第14卷 无锡轻工大学学报 Vol.14
第2期 JOURNAL OF WUXI UNIVERSITY OF LIGHT INDUSTRY 1995 No.2

福建香菇风味的检测

郑建仙 丁霄霖

（华南理工大学）（无锡轻工大学）

摘要 应用SDE抽提装置结合GC-MS联机分析，对福建产香菇伞部与柄部的风味物质作了检测，分别从伞部与柄部中鉴定出64与42种风味化合物。在所检出的含硫化合物中，有2种组分系首次发现。

主题词 香菇；风味；蒸馏-萃取

中图分类号 TS201.2

1 材料与方法

1.1 材料

香菇伞部，取于福建省古田县新鲜干燥的出口级产品；香菇柄部，取于伞部出口产品的下脚料。

1.2 主要装置

Schuly改进的Likens-Nickerson型同时蒸馏-萃取装置(SDE)[1]，Oldshow蒸馏柱。

1.3 风味物质的抽提与浓缩

称取100g香菇伞部样品，置于2000ml圆底烧瓶中，加入1200ml去离子水，装上SDE装置，用电热套加热，保持香菇汤的沸腾，同时加入内标物二苯酮1mg；另取120ml正戊烷与沸石一粒加于250ml圆底烧瓶中，以水浴锅加热，在40℃温度下连续抽取2.5h. 待冷却至室温后，往正戊烷中加入适量经新鲜干燥(500℃，4h)的无水硫酸钠，塞紧瓶塞置于冰箱中过夜。香菇柄部风味物质的抽提操作同上。

从冰箱中取出抽提液自然恢复至室温，通过新鲜干燥的无水硫酸钠层过滤至250ml圆底烧瓶中，加入沸石；用水浴锅加热，回流比为10∶1～7∶1，在Oldshow蒸馏柱上浓缩至戊烷体积为10ml左右之后用分析纯N_2吹去溶剂，将样品进一步浓缩至1ml，可直接进样。

1.4 色谱-质谱联机分析

1.4.1 色谱条件 弹性石英毛细管柱DB-5，0.2mm×30m；He流量1ml/min；分流比10∶1，进样量1μl；进样口温度250℃；起始柱温40℃，保持3min，升温速率4℃/min，最终温度220℃保持15min.

收稿日期：1994-07-07

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.4.2 质谱条件 电离方式 EI;电子能量 70eV,灯丝发射电流 0.25mA,电子倍增器电压 1000V;接口温度 250℃,扫描速度全程(33～500)AMU/S.

2 结果与讨论

图 1 和图 2 为香菇伞部(BG)和柄部(BJ)风味组分的重构总离子流图。各组分质谱数据

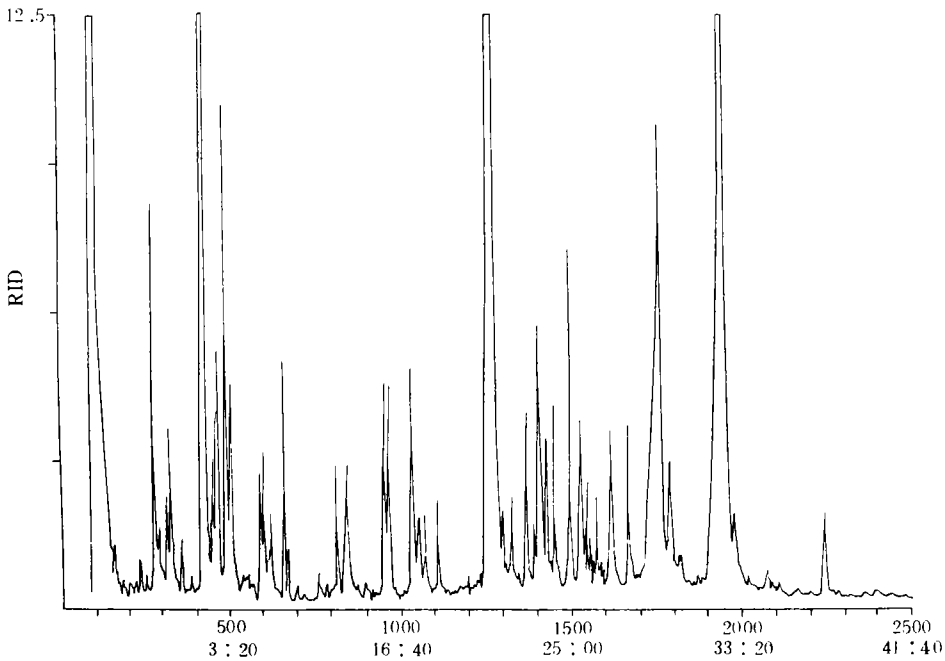


图 1 香菇伞部(BG)挥发性物质的重构总离子流图

经计算机谱库检索,并与有关参考文献相对比而确认。如表 1 所示,从 BG 分离鉴定出 64 种挥发性组分,BJ 则鉴定出 42 种。BG 的含硫化合物检出 24 种,BJ 检出 8 种,它们是香菇风味最重要的组成成分,其中以含硫杂环化合物最为重要。1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(俗称"香菇精",Lenthionine)被认为是香菇最重要的风味化合物,有人曾成功地用硫化钠、硫和甲醛为起始原料合成了而加以确认,它在水中的阈值是 0.27～0.53ppm,在植物油中是 12.5～25ppm[2]. 然而,它的稳定性不高,在 pH>5,100℃的 10%醇溶液中保留 1h 即发生强烈的分解,分解产物包括二甲基二硫醚和三甲基二硫醚[3]。因此,它的分析含量比较低(BG 为 0.41ppm,BJ 未检出),在新鲜不干制的香菇中亦未检出,这显然与它的形成条件有关[3]。1,2,4-三硫杂环戊烷,是含量最为丰富的一种含硫化合物,在 BG 和 BJ 中的含量分别为 6.38 和 6.94ppm,具有强烈的大蒜味[4],也是最重要的呈味化合物。1,2,4-三硫杂环戊烷也存在于鸡蛋的挥发物中[4],是由 H_2S 与葡萄糖相互作用而产生的。

Yasumoto 等[5]和 Iwami 等人[6]指出,香菇中的含硫杂环化合物是以香菇所具有的前体化合物——香菇酸(Lentitic acid)为起始物,在 γ-谷氨酰基转肽酶和半酰氨亚砜裂解酶的催化作用下,经二硫杂环丙烷中间体聚合而形成的,酶催化的最适 pH=9.0. Ito 等人[7]指

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

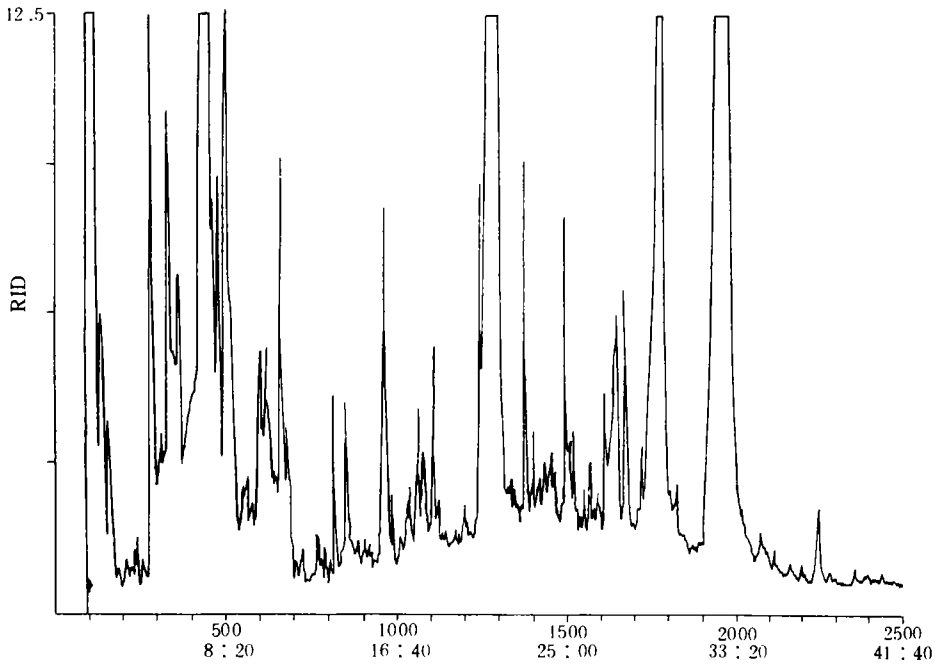


图 2 香菇柄部(BJ)挥发性物质的重构总离子流图

出，干香菇中香菇精的产生还与复水期间的 pH 值和温度有关。

在检出的 7 种硫醚或多硫醚中，二甲基二硫醚(DMDS)，二甲基三硫醚(DMTS)和甲硫基二甲基二硫醚(SDMDS)的含量最多，且 BG 与 BJ 中均存在，也是最重要的香菇风味化合物。DMDS 和 DMTS 香味阈值分别仅 12 和 0.01ppb[8]. DMDS 和 DMTS 是由于 CH_2-S 键合的不稳定的香菇精降解产生的，并随环境 pH 值而变化；在 pH＝5.0 时开始生成，至 pH＝7.0 时达到最大值[3]。甲硫基二甲基二硫醚的形成机理与上述相似，也可能是其它含硫化合物的分解产物。DMDS 和 DMTS 均具有鲜洋葱的气味，DMDS 还曾在啤酒、咖啡、可可、马铃薯、熟鸡、熟肉和洋葱中有检出[9]。仅存在于 BG 中的甲硫基丙醛具有浓肉汤香味[8]，是由蛋氨酸在 V-B_2 作用下经氧化分解而成。甲硫基丙醛本身也不稳定，有可能分解成甲硫醇和二硫化物。

香菇中含有较多的胱氨酸与半胱氨酸，与糖反应并经脱羧基，能产生对风味反应很重要的硫化氢。香菇 BG 含有较多的 1,2-乙二硫醇(1.01ppm)，就是由硫化氢在加热时还原生成的。有人认为 3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷及其异构体也是由香菇中糖降解产生的乙醛与硫化氢反应而生成的[10]。噻吩类化合物(如 2-甲酰噻吩、2-甲基噻吩和 3-甲基噻吩三种，在 BG 中以第一种的含量较多，为 0.48ppm，在 BJ 中未检出)是由葡萄糖脱乙二醛后与硫化氢加成脱水而成，曾在肉类挥发性化合物中发现过[11]。在香菇 BG 检出的两种含量都比较丰富的噻唑类化合物(噻唑和 2-丙基噻唑，分别为 1.41 和 0.64ppm)，是由二羟基化合物加成硫化氢再与亚胺反应而成，也可由半胱氨酸先脱羧再与醛化合脱水氧化而成[12]。噻唑通常具有草香、坚果味和类似蔬菜的风味[11]。

含八碳的挥发性化合物，是食用菌最重要的风味物。在香菇BG共检出5种：3-辛酮

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1 BG 和 BJ 的风味化合物

类别		风味化合物	BJ (ppm)	BG (ppm)
含硫化合物	硫醚	二甲基二硫醚	0.41	0.55
		二甲基三硫醚	1.43	1.65
		甲硫基二甲基二硫醚	1.71	1.72
		甲基(甲硫基)甲基二硫醚		0.69
		甲基-1-甲硫基乙基二硫醚		0.07
		三甲硫基甲烷	0.34	0.31
		甲硫基丙醛		0.16
	硫醇(酯)	1,2-乙二硫醇		1.01
		乙烷硫代酸甲硫基甲酯		0.26
	含硫杂环化合物	甲基硫杂环丙烷		1.21
		1,2,4-三硫杂环戊烷	6.94	6.38
		3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷	0.32	0.19
		3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷异构体		0.51
		1,3,5-三硫杂环己烷		0.47
		1,2,4,5-四硫杂环己烷		0.35
		1,2,3,5-四硫环己烷		0.09
		1,2,4,6-四硫杂环庚烷	0.21	0.81
		1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷		0.41
		1,3,5,7,9-五硫杂环癸烷	0.48	0.81
含氮化合物	噻吩(唑)	2-甲基噻吩		0.20
		3-甲基噻吩		0.06
		2-甲酰噻吩		0.48
		噻唑		1.41
		2-丙基噻吩		0.64
醇酚类化合物	脂肪烃醇	苯基丁醇		0.08
		1-辛醇		0.21
		3-辛醇		0.07
		1-壬醇	0.22	0.11
		1,10-癸二醇		2.39
	烯醇(环烷醇)	1-庚烯-3-醇		0.72
		1-辛烯-3-醇	0.53	2.13
		2-辛烯-1-醇		1.21
		1-壬烯-3-醇	0.86	
		环十二烷醇	1.57	
	苯酚	2-甲基苯酚		0.24
		2,6-双(1,1-二甲基乙基)-4-甲基苯酚	0.06	
醛酸酮酯化合物	醛类化合物	己醛		0.18
		壬醛		0.04
		十六醛		0.46
		2-十二烯醛		0.48
		2-十八烯醛	0.09	
		3-十八烯醛	0.04	
		乙烯基苯甲醛	0.05	
	酸类	癸酸		0.06
		十四酸	0.08	
		十五酸	0.68	
		十六酸	2.33	2.51
		9,12-十八烷二烯酸	3.81	2.98
	酮类	3-辛酮		0.26
		2-十一烷酮	0.04	
		6,10-二甲基-2-十一烷酮	0.07	
		3-甲基-2-(2,4-戊二烯)-2-环戊烯-1-酮		0.24
	酯类	1,2 苯二甲酸双(2-甲氧基乙基)酯	0.52	
		1,2-苯二甲酸丁基-2-甲基丙酯	0.14	0.66
		癸二酸二癸酯		0.73
烃类化合物	正烷烃	正癸烷	0.37	
		正十四烷	0.47	
		正十七烷	0.55	0.47
		正十八烷	0.45	
	取代烷烃	3,6-二甲基癸烷		0.76
		2,6,8-三甲基癸烷	0.28	0.32
		3,6-二甲基十一烷	0.75	
		2,6,11-三甲基十二烷		0.24
		2,6-二甲基十七烷	0.28	
	环烷烃	1-(2-甲基丁氧基)-2-(1-甲基亚乙基)环丙烷	0.18	
		1-乙基-1-甲基环戊烷		1.02
	烯炔烃	1,12-十三烷二烯		0.16
		1,13-十四烷二烯		0.07
		1,3,5,7-环辛四烯	0.05	
		9-二十烷炔	0.23	

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

续表1

类 别	风味化合物	BJ (ppm)	BG (ppm)	类 别	风味化合物	BJ (ppm)	BG (ppm)
	1-甲氧基-4-(1-丙烯基)-苯	0.05	0.13		2-呋喃羧甲醛	0.32	
芳	1,3,5-三乙基苯	0.65	0.12	杂	2(1H)-吡啶酮		0.18
香	1,2,2-三甲基-3-丁烯基苯		0.62	环	1-乙酰基-1H-咪唑		0.21
族	1-甲基癸基苯	0.04	0.26	化	4H-吡喃-4-酮		1.31
化	1,3,3-三甲基壬基苯	0.04	1.02	合	1-亚甲基-1H-茚	0.19	0.41
合	1-乙基癸基苯		0.59	物	1,6-二甲基十氢化萘	0.35	0.39
物	1-丁基壬基苯		0.34				
	1-乙烯基-3-乙苯	0.15	0.38				

(0.26ppm),1-辛醇(0.24ppm),3-辛醇(0.07ppm),1-辛烯-3-醇(2.13ppm)和2-辛烯-1-醇(1.21ppm),在BJ只检出1种,即1-辛烯-3-醇(0.53ppm). 它们均是由亚油酸经脂肪氧化酶催化转变而成的,具有浓郁的蘑菇风味,风味阈值分别是3-辛酮(0.05ppm),3-辛醇(0.018ppm),1-辛烯-3-醇(0.1ppm)和2-辛烯-1-醇(0.04ppm). 其中以1-辛-3-醇组分的含量较为丰富,它大量存在于几乎所有品种的蘑菇中,诸如Agaricus bisporus[13], Cantharellus cibarius, Cyromitra esculenta, Boletus edulis, Lactarius trivialis, Lactarius torminosus和Lactarius rufus[14]等,含量在0.02～190ppm之间,被誉为是"蘑菇醇"[13]。对它的描述是水中10ppm的1-辛烯-3-醇呈现出浓郁的同时略带金属味的蘑菇风味,浓度为1ppm时表现为微弱的蘑菇味[15],阈值是0.1ppm. 此外,在黑醋栗、红莓子和马铃薯中均发现它的存在。然而,1-辛烯-3-醇的稳定性不高,各种干制方法(包括自然干燥、冷冻干燥、滚筒干燥、喷雾干燥和流化床干燥)对它的破坏力很大,Sulkowska等以A. bisporus为实验对象证实干燥工艺的破坏率高达90%[16]. 此外,在亚油酸向1-辛烯-3-醇的酶转变过程中,pH值的影响很大,对香菇来说最佳pH为5.0～5.5[3]. 程竹青等在最适pH值下从新鲜香菇BG中检出的最高浓度达172ppm[3],而作者从新鲜干燥的香菇BG中只检测到2.13ppm(pH=6.5),从BJ中只检测到0.53ppm,显然是由于干制导致大量损失之故。

其它一些挥发性化合物,如酸、酮、酯、烷烃和醛类等,在香菇风味中起着调和或互补的作用。如2-戊基呋喃具有甘草味或果香味;2,6-二甲基吡嗪具有芳香的炒食香气,是香菇中的糖与氨基酸发生美拉德反应产生的[17];十六醛具有花的香气;许多酯类化合物具有水果的芳香和陈酒的醇香味等。这些化合物中,在BG中含量相对较多的组分有1-乙基-1-甲基环戊烷(1.02ppm),1,10-癸二醇(2.39ppm),十六酸(2.51ppm),9,12-十八烷二烯酸(2.98ppm),4H-吡喃-4-酮(1.31ppm),3,6-二甲基癸烷(0.76ppm),癸二酸二癸酯(0.73ppm)和1-庚烯-3-醇(0.72ppm)等8种。在BJ中含量较多的组分有环十二烷醇(1.57ppm),十六酸(2.33ppm),9,12-十八烷二烯酸(3.81ppm),十五酸(0.68ppm),3,6-二甲基十一烷(0.75ppm),1,2-苯二甲酸双(2-甲氧基乙基)酯(0.52ppm)和1-壬烯-3-醇(0.68ppm)等7种,这些化合物中的部分组分在已知的香菇风味研究文献中没有报道过。

在含硫与八碳的化合物中,影响BG风味的最重要组分有:二甲基二硫醚(0.55ppm),二甲基三硫醚(1.65ppm),甲硫基二甲基二硫醚(1.72ppm),1,2-乙硫醇(1.01ppm),甲基杂环丙烷(1.21ppm),1,2,4-三硫杂环戊烷(6.38ppm),3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷及其

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

异构体(0.19ppm 和 0.51ppm),香菇精(0.41ppm),1,3,5,7,9-五硫杂环癸烷(0.81ppm),1,2,4,6-四硫杂环庚烷(0.81ppm),噻唑(1.41ppm),2-丙基噻唑(0.64ppm),1-辛烯-3-醇(2.13ppm)和 2-辛烯-1-醇(1.21ppm)等 15 种。

影响 BJ 风味的最重要化合物有:二甲基硫醚(0.41ppm),二甲基三硫醚(1.43ppm),甲硫基二甲基二硫醚(1.71ppm),三甲硫基甲烷(0.34ppm),3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷(0.32ppm),1,2,4-三硫杂环戊烷(6.94ppm),1,3,5,7,9-五硫杂环癸烷(0.48ppm)和 1-辛烯 -3-醇(0.86ppm)等 8 种。

在香菇的含硫化合物中,1,,3,5,7,9-五硫杂环癸烷和乙烷硫代酸甲硫基甲酯(在 BG 中的含量为 0.26ppm)两种组分在已知的文献中未见报道,系首次报道。

综合上述试验结果与分析,可以发现香菇 BG 与 BJ 在挥发物的种类与含量上有相当的差别,但在主要的风味化合物上,包括硫醚、含硫杂环化合物和 1-辛烯-3-醇等的差别却不大,只是种类和含量略少些而已。因此,BJ 同样具有 BG 的风味;也就是说,完全可以辩别 BJ 风味也是诱人的香菇风味,这就为充分利用 BJ 提供了依据。

3 结 论

应用 SDE 抽提装置并经 GC-MS 联机分析,共从香菇 BG 中分离鉴定出 64 种风味化合物,从 BJ 中鉴定出 42 种;BG 与 BJ 的风味组成有一定的差异,但在主要的呈味化合物(含硫化合物和含八碳风味化合物)上差异并不大。在所检出的含硫化合物中,1,3,5,7,9-五硫杂环癸烷和乙烷硫代酸甲硫基甲酯两种组分在以往的文献中没有报道,系首次发现。

参 考 文 献

1 Schultz H T, et al. J. Agric. Fd. Chem. 1977,25:446
2 Wada S, et al. J. Food Sci. 1967,32:539
3 Chen C C, et al. J. Agric. Fd. Chem. 1984,32:999
4 Gil V, et al. J. Agric. Fd. Chem. 1981,29:184
5 Yasumoto C, et al. Mushroom Sci. 1976,9:371
6 Jwami K, et al. Agric. Biol. Chem. 1975,39:1947
7 Ito Y, et al. J. Food Sci. 1978,43:1287
8 济南轻工研究所. 合成食用香料手册. 轻工业出版社,1985
9 Shaikh Y. Perfumery and Flavorist. 1984,9:49
10 Boelens M, et al. J. Agric. Fd. Chem. 1974,22:1071
11 Ohloff G, et al. Heterocycles. 1978,11:663
12 Kameoka H, et al. Nippon Nogei Kagaku Kaishi. 1976,50:185
13 Roland T, et al. J. Agric. Fd. Chem. 1982,30:89
14 Pyysalo H. Acta. Chem. Scand. 1976,30:235
15 Cronin D A, et al. J. Sci. Fd. Agric. 1971,22:477
16 Sulkowska J, et al. Acta. Aliment. Pol. 1977,3:109
17 汤坚等. 质谱学报. 1992,13:31

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Flavour Studies on Fujian Lentinus Edodes

Zheng Jianxian (South Chian Univ. of Technology)
Ding Xiaolin (Wuxi Unvi. of Light Ind.)

Abstract Using simutaneous distillation-extractor (SDE), the extracted volatile flavour compounds by GC-MS from fruit body (BG) and foot body (BJ) of Fujian Lentinus edodes were analysed, 64 were isolated and 42 flavour compounds were identified. Analysis results showed that there were considerable differences of flavour compounds between BG and BJ, but the differences between chief compounds (sulphur and 8-carbons volatile) were not obvious. Among the sulphur compounds identified, 2 components were found for the first time.

Subject-words Lentinus edodes; Flavour; Distillation-Extraction

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net