

基于 HS-SPME-GC-MS 法分析春生田头菇子实体不同部位挥发性成分

陆欢¹, 徐宁^{*2}, 刘建辉³, 王小艳², 夏义良²

(1. 上海市农业科学院 食用菌研究所/农业农村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/上海市农业遗传育种重点实验室, 上海 201403; 2. 湖南省食用菌研究所, 湖南 长沙 410013; 3. 南京财经大学食品科学与工程学院, 江苏 南京 210023)

摘要: 春生田头菇具有独特的香味风格。采用顶空固相微萃取法结合气相色谱-质谱联用技术, 对春生田头菇子实体菌盖和菌柄的挥发性成分进行测定。从菌盖和菌柄分别鉴定出 48 种和 47 种化合物, 其中 16 种为相同物质, 占挥发性物质的 20.25%。主要以烷类、酮类、酯类和酸类化合物为主, 其中十甲基环五硅氧烷、2-甲基-3-庚酮、丙位壬内酯、3-羟基扁桃酸乙酯和苯乙酸为菌盖和菌柄共同含有且相对含量最高的化合物。对春生田头菇挥发性成分进行了系统研究, 为进一步开发利用田头菇中活性物质提供支撑。

关键词: 春生田头菇; 挥发性成分; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱联用

中图分类号: TS 201.2 文章编号: 1673-1689(2021)08-0095-10 DOI: 10.3969/j.issn. 1673-1689.2021.08.012

Analyses of Volatile Components in Different Parts of *Agrocybe praecox* by HS-SPME-GC-MS

LU Huan¹, XU Ning^{*2}, LIU Jianhui³, WANG Xiaoyan², XIA Yiliang²

(1. Institute of Edible Fungi, Shanghai Academy of Agricultural Sciences / Key Laboratory of Edible Fungi Resources and Utilization, Ministry of Agricultural and Rural Affairs / National Engineering Research Center of Edible Fungi / Shanghai Key Laboratory of Agricultural Genetics and Breeding, Shanghai 201403, China; 2. Institute of Hunan Edible Fungi, Changsha 410013, China; 3. College of Food Science and Engineering, Nanjing University of Finance and Economics, Nanjing 210023, China)

Abstract: *Agrocybe praecox* has a unique flavor style. The volatile components in pileus and stipe of *Agrocybe praecox* were determined by head-space solid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). There were 48 and 47 volatile compounds identified from the pileus and stipe of *Agrocybe praecox*, respectively, 16 of which were the same components, accounting for 20.25% of the volatile components. These compounds were mainly alkanes, ketones, esters and acids, of which decamethylcyclopentasiloxane, 2-methyl-3-heptanone, dihydro-5-pentyl-2(3H)-furanone, 3-hydroxymandelic acid and benzeneacetic acid were the common components of pileus and stipe of *Agrocybe praecox* with relative high content. The volatile

收稿日期: 2020-08-04

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2019JJ50330); 湖南省重点研发项目(2019NK2021)。

作者简介: 陆欢(1989—), 女, 硕士, 助理研究员, 主要从事食用菌遗传育种研究。E-mail: 245450595@qq.com

* 通信作者: 徐宁(1988—), 女, 博士, 助理研究员, 主要从事食药食用菌综合利用研究。E-mail: 1050353232@qq.com

components in the *Agrocybe praecox* were systematically studied to provide theoretical support for further develop and utilization of the compounds in *Agrocybe praecox*.

Keywords: *Agrocybe praecox*, volatile components, head-space solid phase microextraction (HS-SPME), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

田头菇 (*Agrocybe praecox*), 又名春生田头菇, 通常生长于林地或草地, 在洞庭湖流域常生长在芦苇丛中或芦苇湿地附近, 当地人称其为芦苇菇, 是一种丰富营养、口感独特、风味浓郁、高蛋白质低脂肪、高钾低钠的食用菌^[1-3], 具有很高的食用药用和商业价值。目前报道已知的田头菇属有近百种, 我国记录的有十多种^[4-7], 大部分已成功驯化并实现了人工栽培。

顶空固相微萃取是 20 世纪 90 年代新发展起来的一种用于食品风味物质分析检测的技术, 通过顶空固相微萃取法结合气相色谱-质谱联用 (head space solid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 技术对挥发性成分进行测定和分析^[8-9], 可以为挥发性成分的鉴定提供依据。该方法具有更高的准确度和更好的重复性, 在挥发性成分分析方面已得到广泛利用。殷朝敏^[10]等利用此方法测定出平菇、香菇、双孢蘑菇金针菇和杏鲍菇鲜品中关键挥发性风味成分; 李文^[11]等利用该方法综合评价了柱状田头菇子实体挥发性成分; 李晔^[12]通过该方法分析了灰树花中的挥发性成分以及在草菇、竹荪、榆黄蘑、糙皮侧耳、秀珍菇、红平菇、美味牛肝菌、羊肚菌、猴头菇、双孢蘑菇等方面的应用^[13-20]。

作者采用顶空固相微萃取法结合气相色谱-质谱联用技术, 通过对冷冻干燥-超微粉碎制得春生田头菇干燥样品进行挥发性成分测定, 探究春生田头菇子实体菌盖和菌柄中的挥发性成分物质。通过分析比较春生田头菇中主要挥发性物质, 为春生田头菇后续综合开发利用提供新的方向, 也为富集有效活性成分的春生田头菇新品种选育提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

作者使用的材料采集于洞庭湖大通湖区芦苇湿地, 野生菌株通过组织分离、驯化得到纯菌株, 再在岳阳市湘阴县人工栽培获得的田头菇子实体。驯化菌株保存于湖南省食用菌研究所, 菌株 ITS 的

GenBank 登录号为 MN475785。取田头菇的菌盖和菌柄进行试验。

GC/MS Solution 色谱工作站和 Thermo NIST MS Search2.3 质谱数据库、Thermo 1300 气相色谱-质谱联用仪; Thermo 公司产品; 固相微萃取器手柄: 30/50 μm DVB/PDMS 固相微萃取纤维头: Supelco 公司产品; 顶空萃取瓶: 上海安谱实验科技股份有限公司产品; FD-2C 真空冷冻干燥机: 北京博医康实验仪器有限公司产品; XDW-15B 低温超微粉碎机: 济南达微机械有限公司产品; MS-TS 分析天平: 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司产品; DHG-9123A 电热恒温鼓风干燥箱: 苏州江东精密仪器有限公司产品。

1.2 样品制备

先将田头菇鲜品置于烘干机中低温烘干, 再将菌盖和菌柄分开, 分别经超微粉碎机粉碎, 置于 -80°C 冰箱中 24 h 后取出, 放入真空冷冻干燥机中 48 h 后制得干燥样品, 再将菌盖和菌柄样品分别过 100 目筛, 置于避光阴凉处密封保存。精密称取菌盖和菌柄样品各 0.1 g 置于 10 mL 顶空萃取瓶中, 隔垫密封待测。

1.3 萃取方法

称取适量样品, 于顶空瓶中, 加入饱和氯化钠, 压盖, 置于 80°C 水浴中平衡 20 min, 再将固相微萃取针扎进顶空中, 继续放入 80°C 水浴中 20 min, 待上机解析 5 min。

1.4 GC-MS 条件

TG-5 色谱柱 (30.0 m $\times$ 0.25 μm , 0.25 mm, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司产品); 柱升温程序: 初始温度 60°C , 保持 5 min, 以 $3.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 100°C , 保持 5 min, 再以 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200°C , 保持 5 min; 再以 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280°C , 保持 15 min; 进样口温度 250°C ; 进样量 1 μL , 载气流量 1.2 mL/min; 载气为高纯 He (含有量 99.999%); 进样方式: 不分流。

电子轰击离子源 (EI 源); 离子源温度 150°C , 接口温度 280°C ; 电子能量 70 eV; 灯丝发射电流 200 μA ; 质荷比扫描范围: 35~350; 质谱图利用

NIST 谱库进行检索比对和 CAS 编码查询,并结合有关文献进行鉴定。

2 结果与分析

春生田头菇子实体菌盖和菌柄的挥发性成分 GC-MS 分析经过 NIST.17 质谱数据库检索,从各离子的相对峰度等方面进行比对,选取相似度 80 以上的化合物,用面积归一法对各部位色谱峰占总峰面积百分比进行计算,共鉴定出 79 个化合物。其中,菌盖和菌柄分别鉴定出 48 种和 47 种挥发性物质,分别占总挥发性物质的 60.76%和 59.45%。

2.1 春生田头菇子实体菌盖中挥发性化合物及分析

春生田头菇子实体菌盖总离子流图谱见图 1,所检测出的 48 种挥发性物质中(见表 1),含有烷类 11 种,酮类 8 种,酯类 6 种,醛类 5 种,苯胺类 3 种,酸类 2 种,醇类 2 种,酚类 2 种,酰胺类 2 种,烯烃类 1 种,呋喃类 1 种,吡嗪类 1 种,胺类 1 种,其他类 3 种。烷类化合物为整个挥发性化合物主要成分,占总比例 22.92%,其次为酮类、酯类化合物,分别占 16.67%、12.50%;醛类、苯胺类化合物分别占 8.33%、6.25%。酸类、醇类、酚类和酰胺类化合物均占 4.17%。烷类化合物主要为十甲基环五硅氧烷、十二甲基环六硅氧烷和八甲基环四硅氧烷,相对质量分数分别为 0.058%、0.051%、0.027%;酮类化合物主要为 2-甲基-3-庚酮和 1-丁基-2,5-吡咯烷二酮,相对质量分数分别为 1.000%、0.027%;酯类化合

物主要为醋酸-2-乙基己酯和丙位壬内酯,相对质量分数分别为 0.039%、0.036%;醛类化合物主要为苯甲醛,相对质量分数为 0.022%;苯胺类化合物主要为 4'-甲氧基甲酰苯胺,相对质量分数为 0.041%;酸类化合物主要为苯乙酸,相对质量分数为 0.029%;醇类化合物主要为 2-乙基己醇,相对质量分数为 0.022%;酚类化合物主要为 3-烯丙基-6-甲氧基酚,相对质量分数为 0.073%;酰胺类化合物主要为 N-异戊基乙酰胺,相对质量分数为 0.017%,烯烃类化合物为 1,3-联二苯-1-(三甲基硅氧基)-庚烯,相对质量分数分别为 0.005%;呋喃类化合物主要为 2-戊基呋喃,相对质量分数为 0.014%;吡嗪类化合物为 2-乙基-3,5-二甲基吡嗪,相对质量分数为 0.015%;胺类化合物主要为(4-乙氧苯基)乙胺,相对质量分数为 0.039%;其他化合物为二甲胺嗪、4-乙基-1-甲基-2-吡啶啉和 3,5-二羟基戊苯,相对质量分数分别为 0.007%、0.010%、0.007%。

2.2 春生田头菇子实体菌柄中挥发性化合物及分析

春生田头菇子实体菌柄总离子流图谱见图 2,所检测出的 47 种挥发性物质中(见表 2),含有烷类 7 种,酯类 7 种,酸类 6 种,酮类 4 种,酰胺类 4 种,醛类 3 种,腈类 2 种,吡啶啉类 2 种,胺类 2 种,烯烃类 1 种,酚类 1 种,嘧啶类 1 种,蒽醌类 1 种,吡啶类 1 种,呋喃类 1 种,其他类 4 种。烷类和酯类化合物为整个挥发性化合物主要成分,均占总比例 14.89%,其次为酸类、酮类、酰胺类化合物,分别占

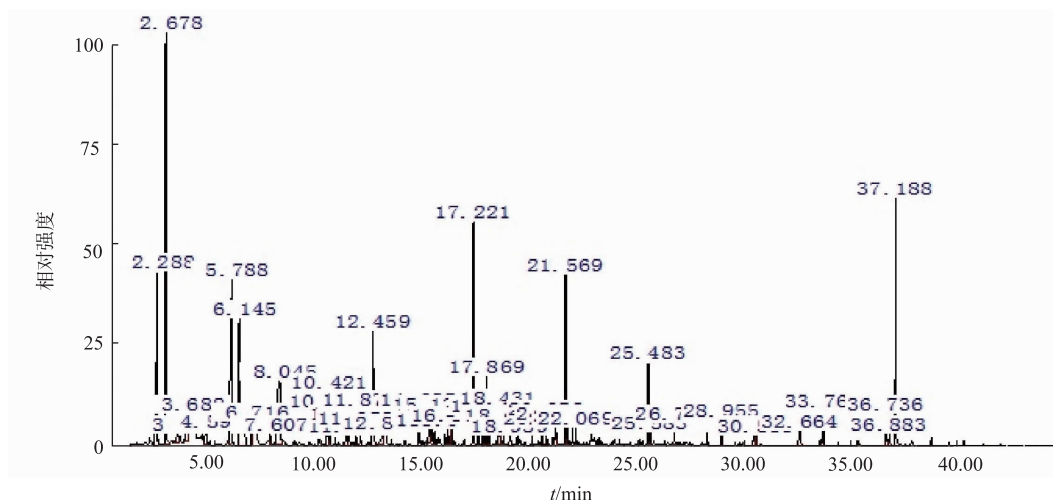


图 1 春生田头菇子实体菌盖总离子流图谱

Fig. 1 Total ion current chromatogram of volatile compositions of the pileus of *Agrocybe praecox*

表 1 春生田头菇菌盖挥发性成分分析表

Table 1 GC-MS analytical results of chemical composition of volatile compositions of pileus from *Agrocybe praecox*

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对分子质量	相对质量分数%
1	1.316	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	60.021	0.005
2	3.726	六甲基环三硅氧烷	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222.056	0.013
3	4.954	5-甲基-2-己酮	C ₇ H ₁₄ O	114.104	0.005
4	6.154	2-甲基-3-庚酮	C ₈ H ₁₆ O	128.120	1.000
5	6.712	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	106.042	0.022
6	7.616	2-戊基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	138.104	0.014
7	7.992	八甲基环四硅氧烷	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	296.075	0.027
8	8.683	2-乙基己醇	C ₈ H ₁₈ O	130.136	0.022
9	9.221	二甲胺嗪	C ₆ H ₉ N ₃	123.080	0.007
10	9.873	对甲苯胺	C ₇ H ₉ N	107.073	0.007
11	10.331	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	C ₈ H ₁₂ N ₂	136.100	0.015
12	10.564	N-丁基-甲酰胺	C ₅ H ₁₁ NO	101.084	0.010
13	10.840	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	142.136	0.005
14	11.350	3-羟基扁桃酸乙酯	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	340.153	0.004
15	11.573	2-甲基四氢呋喃-3-酮	C ₅ H ₈ O ₂	100.052	0.017
16	11.797	N-异戊基乙酰胺	C ₇ H ₁₅ NO	129.115	0.017
17	12.216	醋酸-2-乙基己酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.146	0.039
18	12.469	十甲基环五硅氧烷	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	370.094	0.058
19	12.831	十甲基四硅氧烷	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₄	310.127	0.014
20	12.912	4'-甲氧基甲酰胺	C ₈ H ₉ NO ₂	151.063	0.041
21	13.945	癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	156.151	0.005
22	14.178	2,2'-联-1,4-二氧杂环己烷	C ₈ H ₁₄ O ₄	174.089	0.010
23	14.621	三(2-乙基丁酸)1,2,3-三丙酯	C ₂₁ H ₃₈ O ₆	386.267	0.010
24	14.731	1,3-联二苯-1-(三甲基硅氧基)-庚烯	C ₂₃ H ₃₄ N ₂ O ₂ Si	338.207	0.005
25	15.145	溴乙酸-2-乙基己酯	C ₁₀ H ₁₉ BrO ₂	250.057	0.005
26	15.574	苯乙酸	C ₈ H ₈ O ₂	136.052	0.029
27	15.878	顺式-2-二羧酸-(+)-1-异丙基环丙烷	C ₈ H ₁₄ O ₄	172.074	0.015
28	16.002	6-甲氧基-2-(甲氨基)环庚三烯酮	C ₁₃ H ₁₆ NO ₃	165.079	0.027
29	16.193	(4-乙氧基)乙胺	C ₁₀ H ₁₅ NO	165.115	0.039
30	16.193	甲基壬基甲酮	C ₁₁ H ₂₂ O	170.167	0.020
31	16.797	1-(3-羟基-4-甲苯基)-1,3,3,6-四甲基-5-茛醇	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	296.178	0.013
32	17.221	十二甲基环六硅氧烷	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	444.113	0.051
33	17.778	2-甲基-4-正丁基苯胺	C ₁₁ H ₁₇ N	163.136	0.008
34	17.883	3-烯丙基-6-甲氧基酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164.084	0.073
35	17.988	丙位壬内酯	C ₉ H ₁₆ O ₂	156.115	0.036

续表 1

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对分子质量	相对质量分数/%
36	18.431	1-丁基-2,5-吡咯烷二酮	C ₈ H ₁₃ NO ₂	155.095	0.027
37	18.507	5-(1-哌啶)-糠醛	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	179.095	0.004
38	20.307	香叶基丙酮	C ₁₃ H ₂₂ O	194.167	0.005
39	20.469	N-苯基-丙氨酸乙酯	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	193.110	0.008
40	20.664	4-乙酰氨基苯乙酮	C ₁₀ H ₁₁ NO ₂	177.079	0.011
41	21.107	二氯二乙基硅烷	C ₄ H ₁₀ Cl ₂ Si	155.993	0.006
42	21.231	可卡醛	C ₁₃ H ₁₆ O	188.120	0.004
43	21.578	3-异丙氧基-1,1,1,7,7,7-六甲基-3,5,5-三(三甲基硅氧基)四硅氧烷	C ₁₈ H ₅₂ O ₇ Si ₇	576.210	0.025
44	21.921	4-乙基-1-甲基-2-吡啶啉	C ₆ H ₁₂ N ₂	112.100	0.010
45	22.074	3,5-二羟基戊苯	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	180.115	0.007
46	22.817	5-异丙基-3,8-二甲基-2-萘酚	C ₁₅ H ₁₈ O	214.136	0.006
47	25.493	1,3,5,7-四乙基-1-乙基丁氧基硅氧基环四硅氧烷	C ₁₄ H ₃₅ O ₆ Si ₅	442.151	0.016
48	28.278	1,2-二苯氧基乙烷	C ₁₄ H ₁₄ O ₂	214.099	0.004

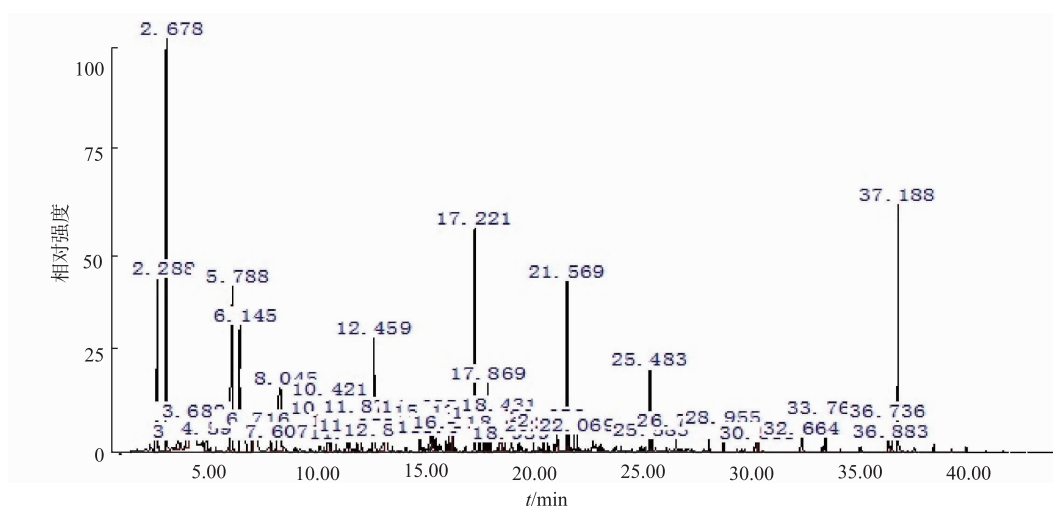


图 2 春生田头菇子实体菌柄总离子流图谱

Fig. 2 Total ion current chromatogram of volatile compositions of the stipe of *Agrocybe praecox*

表 2 春生田头菇菌柄挥发性成分分析表

Table 2 GC-MS analytical results of chemical composition of volatile compositions of stipe from *Agrocybe praecox*

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对分子质量	相对质量分数/%
1	2.288	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	60.021	0.87
2	2.678	硅二醇乙烷	C ₂ H ₈ O ₂ Si	92.029	1.32
3	3.235	己醛	C ₆ H ₁₂ O	100.089	0.07
4	3.688	六甲基环三硅氧烷	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222.056	0.14
5	4.592	3-甲基戊酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.084	0.10

续表 2

序号	保留时间/ min	化合物名称	分子式	相对分子质量	相对质量 分数/%
6	5.788	甲氧基苯基胍	C ₁₃ H ₁₈ NO ₄	151.063	1.03
7	6.145	2-甲基-3-庚酮	C ₈ H ₁₆ O	128.120	1.00
8	6.716	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	106.042	0.10
9	7.607	2-戊基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	138.104	0.04
10	8.045	7-甲基-7H-二苯并[b,g]咪唑	C ₂₁ H ₁₅ N	281.120	0.71
11	10.421	三甲基[4-(1-甲基-甲氧基)苯氧基]硅烷	C ₁₃ H ₁₉ O ₂ Si	238.139	0.16
12	11.207	5-[氰基(4,4-二甲基-5-亚甲基-4,5-二氢-3H-吡咯-2-基)亚甲基]-2,3,3-三甲基四氢吡咯-2-腈	C ₁₆ H ₁₉ N ₄ O ₂	282.184	0.04
13	11.326	3-羟基扁桃酸乙酯	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	340.153	0.10
14	11.659	N-(2-甲基丙基)乙酰胺	C ₆ H ₁₃ NO	115.100	0.06
15	11.873	N-(3-甲基丁基)乙酰胺	C ₇ H ₁₅ NO	129.115	0.12
16	12.459	十甲基环五硅氧烷	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	370.094	0.57
17	12.888	苯甲酸	C ₇ H ₆ O ₂	122.037	0.11
18	14.635	反式-4-二甲基氨基-4'-甲氧基查耳酮	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂	281.142	0.14
19	15.197	苯乙酸	C ₈ H ₈ O ₂	136.052	0.18
20	15.254	5-氨基-7-(4-甲氧基-苯基)-2-苯基-吡啶并[1,5-a]嘧啶-6-腈	C ₁₄ H ₁₈ N ₆ O	341.128	0.06
21	15.383	4-羟基嘧啶	C ₄ H ₄ N ₂ O	96.032	0.07
22	15.983	(4-乙氧苯基)乙胺	C ₁₀ H ₁₅ NO	165.115	0.05
23	16.131	吡啶	C ₅ H ₅ N	117.058	0.06
24	17.221	十二甲基环六硅氧烷	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	444.113	0.76
25	17.654	3-乙基-1H-1,2,4-三唑	C ₄ H ₇ N ₃	97.064	0.07
26	17.869	3-烯丙基-6-甲氧基酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164.084	0.20
27	17.973	丙位壬内酯	C ₉ H ₁₆ O ₂	156.115	0.08
28	18.431	3,3-二甲基-1-吡咯烷-1-丁酮	C ₁₀ H ₁₉ NO	169.147	0.15
29	18.497	5-(1-哌啶)-糠醛	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	179.095	0.04
30	18.959	3-(6-甲基-3-吡啶基)-1-苯基-5-(对甲苯基)-2-吡啶啉	C ₂₂ H ₂₁ N ₃	327.174	0.05
31	20.459	N-苯基-丙氨酸乙酯	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	193.110	0.05
32	20.659	4-叔丁氧基苯乙烯	C ₁₂ H ₁₆ O	176.120	0.08
33	21.088	3,4-二氢-6-羟基-2H-1-苯并吡喃-2-酮	C ₉ H ₈ O ₃	164.047	0.09
34	21.569	N-苄基-N-乙基-对异丙基苯甲酰胺	C ₁₉ H ₂₃ NO	281.178	0.55
35	21.659	N-(2-苯乙基)乙酰胺	C ₁₀ H ₁₃ NO	163.100	0.05
36	21.912	4-乙基-1-甲基-2-吡啶啉	C ₆ H ₁₂ N ₂	112.100	0.06
37	22.069	3,5-二羟基戊苯	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	180.115	0.05
38	25.483	1,3,5,7-四乙基-1-乙基丁氧基硅氧基-环四硅氧烷	C ₁₄ H ₃₈ O ₆ Si ₅	442.151	0.28
39	26.707	3-甲基-2-三甲硅氧苯甲酸三甲基硅酯	C ₁₈ H ₃₀ O ₄ Si ₂	296.126	0.06

续表 2

序号	保留时间/ min	化合物名称	分子式	相对分子质量	相对质量 分数/%
40	28.955	1,1-亚氨基二蒽醌	C ₂₈ H ₁₅ NO ₄	429.100	0.11
41	30.497	十五酸乙酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270.256	0.07
42	30.583	N-[4-(1-甲基)苯亚甲基]-4-(1-吡咯烷基磺基)-苯胺	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂ S	356.156	0.05
43	32.664	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.240	0.13
44	33.764	棕榈酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.272	0.17
45	36.736	亚油酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280.240	0.13
46	36.883	[[4-[1,2-双[(三甲基硅基)氧基]乙基]-1,2-亚苯基]双(氧基)]双-三甲基硅烷	C ₂₀ H ₄₂ O ₄ Si ₄	458.216	0.05
47	37.188	亚油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308.272	0.72

12.77%、8.51%、8.51%;醛类化合物占 6.38%。烯烃类、腈类、吡唑啉类和胺类化合物均占 4.26%。烷类化合物主要为硅二醇乙烷、十二甲基环六硅氧烷和十甲基环五硅氧烷,相对质量分数分别为 1.32%、0.76%、0.57%;酯类化合物主要为亚油酸乙酯和棕榈酸乙酯,相对质量分数分别为 0.71%、0.17%;酸类化合物主要为乙酸、苯乙酸和棕榈酸,相对质量分数分别为 0.87%、0.18%、0.13%;酮类化合物主要为 2-甲基-3-庚酮和 3,3-二甲基-1-吡咯烷-1-丁酮,相对质量分数分别为 1.00%、0.15%;酰胺类化合物主要为 N-苄基-N-乙基-对异丙基苯甲酰胺和 N-(3-甲基丁基)乙酰胺,相对质量分数分别为 0.55%、0.13%;醛类化合物主要为苯甲醛,相对质量分数为 0.10%;腈类化合物主要为 5-氨基-7-(4-甲氧基-苯基)-2 苯基-吡唑并[1,5-a]嘧啶-6-腈,相对质量分数为 0.06%;吡唑啉类化合物主要为 4-乙基-1-甲基-2-吡唑啉,相对质量分数为 0.06%;胺类化合物主要为(4-乙氧苯基)乙胺,相对质量分数为 0.05%;烯烃类化合物主要为 4-叔丁氧基苯乙烯,相对质量分数为 0.09%;酚类化合物为 3-烯丙基-6-甲氧基酚,相对质量分数为 0.20%;嘧啶类化合物为 4-羟基嘧啶,相对质量分数为 0.07%;蒽醌类化合物为 1,1-亚氨基二蒽醌,相对质量分数为 0.11%;吡啶类化合物为吡啶,相对质量分数为 0.06%;呋喃类化合物为 2-戊基呋喃,相对质量分数为 0.04%。

2.3 春生田头菇子实体菌盖和菌柄中挥发性化合物测定比较

春生田头菇子实体菌盖中检测出的挥发性化合物质量分数见图 3,春生田头菇子实体菌柄中检测出的挥发性化合物质量分数见图 4。菌盖和菌柄中

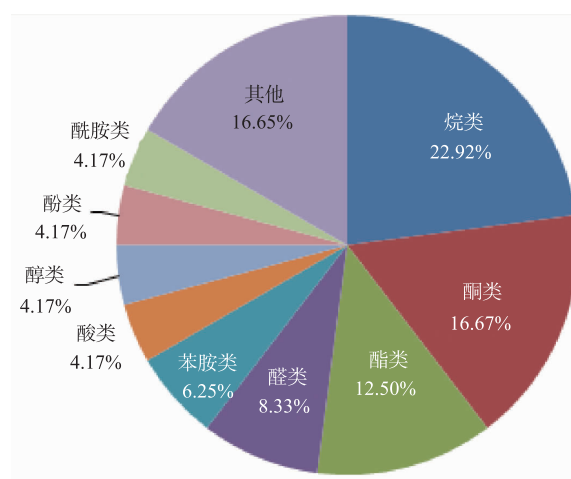


图 3 春生田头菇子实体菌盖挥发性化合物质量分数

Fig. 3 Proportion of volatile components substances in the pileus of *Agrocybe praecox*

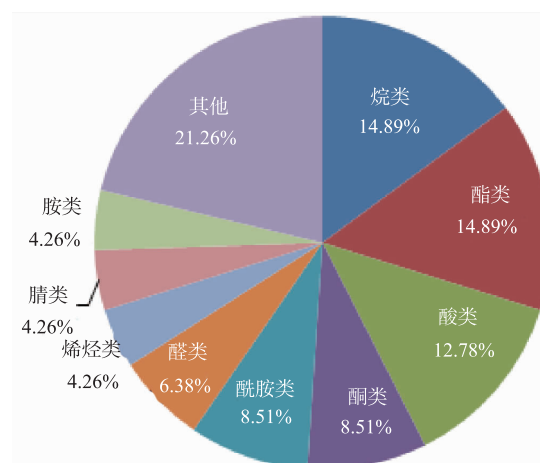


图 4 春生田头菇子实体菌柄挥发性化合物质量分数

Fig. 4 Proportion of volatile components substances in the stipe of *Agrocybe praecox*

两者均含有六甲基环三硅氧烷,十甲基环五硅氧烷,十二甲基环六硅氧烷,2-甲基-3-庚酮,丙位壬内酯,3-羟基扁桃酸乙酯,N-苯基-丙氨酸乙酯,苯甲醛,5-(1-哌啶)-糠醛,乙酸,苯乙酸,3-烯丙基-6-甲氧基酚,2-正戊基呋喃,(4-乙氧苯基)乙胺,4-乙基-1-甲基-2-吡唑啉和3,5-二羟基戊苯。

3 讨论

目前食品中风味物质的提取方法主要有水蒸气蒸馏法、溶剂萃取法、超临界 CO₂ 萃取法、顶空收集法、同时蒸馏萃取法及固相微萃取法;而微生物挥发性代谢产物一般含量较低,主要检测方法有气相色谱法、质谱法、电子鼻法和高效液相色谱法等。由于提取时长、提取效率、检测灵敏度、样品数量和要求、重现性等问题,每种方法都有一定的缺陷性和限制性。固相微萃取技术是在固相萃取的基础上,集采样、萃取、浓缩、进样一体化,操作简单便捷,对环境污染小,符合全球绿色友好可持续发展理念,结合 GC-MS 技术被广泛运用在各个方面。

食用菌中的挥发性物质主要由八碳挥发性化合物、含硫化合物、醇类、酯类、酸类、醚类、酮类、醛类等化合物构成,风味物质主要由挥发性呈香物质和非挥发性呈味物质组成,各类化合物相互协调造就不同食用菌独特的香味和风味^[21]。其中烯烃类化合物和酯类化合物是构成食用菌呈香的主要物质,烷类化合物虽不是构成食用菌呈香的主要物质,但是主要的辅助物质,醛类化合物具有特殊的香气,酮类化合物伴有花香和果香风味,醇类化合物在一定程度中对食用菌风味有贡献,大多数酚类化合物对食用菌的风味贡献不大,但有助于提升整体风味,呋喃、吡嗪等化合物也都具有特殊的气味。

殷朝敏^[10]等对平菇、香菇、双孢蘑菇金针菇和杏鲍菇鲜品中关键挥发性风味成分进行测定,发现平菇鲜品中主体挥发性香气成分为 1-辛烯-3-酮、1-辛烯-3-醇和 3-辛酮;香菇鲜品中主体挥发性香气成分为二甲基二硫醚、二甲基三硫醚、1-辛烯-3-酮和甲硫醇;双孢蘑菇和金针菇鲜品中主体挥发性香气成分为 1-辛烯-3-酮、3-辛酮和 3-辛醇;而杏鲍菇鲜品中的主体挥发性香气成分是 1-辛烯-3-酮和 1-辛烯-3-醇。李文^[11]等对香菇中挥发性成分进行了研究,发现八碳化合物是构成香菇香气的主要物质之一,主要以 1-辛烯-3-醇为主。Cho^[22]等对松

茸菌盖和菌柄的挥发性成分进行了比较研究,在菌盖和菌柄中分别检测出 24 种和 21 种挥发性成分,两者的主要挥发性成分分别为肉桂酸甲酯和 1-辛烯-3-醇。Malheiro^[23]等通过固相微萃取联合气质联用技术对 6 种不同的野生食用菌挥发性成分进行了研究,结果表明八碳化合物是这 6 种食用菌的主要挥发性成分,其中 3-辛醇、1-辛醇和 3-辛酮含量较高。殷朝敏^[15]等对 14 种侧耳属食用菌干品挥发性香味成分进行了分析,发现不同食用菌干品挥发性成分的种类和含量差异很大,主要为 1-辛烯-3-酮、1-辛烯-3-醇和正辛醛,此外,侧耳属食用菌中还存在一些重要的修饰性香气成分,如 1-己醇、正己醛、2-丁基-2-辛烯醛、正辛醇、2-辛烯-1-醇、1-辛烯-3-酮和 3-辛酮等,这些众多组分相互作用形成了侧耳属食用菌干品的独特香气。孙燕^[14]对不同品种竹荪的挥发性成分及风味特性进行分析,发现不同温度竹荪品种所含挥发性成分不同,气味表现物质不同,其风味特征不同。温泉^[24]等运用主成分分析研究不同培养料与草菇子实体挥发性成分的相关性,发现异戊醛、己醛、1-辛烯-3-醇、甲硫醇、2-戊基呋喃、二甲基硫醚为影响草菇子实体香气的特征性风味成分。李晔^[12]等对灰树花中挥发性成分进行分析,发现酯类、烷烃类、醛类和萜烯类化合物为主要成分。李翔^[17]等对人工和野生羊肚菌中的挥发性成分进行了比较研究,发现共有挥发性成分为 3-甲基丁醛、戊醇、正己醛、3-甲基丁酸、甲酸己酯、庚醛、 γ -戊内酯、1-辛烯-3-醇、正庚酸、反-2-辛烯醛,其中野生羊肚菌关键风味物质主要为 3-甲基丁醛、正己醛、庚醛、1-辛烯-3-醇、正庚酸、反-2-辛烯醛、壬醛;人工栽培羊肚菌关键风味物质主要为 3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、正己醛、1-辛烯-3-醇。乐之歆^[25]等对猴头菇的挥发性成分进行了研究,共鉴定出干猴头菇中的挥发性成分 71 种,其中醛类化合物的种类最多。陈智毅^[26]对白金针菇的挥发性成分进行了分析,发现干金针菇的香气成分主要来源于其脂肪。冯涛^[27]对松露挥发性风味成分进行了对比分析,发现 1-辛烯-3-醇、对甲酚甲醚、3-甲基丁醛、二烯丙基二硫醚和二甲基硫醚在新鲜松露中的含量较高;对甲酚甲醚、己酸、右旋柠檬烯、二甲基砜、烯丙基甲基三硫醚在干制松露中含量较高。

采用顶空固相微萃取法结合气相色谱-质谱联用技术对春生田头菇子实体菌盖和菌柄的挥发性

成分进行测定和分析,完善了春生田头菇挥发性成分的化学信息。本次研究共鉴定出79个化合物,菌盖鉴定出48种挥发性物质,分别占总挥发性物质60.76%;菌柄中共鉴定出47种挥发性物质,占总挥发性物质的59.45%。烷类化合物相对含量最高,其次为酮类化合物、酯类化合物、酸类化合物和醛类化合物,此外,还分析鉴定出春生田头菇还含有醇类、烯烃类,酰胺类,苯胺类、苯类,酚类,腈类、胺类,呋喃类,吡嗪类,嘧啶类、萜醌类和其他类化合物。其中,烷类化合物主要以十二甲基环六硅氧烷和十甲基环五硅氧烷为主;酯类化合物主要为丙位壬内酯,浓时有椰子香味,稀释时有杏仁味或桃花香,以及亚油酸乙酯;酸类化合物主要为乙酸和苯乙酸,苯乙酸在低浓度时具有甜蜂蜜味;醇类化合物主要为2-乙基己醇,具有芳香气味;酮类化合物主要为2-甲基-3-庚酮,具有类似香柠檬和香叶的

香气;2-甲基吡嗪具有焙烤香;糠醛具有焦糖香;2-戊基呋喃具有烘烤香味;吡啶具有花香气味;未检测出蘑菇特征挥发性物质1-辛烯-3-醇,原因可能是此特征物质在春生田头菇中含量极低,未达到检测限值。

4 结 语

对春生田头菇子实体挥发性成分进行了分析鉴定研究,试验鉴定得到79个挥发性化合物,其中碳氢类化合物含量最多,明确了春生田头菇所含的特征性风味物质种类,其中起主要作用的挥发性物质为烷类、酯类、酮类和酸类化合物。对于相对含量较高的化合物之间的比例、阈值等是否是形成春生田头菇香味和风味物质的关键,还需进一步深入研究。本研究的结果可用于建立和完善食用菌香气数据库,为春生田头菇的综合利用提供参考依据。

参考文献:

- [1] 戴玉成,杨祝良. 中国药用真菌名录及部分名称的修订[J]. 菌物学报,2008,27(6):801-824.
- [2] 戴玉成,周丽伟,杨祝良,等. 中国食用菌名录[J]. 菌物学报,2010,29(1):1-21.
- [3] HILDEN K, MAKELA M R, STEFFEN K T, et al. Biochemical and molecular characterization of an atypical manganese peroxidase of the litter-decomposing fungus *Agrocybe praecox*[J]. **Fungal Genetics and Biology**, 2014, 72: 131-136.
- [4] LIANG Y, LU D X, WANG S, et al. Genome assembly and pathway analysis of edible mushroom *Agrocybe cylindracea*[J]. **Genomics, Proteomics & Bioinformatics**, 2020, 18(3):341-351.
- [5] Index Fungorum. *Agrocybe*[DB/OL]. (2019-03-24)[2019-10-01]. <http://www.indexfungorum.org/Names/Names.asp>.
- [6] 刘祈猛, 刘郁林, 陈明辉, 等. 田头菇属的系统分类学研究进展[J]. 中国食用菌, 2020, 39(5): 1-7.
- [7] SINGER R. The Agaricales in Modern Taxonomy[M]. Koengstein: Koeltz Scientific Books, 1986.
- [8] BELARDI R P, PAWLISZYN J B. The application of chemically modified fused silica fibers in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns[J]. **Water Pollut Res J Can**, 1989, 24: 171-191.
- [9] 王凤丽, 胡奇杰, 王东旭, 等. 新型固相微萃取技术在食品安全检测中的应用进展[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(23): 214-218.
- [10] 殷朝敏, 范秀芝, 史德芳, 等. HS-SPME-GC-MS 结合 HPLC 分析 5 种食用菌鲜品中的风味成分[J]. 食品工业科技, 2019, 40(3): 254-260.
- [11] 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.
- [12] 李晔, 王晓杰, 金丽华. 顶空固相微萃取-气相-质谱分析灰树花挥发成分[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(10): 28-31.
- [13] 余昌霞, 赵妍, 陈明杰, 等. 利用不同培养料栽培的草菇子实体挥发性风味成分分析[J]. 食用菌学报, 2019, 26(2): 37-44.
- [14] 孙燕, 向准, 罗倩, 等. 不同温度竹荪品种挥发性成分及风味特性分析[J]. 生物技术, 2019, 29(6): 586-592.
- [15] 殷朝敏, 范秀芝, 樊喆, 等. 14 种侧耳属食用菌干品挥发性香味成分分析[J]. 食品科学, 2018, 39(16): 240-246.
- [16] 曹蓓, 齐玉刚, 张春霞, 等. 固相微萃取-气相色谱-质谱及气相色谱-嗅觉技术分析美味牛肝菌风味活性物质[J]. 食品工业科技, 2013, 34(10): 133-137.
- [17] 李翔, 钟方友, 凌云坤, 等. HS/SPME-GC/MS 法比较分析野生与人工栽培羊肚菌挥发性成分[J]. 食品工业科技, 2018, 39

- (17):225-234.
- [18] 刘京宏,刘薇,卿志星,等. HS-SPME-GC-MS 分析两品种黄花菜中不同花部位挥发性成分[J]. 天然产物研究与开发, 2020,32:269-277,304.
- [19] 常宇桐,罗云敬,钱承敬,等. 顶空固相微萃取 - 气相色谱质谱法测定馥郁香型白酒中的挥发性香气成分[J]. 食品安全质量检测学报,2018,9(17):4618-4627.
- [20] 辛茜,陈德经,陈小华,等. 顶空固相微萃取 - 气相色谱 - 质谱联用分析大鲵不同部位挥发性成分[J]. 食品科学,2019,40(20):249-254.
- [21] 冯涛,水梦竹,李雪,等. 食用菌风味物质的研究进展[J]. 食用菌学报,2018,25(4):77-104.
- [22] CHO I,NAMGUNG H J,CHIO H K,et al. Volatiles and key odorants in the pileus and stipe of pine-mushroom (*Tricholoma matsutake* Sing.)[J]. **Food Chemistry**,2008,106(1):71-76.
- [23] MALHEIRO R,GUEDESDP P,SOARES S,et al. Volatile biomarkers for wild mushrooms species discrimination[J]. **Food Research International**,2013,54(1):186-194.
- [24] 温泉,王锡昌. 顶空 - 固相微萃取与气质联用法分析草菇中的香味成分[J]. 中国食品添加剂,2006(6):176-180.
- [25] 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,2015,36(9):278-282.
- [26] 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]. 食用菌学报,2009,16(1):73-75.
- [27] 冯涛,水梦竹,宋诗清,等. 云南新鲜松露和干制松露挥发性风味成分的对比分析[J]. 精细化工,2019(2):262-270.

科技信息

美国设定部分食品中二氯吡啶酸等农药的最大残留限量

美国联邦公报网站 2021 年 2 月 17 日消息,美国环保署(EPA)发布 2021-03172、2021-03174、2021-03179、2021-03181 号规则,设定部分食品中二氯吡啶酸(clopyralid)、甲维盐(Emamectin Benzoate)、氟噁唑酰胺(Fluxametamide)和噻苯胺磺隆(orthosulfamuron)的最大残留限量,设定限量于在联邦公报正式发布之日起生效。部分拟制修订限量如下:

[信息来源]进出口食品安全局.美国设定部分食品中二氯吡啶酸等农药的最大残留限量[EB/OL]. (2021-6-24). <http://jckspj.customs.gov.cn/spj/zwgk75/spaqxx/3732891/index.html>