, 226 1-异戊基吡咯 1-Isoamylpyrrole 20 20, 445 壬醛 Nonanal 21 20, 740 2,3,5-三甲基吡嗪 2,3,5-Trimethyl pyrazine 1, 8 22 20, 836 3-辛烯-2-酮 3-Octen-2-one 23 21, 166 (3E)-3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯(3E)-3-ethyl-2-methyl-1,3-hexadiene 24 21, 441 辛酸乙酯 Octanoic acid, ethyl ester 0, 27 25 21, 497 2-辛烯醛 2-Octenal 26 21, 533 2,6-二乙基吡嗪 Pyrazine, 2,6-diethyl- 0, 19	- 0.08
15 19. 149 2,3-二甲基吡嗪 2,3-Dimethyl pyrazine 0, 41 16 19. 820 1-戊基吡咯 1-Amylpyrrole 0, 18 17 19. 830 1-(2-甲基丁基)吡咯 1-(2-Methylbutyl)-pyrrole 18 20. 201 2-乙基-(5 或 6)-甲基吡嗪 Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl- 2, 24 19 20. 226 1-异戊基吡咯 1-Isoamylpyrrole 20 20. 445 壬醛 Nonanal 21 20. 740 2,3,5-三甲基吡嗪 2,3,5-Trimethyl pyrazine 1, 8 22 20. 836 3-辛烯-2-酮 3-Octen-2-one 23 21. 166 (3E)-3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯(3E)-3-ethyl-2-methyl-1,3-hexadiene 24 21. 441 辛酸乙酯 Octanoic acid, ethyl ester 0, 27 25 21. 497 2-辛烯醛 2-Octenal 26 21. 533 2,6-二乙基吡嗪 Pyrazine, 2,6-diethyl- 0, 19	0.06
16 19. 820 1-戊基吡咯 1-Amylpyrrole 0. 18 17 19. 830 1-(2-甲基丁基)吡咯 1-(2-Methylbutyl)-pyrrole 18 20. 201 2-乙基-(5 或 6)-甲基吡嗪 Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl- 2. 24 19 20. 226 1-异戊基吡咯 1-Isoamylpyrrole 20 20. 445 壬醛 Nonanal 21 20. 740 2.3,5-三甲基吡嗪 2.3,5-Trimethyl pyrazine 1. 8 22 20. 836 3-辛烯-2-酮 3-Octen-2-one 23 21. 166 (3E)-3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯(3E)-3-ethyl-2-methyl-1,3-hexadiene 24 21. 441 辛酸乙酯 Octanoic acid, ethyl ester 0. 27 25 21. 497 2-辛烯醛 2-Octenal 26 21. 533 2,6-二乙基吡嗪 Pyrazine, 2,6-diethyl- 0. 19	-
1-(2-甲基丁基)吡咯 1-(2-Methylbutyl)-pyrrole 18 20, 201 2-乙基-(5 或 6)-甲基吡嗪 Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl- 20 20, 226 1-异戊基吡咯 1-Isoamylpyrrole 20 20, 445 壬醛 Nonanal 21 20, 740 2,3,5-三甲基吡嗪 2,3,5-Trimethyl pyrazine 22 20, 836 3-辛烯-2-酮 3-Octen-2-one 23 21, 166 (3E)-3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯(3E)-3-ethyl-2-methyl-1,3-hexadiene 24 21, 441 辛酸乙酯 Octanoic acid, ethyl ester 25 21, 497 2-辛烯醛 2-Octenal 26 21, 533 2,6-二乙基吡嗪 Pyrazine, 2,6-diethyl- 0, 19	-
20. 201 2-乙基-(5 或 6)-甲基吡嗪 Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl- 2. 24 19 20. 226 1-异戊基吡咯 1-Isoamylpyrrole 20 20. 445 壬醛 Nonanal 21 20. 740 2,3,5-三甲基吡嗪 2,3,5-Trimethyl pyrazine 1. 8 22 20. 836 3-辛烯-2-酮 3-Octen-2-one 23 21. 166 (3E)-3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯(3E)-3-ethyl-2-methyl-1,3-hexadiene 24 21. 441 辛酸乙酯 Octanoic acid, ethyl ester 0. 27 25 21. 497 2-辛烯醛 2-Octenal 26 21. 533 2,6-二乙基吡嗪 Pyrazine, 2,6-diethyl- 0. 19	-
19 20. 226 1-异戊基吡咯 1-Isoamylpyrrole 20 20. 445 壬醛 Nonanal 21 20. 740 2,3,5-三甲基吡嗪 2,3,5-Trimethyl pyrazine 1. 8 22 20. 836 3-辛烯-2-酮 3-Octen-2-one 23 21. 166 (3E)-3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯(3E)-3-ethyl-2-methyl-1,3-hexadiene 24 21. 441 辛酸乙酯 Octanoic acid, ethyl ester 0. 27 25 21. 497 2-辛烯醛 2-Octenal 26 21. 533 2,6-二乙基吡嗪 Pyrazine, 2,6-diethyl- 0. 19	- 0. 16
20 20. 445	-
21 20,740 2,3,5-三甲基吡嗪 2,3,5-Trimethyl pyrazine 1,8 22 20,836 3-辛烯-2-酮 3-Octen-2-one 23 21,166 (3E)-3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯(3E)-3-ethyl-2-methyl-1,3-hexadiene 24 21,441 辛酸乙酯 Octanoic acid, ethyl ester 0,27 25 21,497 2-辛烯醛 2-Octenal 26 21,533 2,6-二乙基吡嗪 Pyrazine, 2,6-diethyl- 0,19	- 0. 52
22 20. 836 3-辛烯-2-酮 3-Octen-2-one 23 21. 166 (3E)-3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯(3E)-3-ethyl-2-methyl-1,3-hexadiene 24 21. 441 辛酸乙酯 Octanoic acid, ethyl ester 0. 27 25 21. 497 2-辛烯醛 2-Octenal 26 21. 533 2,6-二乙基吡嗪 Pyrazine, 2,6-diethyl- 0. 19	- 1.46
23 21. 166 (3E)-3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯(3E)-3-ethyl-2-methyl-1,3-hexadiene 24 21. 441 辛酸乙酯 Octanoic acid, ethyl ester 0. 27 25 21. 497 2-辛烯醛 2-Octenal 26 21. 533 2,6-二乙基吡嗪 Pyrazine, 2,6-diethyl- 0. 19	-
24 21. 441 辛酸乙酯 Octanoic acid, ethyl ester 0. 27 25 21. 497 2-辛烯醛 2-Octenal 26 21. 533 2,6-二乙基吡嗪 Pyrazine, 2,6-diethyl- 0. 19	- 0. 15
25 21. 497 2-辛烯醛 2-Octenal 26 21. 533 2,6-二乙基吡嗪 Pyrazine, 2,6-diethyl- 0. 19	- 0.13
26 21, 533 2,6-二乙基吡嗪 Pyrazine, 2,6-diethyl- 0. 19	-
	- 2, 3
27 21. 695 1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol 0. 62	-
	2, 96
28 21. 741 乙酸 Acetic acid 1. 29	-
29 21. 812 2-乙基-3,6-二甲基吡嗪 2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazine 1. 89	0. 16
30 22,041 6-甲基-5-庚烯-2-醇 5-Hepten-2-ol,6-methyl- 0.18	-
31 22、254 3- 乙基 -2,6-二甲基吡嗪 3-Ethyl-2,6-dimethylpyrazine 0.32	-
32 22, 295 2-呋喃甲醛 2-Furancarboxaldehyde	- 0. 12
33 22,772 (2E)-2- 壬烯 -4-酮 (2E)-2-Nonen-4-one	- 0.13
34 23,006 2-乙烯基-6-甲基吡嗪 Pyrazine, 2-ethenyl-6-methyl- 0.37	-
35 23. 072 3,5-二乙基-2-甲基吡嗪 Pyrazine, 3,5-diethyl-2-methyl- 0. 25	-
36 23, 097 2- 癸酮 2-Decanone	- 0.84
37 23, 575 4-乙基-2,5,6-三甲基嘧啶 4-Ethyl-2,5,6-trimethylpyrimidine 0. 23	-
38 23, 611 3- 壬烯 -2-酮 3-Nonen-2-one	- 0.81
39 23. 982 苯甲醛 Benzaldehyde 2. 68	7. 99
40 24. 226 芳樟醇 Linalool 0. 58	-
41 24.236 (E)-2- 癸烯醛 2-Decenal, (E)-	- 1, 63

续表 1

1-辛醇 1-Octanol	序号	保留时间/min	化合物名称	相对质量	量分数/%
### 24. 719	13, 3			干品	
44 24.912 2.3-T二醇 2.3-Butranediol 0.31 - 45 25.156 5・甲基・2・呋喃甲醛 2・Furancarboxaldehyde、5・methyl- 0.09 - 46 25.161 2・戊基吡啶 2・Pentyl pyridine - 0.05 47 25.730 2・十一爾(甲基王基爾) 2・Undecanone 0.56 1.29 48 25.892 (2E)・2・癸烯・1・醇(2E)・2・Decen・1・ol - 0.2 49 25.999 环辛醇(Cyclooctyl alcohol - 2.54 50 26.182 1・乙基・2・甲酰基吡咯 1・Ethyl-2・formyl pyrrole 5.46 - 51 26.299 丙位戊内酯 2(3H)・Furanone dihydro・5・methyl- 2.38 - 52 26.304 3・癸烯・2・酮 3・Decen・2・one - 1.88 53 26.472 1・甲基・2・甲酰基吡咯 1・Methyl-2・formylpyrrole 0.6 - 1.89 54 26.772 丙位丁内酯 アButyrolatone 1.63 - 1.63 55 26.868 4・甲氧基・中氨基苯胺 Benzenamine、4・methoxy・N・methyl- 0.18 - 1.95 56 26.975 苯乙醛 Benzeneacetaldehyde - 0.31 57 27.051 1・癸烯・1・Decene - 0.31 58 27.204 苯乙酮 Ethanone、1・phenyl- 2.888 2.73 59 27.255 戊酸 Pentanoic acid 7.32 - 1.44 61 28.372 2・十一醇 2・Undecanol - 0.25 62 28.413 5・乙基二氢・2(3H)呋喃酮 5・Ethyldihydro・2(3H)・furanone 0.17 - 2.55 63 28.789 エヌロー 3・スロー 2・スロー 2・スロー 2・スロー 2・スロー 2・スロー 2・スロー 3・スロー	42	24. 480	1-辛醇 1-Octanol	-	0. 21
25	43	24. 719	异丁酸 Propanoic acid, 2-methyl-	1. 51	-
25, 161 2.戊基吡啶 2-Pentyl pyridine - 0, 05 1, 29 25, 730 2.十一酮(甲基壬基酮) 2-Undecanone 0, 56 1, 29 25, 892 (2E)-2-癸烯-1-醇 (2E)-2-Decert-1-ol - 0, 2 25, 999 FF	44	24. 912	2,3-丁二醇 2,3-Butanediol	0. 31	-
25、730 2-十一酮(甲基王基酮) 2-Undecanone	45	25. 156	5-甲基-2-呋喃甲醛 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	0.09	-
25,892	46	25. 161	2- 戊基吡啶 2-Pentyl pyridine	-	0.05
Yaman	47	25. 730	2- 十一酮 (甲基壬基酮) 2-Undecanone	0. 56	1. 29
1-	48	25. 892	(2E)-2- 癸烯 -1- 醇 (2E)-2-Decen-1-ol	-	0. 2
万位戊内酯 2(3H)-Furanone、dihydro-5-methyl- 2、38	49	25. 999	环辛醇 Cyclooctyl alcohol	-	2, 54
26, 304 3-癸烯-2-	50	26. 182	1-乙基-2-甲酰基吡咯 1-Ethyl-2-formyl pyrrole	5. 46	-
1-甲基-2-甲酰基吡咯 1-Methyl-2-formylpyrrole	51	26. 299	丙位戊内酯 2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl-	2. 38	-
54 26,772 丙位丁内酯 γ-Butyrolactone 1.63 -	52	26. 304	3- 癸烯 -2- 酮 3-Decen-2-one	-	1. 88
55 26, 868 4-甲氧基-N-甲基苯胺 Benzenamine, 4-methoxy-N-methyl-	53	26. 472	1-甲基-2-甲酰基吡咯 1-Methyl-2-formylpyrrole	0. 6	-
茶乙醛 Benzeneacetaldehyde	54	26. 772	丙位丁内酯 γ-Butyrolactone	1. 63	-
1-癸烯 1-Decene	55	26. 868	4-甲氧基-N-甲基苯胺 Benzenamine, 4-methoxy-N-methyl-	0. 18	-
27, 204 苯乙酮 Ethanone, 1-phenyl- 2, 88 2, 73 27, 255 戊酸 Pentanoic acid 7, 32 -	56	26. 975	苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	-	0.33
大茴香脑 Anethole 1,32 -	57	27. 051	1-癸烯 1-Decene	-	0.31
28. 139 2-噻吩甲醛 2-Thiophene carboxaldehyde - 0, 14 61 28. 372 2-十一醇 2-Undecanol - 0, 25 62 28. 413 5-乙基二氢-2(3H)呋喃酮 5-Ethyldihydro-2(3H)-furanone 0, 17 - 63 28. 789 三环萜 Tricyclene - 0, 23 64 28. 967 N-乙基-2-甲基苯胺 Benzenamine, N-ethyl-2-methyl- 0, 13 0, 23 65 29. 363 苯乙酸甲酯 Benzeneacetic acid, methyl ester 1, 77 10, 67 66 29. 500 (E,Z)-2,4-癸二烯醛 2,4-Decadienal, (E,Z) - 0, 16 67 29. 755 3-甲基戊酸 Pentanoic acid, 3-methyl- 0, 3 - 68 30, 227 (R)-甲位甲基苯甲醇 Benzenemethanol, alpha-methyl-,(R) - 0, 21 - 69 30, 227 2-丁基-3,5-二甲基吡嗪 2-Butyl-3,5-dimethylpyrazine - 0, 11 70 30, 314 1-异戊基-2-甲酰基吡咯 1-Isoamyl-2-formyl pyrrole 1, 47 - 71 30, 420 4-丁基-2-甲基苯胺 Benzenamine, 4-butyl-2-methyl- 0, 18 - 72 30, 608 大茴香脑 Anethole 0, 38 0, 76 73 30, 649 己酸 Hexanoic acid 1, 24 -	58	27. 204	苯乙酮 Ethanone, 1-phenyl-	2. 88	2, 73
28, 372 2-十一醇 2-Undecanol - 0, 25	59	27. 255	戊酸 Pentanoic acid	7. 32	-
5-乙基二氢-2(3H)呋喃酮 5-Ethyldihydro-2(3H)-furanone 0. 17 -	60	28. 139	2-噻吩甲醛 2-Thiophene carboxaldehyde	-	0.14
三环萜 Tricyclene	61	28. 372	2- 十一醇 2-Undecanol	-	0. 25
N-乙基-2-甲基苯胺 Benzenamine, N-ethyl-2-methyl- 1, 77 10, 67 29, 363 苯乙酸甲酯 Benzeneacetic acid, methyl ester 1, 77 10, 67 66 29, 500 (E,Z)-2,4-癸二烯醛 2,4-Decadienal, (E,Z) -	62	28. 413	5-乙基二氢-2(3H)呋喃酮 5-Ethyldihydro-2(3H)-furanone	0. 17	-
************************************	63	28. 789	三环萜 Tricyclene	-	0, 23
66 29.500 (E,Z)-2,4-癸二烯醛 2,4-Decadienal, (E,Z) 0.16 67 29.755 3-甲基戊酸 Pentanoic acid, 3-methyl- 0.3 68 30.227 (R)-甲位甲基苯甲醇 Benzenemethanol, alpha-methyl-,(R) - 0.21 69 30.227 2-丁基-3,5-二甲基吡嗪 2-Butyl-3,5-dimethylpyrazine - 0.11 70 30.314 1-异戊基-2-甲酰基吡咯 1-Isoamyl-2-formyl pyrrole 1.47 71 30.420 4-丁基-2-甲基苯胺 Benzenamine, 4-butyl-2-methyl- 0.18 72 30.608 大茴香脑 Anethole 0.38 0.76 73 30.649 己酸 Hexanoic acid 1.24 -	64	28. 967	N-乙基-2-甲基苯胺 Benzenamine, N-ethyl-2-methyl-	0. 13	0. 23
67 29.755 3-甲基戊酸 Pentanoic acid, 3-methyl- 0.3 - 68 30.227 (R)-甲位甲基苯甲醇 Benzenemethanol, alpha-methyl-,(R) - 0.21 - 69 30.227 2-丁基-3,5-二甲基吡嗪 2-Butyl-3,5-dimethylpyrazine - 0.11 70 30.314 1-异戊基-2-甲酰基吡咯 1-Isoamyl-2-formyl pyrrole 1.47 - 71 30.420 4-丁基-2-甲基苯胺 Benzenamine, 4-butyl-2-methyl- 0.18 - 72 30.608 大茴香脑 Anethole 0.38 0.76 73 30.649 己酸 Hexanoic acid 1.24 -	65	29. 363	苯乙酸甲酯 Benzeneacetic acid, methyl ester	1. 77	10. 67
68 30, 227 (R)-甲位甲基苯甲醇 Benzenemethanol, alpha-methyl-,(R) - 0, 21 - 69 30, 227 2-丁基-3,5-二甲基吡嗪 2-Butyl-3,5-dimethylpyrazine - 0, 11 70 30, 314 1-异戊基-2-甲酰基吡咯 1-Isoamyl-2-formyl pyrrole 1, 47 - 71 30, 420 4-丁基-2-甲基苯胺 Benzenamine, 4-butyl-2-methyl- 0, 18 - 72 30, 608 大茴香脑 Anethole 0, 38 0, 76 73 30, 649 己酸 Hexanoic acid 1, 24 - 74 - 75 - 7	66	29. 500	(E,Z)-2,4- 癸二烯醛 2,4-Decadienal, (E,Z) -	-	0.16
69 30. 227 2-丁基-3,5-二甲基吡嗪 2-Butyl-3,5-dimethylpyrazine - 0. 11 70 30. 314 1-异戊基-2-甲酰基吡咯 1-Isoamyl-2-formyl pyrrole 1. 47 - 71 30. 420 4-丁基-2-甲基苯胺 Benzenamine, 4-butyl-2-methyl- 0. 18 - 72 30. 608 大茴香脑 Anethole 0. 38 0. 76 73 30. 649 己酸 Hexanoic acid 1. 24 -	67	29. 755	3-甲基戊酸 Pentanoic acid, 3-methyl-	0. 3	-
70	68	30, 227	(R)-甲位甲基苯甲醇 Benzenemethanol, alpha-methyl-,(R) -	0. 21	-
71 30, 420 4-丁基-2-甲基苯胺 Benzenamine, 4-butyl-2-methyl- 0, 18 - 72 30, 608 大茴香脑 Anethole 0, 38 0, 76 73 30, 649 己酸 Hexanoic acid 1, 24 -	69	30. 227	2-丁基-3,5-二甲基吡嗪 2-Butyl-3,5-dimethylpyrazine	-	0.11
72 30, 608 大茴香脑 Anethole 0, 38 0, 76 73 30, 649 己酸 Hexanoic acid 1, 24 -	70	30, 314	1-异戊基-2-甲酰基吡咯 1-Isoamyl-2-formyl pyrrole	1. 47	-
73 30. 649 己酸 Hexanoic acid 1. 24 -	71	30, 420	4-丁基-2-甲基苯胺 Benzenamine, 4-butyl-2-methyl-	0. 18	-
	72	30, 608	大茴香脑 Anethole	0. 38	0.76
74 30. 974 反式香叶基丙酮 trans-Geranylacetone 0. 14 -	73	30. 649	己酸 Hexanoic acid	1. 24	-
	74	30. 974	反式香叶基丙酮 trans-Geranylacetone	0. 14	-

续表 1

序号	保留时间/min	化合物名称	相对质量分数/%	
护写	沐曲时间/!!!!!	16日初右仰	干品	馏分
75	31. 188	2-甲基萘 Naphthalene, 2-methyl-	0. 15	0. 64
76	31. 483	1-乙基-2.5-吡咯烷二酮 2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-	0. 08	-
77	31. 767	甲基萘 Naphthalene, 2-methyl-	0. 18	-
78	32, 265	甲位亚乙基苯乙醛 Benzeneacetaldehyde, alpha-ethylidene-	0. 11	0.09
79	32, 509	2-甲氧基-4-甲基苯酚 Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	0.36	-
80	32, 722	2- 乙酰基吡咯 2-Acetylpyrrole	0. 38	-
81	33. 495	橙花叔醇 Nerolidol	-	1. 89
82	33, 683	辛酸 Octanoic Acid	0. 33	-
83	34. 028	2,5-二甲苯酚 Phenol, 2,5-dimethyl-	0. 05	-
84	34, 069	2,4-二甲基苯酚 Phenol, 2,4-dimethyl-	0. 11	-
85	34. 069	2,3-二甲基苯酚 Phenol, 2,3-dimethyl-	-	0. 28
86	34. 227	间甲苯酚 M-cresol	0. 33	-
87	34, 958	莎草烯 Cyperene	-	0. 98
88	35. 233	2-异丁基-5-丙基噻吩 2-Isobutyl-5-propylthiophene	-	1. 67
89	36. 889	2,6-二甲氧基苯酚 Phenol, 2,6-dimethoxy -	0. 35	-

4 讨 论

食用菌作为一个多组分的食品基体,挥发性成 分占其含量的比例很小,要避免提取过程中化学、 生化反应及外源性物质的污染,选择适宜的提取方 法对结果的可靠性十分重要[13]。对样品干品直接 进行固相微萃取,具有操作时间短、样品量小、无需 萃取溶剂、重现性好等优点[14];对样品进行蒸馏萃 取,则可提高分析样品中微量挥发性物质含量的灵 敏度。

经过 GC-MS 色谱图的分析鉴定,黄牛肝菌干 品中挥发性成分有59种,黄牛肝菌蒸馏萃取的馏 分中挥发性成分有 46 种;干品中挥发性成分主要 是杂环类、酸类、酮类和酯类;馏分中挥发性成分主

要是酮类、醛类、酯类和醇类;检测出的相对质量分 数高的单一挥发性化学成分,如戊酸、2,5-二甲基吡 嗪、苯乙酸甲酯和苯甲醛等,在工业中也广泛应用 于香精香料行业。

在本色谱条件下,黄牛肝菌的挥发性成分可以 有效分离和鉴定,但鉴定得到的黄牛肝菌挥发性成 分的相对质量分数没有达到 100%,分析原因是固 相微萃取碰到挥发性不强或组分复杂时,其萃取头 难以吸附到足够量的大分子挥发性物质[15,16]进入 GC-MS 进行分析检测,因此,对大分子挥发性物质 的研究还需进一步优化固相微萃取条件。

鉴于食用菌子实体挥发性成分是由许多化合 物组成,后续研究中可采用 GC-O 进行辅助鉴 定[17],绘制特征性气味指纹图谱,进一步确定影响 食用菌风味的因素。

参考文献(References):

[1] 李泰辉,宋斌.中国食用牛肝菌的种类及其分布[J].食用菌学报,2002.9(2):22-30. LI Tai-hui, SONG Bin. Species and distributions of Chinese edible boletes[J]. Acta Edulis Fungi, 2002. 9(2):22-30. (in Chinese)

- [2] 王元忠,李兴奎,虞泓,等. 小美牛肝菌子实体主要成分的测定[J]. 食用菌学报, 2005,12(4):5-8. WANG Yuan-zhong, LI Xing-kui, YU Hong, et al. Determination of main nutrition component in the fruitbodies of boletus speciosus[J]. Acta Edulis Fungi, 2005,12(4):5-8.
- [3]李娟,李平,卜可华. 几种牛肝菌抗氧化能力的研究[J]. 中国食品添加剂,2007,01:49-53. LI Juan, LI Ping, BU Ke-hua. Study on the antioxidant activities of several boletes methanol extract in vitro[J]. **China** Food Additives, 2007,01:49-53.
- [4] 王一心,杨桂芝,狄勇.华美牛肝菌对高脂血症大鼠血脂及抗氧化作用的影响[J]. 现代预防医学,2004,31(4):479-480. WANG Yi-xin, YANG Gui-zhi, DI Yong. Effect of boletus speciosus on blood lipid and antioxidation in hyperlipidemia rats[J]. Modern Preventive Medicine, 2004,31(4):479-480.
- [5]李巍巍,吴时敏,徐婷.褐黄牛肝菌挥发性风味物质组成研究[J].上海交通大学学报:农业科学版,2009,27(3):300—304.
 - LI Wei-wei, WU Shi-min, XU Ting. Volatile flavor composition of *Boletus luridus* schaeff.: Fr. [J]. **Journal of Shanghai Jiaotong University: Agricultural Science**, 2009,27(3):300-304.
- [6] 杨铭铎,龙志芳,李健. 香菇风味成分的研究[J]. 食品科学,2006,27(05);223-226.
 YANG Ming-duo, LONG Zhi-fang, LI Jian. Study on flavor compounds in lentinus edodes[J]. Food Science, 2006,27 (05);223-226.
- [7] 李秦,海洋,师会勤,等. 平菇与香菇挥发性香气成分的 GC-MS 分析比较[J]. 化学与生物工程,2010,27(2):87—89. LI Qin, HAI Yang, SHI Hui-qin, et al. Analysis of volatile aroma components of pleurotus ostreatus and lentinus edodes with gas chromatography-mass spectrometry[J]. **Chemistry & Bioengineering**, 2010,27(2):87—89.
- [8] 邢增涛,郭倩,冯志勇,等. 姬松茸中挥发性风味物质的 GC-MS 分析[J]. 中药材,2003,11(26):789-791. XING Zeng-tao, GUO Qian, FENG Zhi-yong, et al. Analysis on the volatile flavor compounds in agaricus blazei by GC-MS[J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2003,11(26):789-791.
- [9] 温泉,王锡昌. 食用菌风味物质的研究及应用进展[J]. 长江大学学报:自科版,2006,3(4):211-213. WEN Quan, WANG Xi-chang. Progress in flavor research of edible fungus and its application[J]. **Journal of Jianghan Petroleum Institute:Social Science Edition**, 2006,3(4):211-213.
- [10] Stoppacher N, Kluger B, Zeilinger S, et al. Identification and profiling of volatile metabolites of the biocontrol fungus *Trichoderma atroviride* by HS-SPME-GC-MS[J]. **Journal of Microbiological Methods**, 2010, 81(2):187—193.
- [11] Romeo V, Ziino M, Giuffrida D, et al. Flavour profile of capers (*Capparis spinosa L*.) from the eolian archipelago by HS-SPME/GC-MS[J]. **Food Chemistry**, 2007,101(3):1272—1278.
- [12] 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(1):113-118.
- [13] 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. WU Shi-min. Progress in natural volatile flavor compounds from edible mushrooms[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2009,28(1):1-7.
- [14] 杨再波,赵超. 固相微萃取/气相色谱/质谱法分析蔓荆子挥发性化学成分[J]. 河南大学学报: 医学版, 2006, 25(3): 16-19.
 - YANG Zai-bo, ZHAO Chao. Analysis of chemical constituents of the essential oil from *Vitex trifolia* L. var. simplicifolia Cham, by SPME-GC-MS[J]. **Journal of Henan University: Medical Science**, 2006,25(3):16—19.
- [15] Ishikawa M, Ito O, Ishizaki S, et al. Solid-phase aroma concentrate extraction(SPACETM): a new headspace technique for more sensitive analysis of volatiles[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2004,19:183—187.
- [16] J Ewen R, Jones P, Ratcliffe N R, et al. Identification by gas chromatography-mass spectrometry of the volatile organic compounds emitted from the wood-rotting fungi *Serpula lacrymans* and *Coniophora puteana*, and from Pinus sylvestris timber[J]. Mycological Research, 2004,108(7):806-814.
- [17] Lu Z M, Tao W Y, Xu H Y, et al. Analysis of volatile compounds of antrodia camphorata in submerged culture using headspace solid-phase microextraction[J]. Food Chemistry, 2011,27(2):662-668.