

DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.023097

引用格式:张沙沙,罗晓莉,曹晶晶,等.电子鼻结合气相色谱-质谱联用技术分析松茸减压贮藏过程中挥发性风味成分变化[J].食品与发酵工业,2020,46(14):243-248. ZHANG Shasha, LUO Xiaoli, CAO Jingjing, et al. Analysis of the changes in volatile flavor components during hypobaric storage of *Tricholoma matsutake* using electronic nose combined with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(14): 243-248.

电子鼻结合气相色谱-质谱联用技术分析松茸减压贮藏过程中挥发性风味成分变化

张沙沙,罗晓莉,曹晶晶,何容,张微思*

(中华全国供销合作总社昆明食用菌研究所,云南昆明,650223)

摘要 该文通过分析松茸减压贮藏过程中挥发性风味成分的变化,建立一种新的快速判断松茸新鲜度方法,为松茸贮藏保鲜机理及保鲜技术的研究提供理论依据。采用电子鼻结合顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用(head space solid-phase microextraction and gas chromatography mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)技术检测分析松茸减压贮藏过程中挥发性风味成分。结果表明,GC-MS方法在松茸减压贮藏期间共检出76种挥发性物质,其中醇类物质有23种,醛类物质有29种,酮类9种,烷烃类5种,酯类2种,其他类8种,含量随着贮藏时间的延长呈先降低后升高的趋势。其中,新鲜松茸特征香气物质为:1-辛烯-3-醇、3-辛酮、肉桂酸甲酯。贮藏第15天是松茸挥发性风味物质变化的点,即新鲜度变化的拐点;不同贮藏期间的松茸气味可以通过电子鼻有效区别出来,因此,松茸保鲜贮藏过程中可用电子鼻初步快速判断其新鲜度。

关键词 松茸;电子鼻;气相色谱-质谱;挥发性风味成分;减压贮藏

Analysis of the changes in volatile flavor components during hypobaric storage of *Tricholoma matsutake* using electronic nose combined with gas chromatography-mass spectrometry

ZHANG Shasha, LUO Xiaoli, CAO Jingjing, HE Rong, ZHANG Weisi*

(Kunming Edible Fungi Institute, All China Federation of Supply and Marketing Cooperatives, Kunming 650223, China)

ABSTRACT By analyzing the changes in volatile flavor components (VFCs) of *Tricholoma matsutake* during hypobaric storage using an electronic nose (EN) in combination with headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS), a novel method for rapid determination of the freshness of *Tricholoma matsutake* was established. In total, 76 volatile compounds were detected using GC-MS from *Tricholoma matsutake* samples, which including 23 alcohols, 29 aldehydes, 9 ketones, 5 alkanes, 2 esters, and 8 other compounds. Initially, these compounds were found to be decreased, while these contents were increased in the later stage of storage. Three distinctive aromas inducing 1-octen-3-ol, 3-octanone and methyl cinnamate of fresh *Tricholoma matsutake* were identified. Significant changes in the VFCs were observed on the 15th day of storage, which was then assigned as the inflection point of freshness. The aroma components of *Tricholoma matsutake* samples that were subjected to various storage time could be effectively distinguished by EN. Therefore, EN could rapidly determine the freshness of *Tricholoma matsutake* during storage. The results of this study could serve as a theoretical basis for future research on elucidating the mechanisms and designing the techniques for the storage and preservation of *Tricholoma matsutake*.

Key words *Tricholoma matsutake*; electronic nose; GC-MS; volatile flavor components; hypobaric storage

第一作者:硕士,助理研究员(张微思研究员为通讯作者, E-mail: zws82@126.com)

基金项目:云南省青年项目(2017FD247)

收稿日期:2019-12-16, 改回日期:2020-03-23

松茸 (*Tricholoma matsutake*) 又名松菇、松口蘑等,是一种珍稀、名贵的野生食用菌,具有强身、益胃、治疗心血管疾病及糖尿病等功效,被誉为“菌中之王”^[1],因其营养丰富、味道鲜美而深受国内外消费者青睐。松茸是大自然浓郁鲜嫩的野味,日本人称其为“秋天味觉之王”^[2],主要分布在中国、日本、韩国等地方^[3]。

松茸贮藏过程中,随着贮藏时间的延长,风味物质发生变化,会产生酸味、臭味等不良气味、松茸味变淡、口感变差,严重影响松茸的品质。减压保鲜技术是一种无污染的物理技术,减压贮藏松茸可以延缓松茸采后品质的下降,延长保鲜期^[4]。目前对松茸的挥发性成分常用的检测方法是感官评定和气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 等仪器来分析,感官评定存在主观性、个体差异性、抽象性等不足。近年来,常用电子鼻技术模拟人的嗅觉系统,其具有自动化程度高、操作成本低、快速、无损检测技术、重复性好等优势,已广泛应用于农产品内在品质的检测^[5],但是鲜见关于电子鼻研究松茸新鲜度的相关报道。本文采用电子鼻检测不同贮藏时间的松茸的挥发性物质,并结合传统的 GC-MS 分析,判断松茸的新鲜度,为松茸贮藏保鲜机理研究及保鲜方法的研究提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与设备

新鲜松茸,昆明市木水花野生菌交易市场,无虫蛀、无机械损伤、五成熟、大小基本一致。

减压冷藏实验机 (JYL0.1X2A 型),上海善如水保鲜科技有限公司;电子鼻 (PEN3),德国 AIRSENSE 公司 (10 个传感器代表的物质种类及性能描述见表 1); 气质联用仪 (6890N/5975),美国 Agilent 公司;色谱柱:弹性石英毛细管柱 (HP-5MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),美国 Agilent 公司;固相微萃取头 (75 μm Carboxen-PDMS, 黑色),美国 Supelco 公司;顶空瓶 (20 mL)。

1.2 试验方法

购买的新鲜松茸分成平均分成 5 份,每份约 300 g,置于 2 台真空室减压冷藏实验机中,每隔 7 d 取样进行电子鼻和 GC-MS 检测分析。

1.2.1 电子鼻检测参数

样品间隔时间 1 s,冲洗时间 60 s,调零时间 10 s,样品准备时间 5 s,样品测定时间 100 s,流速 400

mL/min,环境温度为 18 ~ 20 °C。为保证实验数据的稳定性,选取测试过程中 50 ~ 60 s 的数据用于后续分析,每个处理重复测定 3 次。

表 1 传感器代表的物质种类及性能描述

Table 1 Material type and performance description represented by sensor

序号	传感器名称	性能描述	备注
1	W1C	芳香成分	甲苯, 10 mL/m ³
2	W5S	灵敏度大,对氮氧化物很灵敏	二氧化氮, 1 mL/m ³
3	W1W	对硫化物灵敏	硫化氢, 1 mL/m ³
4	W2W	芳香成分,对有机硫化物灵敏	硫化氢, 1 mL/m ³
5	W3C	氨水,对芳香成分灵敏	苯, 10 mL/m ³
6	W6S	主要对氢气有选择性	氢气, 100 mL/m ³
7	W5C	烷烃芳香成分	丙烷, 1 mL/m ³
8	W1S	对甲烷灵敏	甲烷, 100 mL/m ³
9	W2S	对乙醇灵敏	一氧化碳, 100 mL/m ³
10	W3S	对烷烃灵敏	甲烷, 10 mL/m ³

1.2.2 顶空固相微萃取

取 1.0 g 样品于 20 mL 顶空瓶中。将顶空瓶放置于 80 °C 水浴中,用固相微萃取头置于顶空瓶中进行萃取,萃取时间为 30 min。之后将固相微萃取头插入气相色谱进样口进样,时间为 2 min,经气相色谱分离后用质谱鉴定。

1.2.3 GC-MS 条件

进样口温度为 280 °C,升温条件:50 °C (2 min) $\xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 140 °C (1 min) $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280 °C (1 min),载气:高纯氮 (99.999%),流速为 1 mL/min,分流比为 10:1。离子源为 EI 源,电子能量为:70 eV。扫描范围为 29 ~ 350 amu/s。

1.2.4 数据分析

电子鼻数据分析:采用 Winmuster 分析软件对采集到的数据进行主成分分析 (principal componenets analysis, PCA)、线性判别分析 (linear disriminant analysis, LDA)。

GC-MS 数据分析:采用 Nist14 标准谱库和 Wiley275 标准谱库进行检索定性分析。

定量分析:采用内标法,以正癸醇为内标物,甲醇作为溶剂,配制成 50 mg/L 的内标液,按公式 (1) 计算挥发性物质含量:

$$\text{挥发性成分含量}/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}) = \frac{\text{峰面积} \times \text{内标质量浓度} \times \text{体积}}{\text{内标峰面积} \times \text{样品量}} \quad (1)$$

2 结果与分析

2.1 基于电子鼻的分析

2.1.1 减压贮藏期间松茸挥发性风味成分的雷达图谱

PEN3 电子鼻有 10 个金属传感器,分别具有不同性能,且对不同浓度的挥发性嗅味成分敏感程度不同,这与挥发性嗅味成分的属性和含量呈正相关。利用电子鼻对松茸减压真张期间挥发性嗅味成分进行分析,每组重复 8 次。由图 1 雷达图可以看出,真张不同时间的松茸的响应值与传感器之间存在明显差异,其中 5 个样品对 2、3、4 号传感器的感应值最明显,其中 3 号响应值最高,松茸对硫化物最敏感,其次是有机硫化物、芳香成分、氮化合物,而其全 7 号传感器基本无明显变化。用电子鼻判断松茸新色度具有可行性。

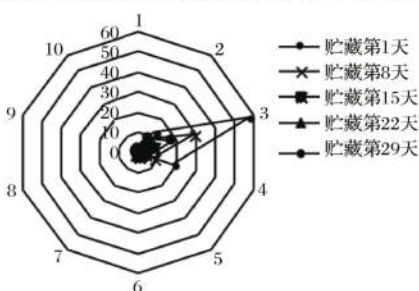


图 1 减压真张期间松茸挥发性嗅味成分的雷达图

Fig. 1 Radar map of volatile flavor components of *Tricholoma matsutake* during hypobaric storage
注:1~10 代表 1~10 号传感器

2.1.2 基于电子鼻不同贮藏期间松茸的 PCA 分析

PCA 是将电子鼻传感器所提取的多个传感器的信息进行降维处理,将多元变量中得出贡献率最大的因子,从而比较观察不同真张期间松茸样品的 PCA 值在空间的分布差异^[6]。图 2 为电子鼻对不同真张期间松茸的 PCA 分析结果,第 1 主成分贡献率为 99.19%,第 2 主成分贡献率为 0.57%,总贡献率为 99.76%,且 5 个样品完全不重叠,松茸不同真张期间的松茸气味可以通过电子鼻有效区别出来。

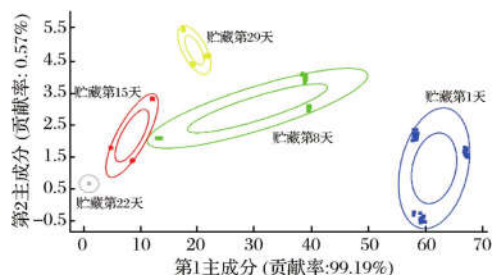


图 2 基于电子鼻不同真张期间松茸的 PCA 分析

Fig. 2 PCA analysis of *Tricholoma matsutake* during different storage period based on electronic nose

2.1.3 基于电子鼻不同贮藏期间松茸的 LDA 分析

LDA 法与 PCA 法相比,能够使同一谱别内的分布加大,将所有数据中收集信息,提高分谱的准确度^[6-7]。由图 3 基于电子鼻不同真张期间松茸的 LDA 分析可以看出,第 1 主成分和第 2 主成分贡献率分别为 86.72%、11.48%,总贡献率为 98.20%。从挥发性成分所代表的椭圆区域性的距离看,松茸真张第 1、8、15 天的椭圆间距离较小,松茸前 15 d 松茸的挥发性嗅味成分变化不明显,真张第 15 天与真张第 22 天、真张第 22 天与真张第 29 天挥发性椭圆间距离较大,松茸在真张第 15 天与真张第 22 天的松茸气味变化比较明显,真张第 22 天的松茸和真张第 29 天的挥发性成分变化较大。且由椭圆区域性变化方向来看,松茸真张第 1~15 天沿第 2 主成分正方向变化,松茸真张第 15~22 天沿第 2 主成分反方向变化。因此,真张第 15 天为松茸挥发性嗅味物质变化的点,即新色度变化的芽点。

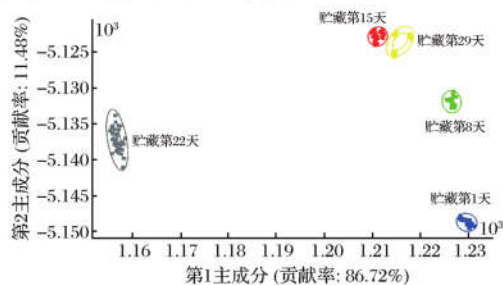


图 3 基于电子鼻不同真张期间松茸的 LDA 分析

Fig. 3 LDA analysis of *Tricholoma matsutake* during different storage period based on electronic nose

2.2 松茸减压贮藏过程中 SPME-GC-MS 分析

2.2.1 松茸减压贮藏过程中风味成分分析

松茸的香味不是由单一化合物所能呈现的,而是由多种挥发性成分平衡的整体效果^[8]。由表 2 可以看出,松茸减压真张期间共检测出来 76 种化合物,其中,醇谱物质有 23 种,醛谱物质有 29 种,酮谱 9 种,烷烃谱 5 种,沙谱 2 种,其全谱 8 种。减压真张第 1、8、15、22、29 天确定的化合物分别为 42 种、48 种、53 种、56 种、56 种,随着真张时间的延长,松茸挥发性物质的种谱逐渐增加。

2.2.2 松茸减压贮藏期间挥发性风味成分的变化分析

醇谱物质是松茸减压真张第 1~8 天的主要挥发性物质,松茸真张第 1、8、15、22、29 天醇谱物质含量分别为 29.94、20.47、4.98、14.36、6.69 $\mu\text{g/g}$,随着真

表2 松茸减压贮藏期间松茸挥发性风味成分变化

Table 2 Changes of volatile flavor components of *Tricholoma matsutake* during hypobaric storage

类别	化合物名称	分子式	含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)					
			第1天	第8天	第15天	第22天	第29天	
醇类	3-甲基-1-丁醇	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	—	0.02 ± 0.001	0.11 ± 0.002	0.39 ± 0.002	0.18 ± 0.002	
	2-甲基-1-丁醇	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	—	—	—	0.22 ± 0.002	0.12 ± 0.001	
	戊醇	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	—	0.04 ± 0.003	0.06 ± 0.002	0.23 ± 0.003	0.14 ± 0.002	
	己醇	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	0.04 ± 0.001	0.11 ± 0.002	0.31 ± 0.005	2.41 ± 0.073	0.85 ± 0.014	
	3-甲基苯甲醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	—	—	0.02 ± 0.001	—	—	
	庚醇	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$	—	0.08 ± 0.002	—	0.43 ± 0.004	0.24 ± 0.009	
	1-辛烯-3-醇	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	18.85 ± 2.347	11.37 ± 1.205	2.36 ± 0.068	1.35 ± 0.007	1.28 ± 0.003	
	3-辛醇	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	3.91 ± 0.007	4.23 ± 0.076	0.67 ± 0.008	2.09 ± 0.100	1.34 ± 0.012	
	2-乙基-1-己醇	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	—	—	—	0.06 ± 0.002	0.03 ± 0.001	
	苯甲醇	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	—	0.03 ± 0.001	0.06 ± 0.002	0.37 ± 0.003	0.24 ± 0.001	
	2-乙基-1-己醇	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	0.07 ± 0.002	—	—	0.06 ± 0.001	—	
	2-辛烯-1-醇	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	—	—	—	—	0.61 ± 0.002	
	(Z)-2-辛烯-1-醇	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	4.16 ± 0.125	1.91 ± 0.088	0.415 ± 0.004	1.14 ± 0.007	—	
	辛醇	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	2.80 ± 0.054	2.24 ± 0.048	0.68 ± 0.037	2.21 ± 0.254	0.91 ± 0.014	
	3,5,11,15-四甲基-1-十六碳烯-3-醇	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$	—	—	—	—	0.12 ± 0.002	
	苯乙醇	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	—	—	0.16 ± 0.002	0.74 ± 0.004	0.39 ± 0.001	—
		壬醇	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$	0.03 ± 0.001	0.10 ± 0.002	0.09 ± 0.001	0.71 ± 0.009	0.19 ± 0.002
1-十一醇		$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}$	0.04 ± 0.001	—	—	—	—	
十二醇		$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$	—	0.21 ± 0.001	—	—	—	
1-十二烷醇		$\text{C}_{50}\text{H}_{97}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{S}_5$	—	—	—	0.3 ± 0.004	—	
橙花叔醇		$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	—	0.07 ± 0.002	—	1.61 ± 0.053	0.05 ± 0.001	
八氢三甲基萘甲醇		$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$	0.04 ± 0.001	0.06 ± 0.003	0.04 ± 0.001	—	—	
(Z)-3-壬烯-1-醇		$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	—	—	—	0.04 ± 0.001	—	
小计(23种)				29.94 ± 2.539	20.47 ± 1.434	4.98 ± 0.133	14.36 ± 0.529	6.69 ± 0.067
醛类		3-甲基-丁醛	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	0.07 ± 0.002	0.31 ± 0.005	0.68 ± 0.017	0.22 ± 0.002	0.56 ± 0.012
	2-甲基-丁醛	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	—	0.11 ± 0.001	0.28 ± 0.018	0.11 ± 0.001	0.21 ± 0.002	
	戊醛	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	0.03 ± 0.001	0.08 ± 0.003	0.16 ± 0.002	0.20 ± 0.010	0.21 ± 0.007	
	(E)-2-戊烯醛	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	—	0.04 ± 0.002	0.21 ± 0.018	—	—	
	2-甲基-2-丁烯醛	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$	—	0.03 ± 0.001	—	—	0.02 ± 0.002	
	3-甲基-2-丁烯醛	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$	—	0.01 ± 0.002	0.04 ± 0.001	0.06 ± 0.004	—	
	己醛	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	0.26 ± 0.002	0.86 ± 0.650	2.32 ± 0.128	2.08 ± 0.136	3.03 ± 0.401	
	糠醛	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	0.13 ± 0.002	2.24 ± 0.085	6.38 ± 1.755	0.09 ± 0.002	4.32 ± 0.358	
	(E)-2-己烯醛	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	0.02 ± 0.001	0.08 ± 0.001	0.21 ± 0.003	0.06 ± 0.002	0.10 ± 0.002	
	庚醛	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	0.03 ± 0.002	0.08 ± 0.002	0.19 ± 0.002	0.14 ± 0.001	0.16 ± 0.002	
	3-甲基丙醛	CH_{12}SO	0.05 ± 0.001	0.19 ± 0.003	0.16 ± 0.002	0.28 ± 0.006	0.15 ± 0.050	
	(Z)-2-庚烯醛	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	—	0.23 ± 0.002	0.42 ± 0.017	0.39 ± 0.031	0.61 ± 0.056	
	苯甲醛	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	0.70 ± 0.009	1.33 ± 0.012	2.83 ± 0.510	3.37 ± 0.460	3.32 ± 0.457	
	辛醛	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	0.27 ± 0.002	0.77 ± 0.004	0.77 ± 0.007	0.46 ± 0.005	0.68 ± 0.079	
	(E,E)-2,4-庚二烯醛	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$	0.07 ± 0.002	0.14 ± 0.003	0.13 ± 0.001	—	0.06 ± 0.016	
	苯乙醛	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	0.56 ± 0.003	2.02 ± 0.355	2.91 ± 0.413	2.03 ± 0.257	2.67 ± 0.137	
	(E)-2-辛烯醛	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	2.45 ± 0.015	3.67 ± 0.713	4.46 ± 0.072	6.10 ± 0.528	9.84 ± 1.003	
	壬醛	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	0.33 ± 0.018	0.86 ± 0.059	1.58 ± 0.102	1.30 ± 0.114	1.28 ± 0.107	
	(E,E)-2,4-辛二烯醛	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$	0.03 ± 0.001	—	0.05 ± 0.002	0.05 ± 0.005	0.08 ± 0.009	
	2-苯基丙醛	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$	0.12 ± 0.002	0.68 ± 0.015	0.37 ± 0.002	0.07 ± 0.001	0.24 ± 0.005	
	(E)-2-壬烯醛	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$	0.21 ± 0.005	0.64 ± 0.008	0.90 ± 0.015	0.57 ± 0.009	0.71 ± 0.121	
	癸醛	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	0.05 ± 0.001	0.07 ± 0.002	0.11 ± 0.001	0.14 ± 0.001	0.12 ± 0.001	
	2,4-壬二烯醛	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	0.13 ± 0.004	0.46 ± 0.001	0.78 ± 0.002	0.37 ± 0.004	0.93 ± 0.003	
	(E)-2-癸烯醛	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	0.20 ± 0.006	0.71 ± 0.003	1.68 ± 0.012	0.70 ± 0.012	1.08 ± 0.011	
	十一醛	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$	—	—	0.05 ± 0.003	0.07 ± 0.002	0.05 ± 0.001	
	(E,E)-2,4-癸二烯醛	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	—	0.96 ± 0.012	2.52 ± 0.332	1.69 ± 0.102	2.05 ± 0.315	
	2,4-癸二烯醛	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	0.21 ± 0.002	—	—	—	—	

续表 2

类别	化合物名称	分子式	含量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)				
			第 1 天	第 8 天	第 15 天	第 22 天	第 29 天
	2-思一碳烯醛	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$	0.17 ± 0.001	0.50 ± 0.055	1.42 ± 0.079	0.68 ± 0.012	1.35 ± 0.021
	思三醛	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	—	0.04 ± 0.002	—	—	0.02 ± 0.001
小计(29 种)			6.09 ± 0.082	16.11 ± 2.001	31.61 ± 3.514	21.23 ± 1.707	33.85 ± 3.179
酮类	3-羟基-2-云酮	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	—	—	—	1.54 ± 0.128	0.08 ± 0.002
	2-庚酮	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	—	—	—	0.06 ± 0.001	—
	1-(2-咪喃基)-乙酮	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	—	—	0.12 ± 0.006	—	0.04 ± 0.001
	2(5H)-咪喃酮	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$	0.12 ± 0.005	0.04 ± 0.009	0.13 ± 0.002	0.15 ± 0.003	0.27 ± 0.016
	2,5-减社酮	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$	—	—	0.07 ± 0.005	0.10 ± 0.002	0.06 ± 0.001
	3-减酮	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	6.66 ± 1.157	7.04 ± 1.952	7.08 ± 1.013	2.47 ± 0.113	1.31 ± 0.359
	2-壬酮	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	—	0.02 ± 0.002	—	0.37 ± 0.013	0.07 ± 0.001
	2-思一烷酮	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$	—	0.37 ± 0.012	0.72 ± 0.013	0.99 ± 0.029	1.15 ± 0.019
	2-思三酮	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}$	—	—	—	0.08 ± 0.003	—
小计(9 种)			6.78 ± 1.162	7.47 ± 1.975	8.12 ± 1.026	5.76 ± 0.292	2.98 ± 0.399
烷烃类	3-减烯	C_8H_{16}	0.02 ± 0.001	—	—	—	—
	萘	C_{10}H_8	0.05 ± 0.002	0.06 ± 0.003	0.04 ± 0.002	0.06 ± 0.001	0.07 ± 0.001
	思三烷	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	0.03 ± 0.001	—	—	—	—
	思四烷	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	0.14 ± 0.010	0.10 ± 0.012	0.06 ± 0.003	0.16 ± 0.011	0.21 ± 0.021
	思五烷	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	0.06 ± 0.001	0.08 ± 0.004	0.06 ± 0.002	0.15 ± 0.013	0.05 ± 0.001
小计(5 种)			0.30 ± 0.015	0.24 ± 0.019	0.16 ± 0.007	0.37 ± 0.025	0.33 ± 0.023
酯类	肉桂酸甲酯	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$	5.18 ± 1.591	0.18 ± 0.001	0.16 ± 0.002	0.15 ± 0.002	0.14 ± 0.001
	(E,Z)-2,4-癸社烯酸甲酯	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$	0.10 ± 0.001	—	—	—	—
小计(2 种)			5.27 ± 1.592	0.18 ± 0.001	0.16 ± 0.002	0.15 ± 0.002	0.14 ± 0.001
其他类	2,5-社甲基咪喃	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	—	—	0.02 ± 0.001	—	—
	2-乙基咪喃	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	—	—	0.04 ± 0.001	—	—
	社甲基社硫	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$	—	—	0.05 ± 0.001	—	—
	2-正云基咪喃	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$	—	—	—	0.06 ± 0.002	—
	2-戊基-咪喃	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$	0.29 ± 0.002	0.34 ± 0.007	0.93 ± 0.004	0.99 ± 0.053	0.90 ± 0.012
	2-乙基-己酸	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	—	—	0.06 ± 0.002	—	0.56 ± 0.001
	减酸	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	—	—	0.08 ± 0.002	—	0.25 ± 0.010
	2,6,10,14-四甲基-思六烷	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ClN}_6\text{O}_6\text{P}$	—	—	—	0.06 ± 0.002	—
小计(8 种)			0.29 ± 0.002	0.34 ± 0.007	1.07 ± 0.011	1.11 ± 0.057	1.71 ± 0.023
总计(76 种)			48.67 ± 5.392	44.81 ± 5.437	46.1 ± 4.693	42.98 ± 2.612	45.7 ± 3.692

注:“—”表示未检出

藏时间的延长,醇类物质含量呈先降低后上升再减低的趋势,表明减压贮藏第 15 天是松茸醇类挥发性风味成分变化的拐点。醇类物质可由脂肪酸经脂肪氧化酶催化形成而来^[9]。醇类物质通常具有泥土气味、植物香味或酸败味^[10],阈值较高,对食用菌风味影响不明显,但是长链醇和不饱和醇具有金属气味和独特的蘑菇风味^[11-12],不饱和醇阈值相对较低,对风味影响比较大^[13]。松茸中醇类物质含量较高(贮藏第 1 天 $29.94 \mu\text{g}/\text{g}$),我们检测到含量较高的醇类为:1-减烯-3-醇、3-减醇、(Z)-2-减烯-1-醇、减醇,它们是导致松茸在不同贮藏期间气味存在差异的主要醇类,尤其是具有浓郁的蘑菇风味、油脂味“蘑菇醇”1-减烯-3-醇,其是一种罗油酸的氢过氧化物的降解产物^[14],贮藏第 1 天含量为 $18.85 \mu\text{g}/\text{g}$,而贮藏第 29 天含量仅为 $1.28 \mu\text{g}/\text{g}$,这可能是因为贮藏期间水分

含量减少后各化学成分反应而生成其他物质^[3,15]。

醛类物质在松茸中种类比较丰富,但其含量低,气味阈值相对醇类较低,与其他物质有很强的风味重叠作用^[8]。C5-C9 的醛类来自脂肪氧化和降解,具有脂香气味^[16]。醛类物质在松茸减压贮藏期间前 15 天呈升高的趋势,第 15~22 天呈降低的趋势,表明松茸减压贮藏第 15 天是松茸醛类挥发性风味成分变化的拐点。其中具有黄瓜和柑橘样香气的(E)-2-减烯醛在松茸减压贮藏期间含量呈增加的趋势,贮藏第 1 天为 $2.45 \mu\text{g}/\text{g}$,贮藏第 29 天达到 $9.84 \mu\text{g}/\text{g}$ 。

酮类具有焦香和呈脂香气,且随碳链增长而呈现出较浓郁的晶香气息^[17]。松茸减压贮藏第 1 天检测出 2 种酮类,而第 29 天则检测出 7 种酮类,可能是由于微生物氧化、不饱和脂肪酸降解、氨基酸分解引起的^[18]。酮类物质在松茸减压贮藏期间第 1~15 天呈

逐渐升高的趋势,第15~22天呈降低的趋势,一明松茸减压贮藏第15天是松茸酮类挥发性风味成分变化的拐点。但是,松茸减压贮藏期间对松茸挥发性风味影响较大的酮类是3-辛酮,其相对含量从贮藏第1天的6.66 $\mu\text{g/g}$ 下降到第29天1.31 $\mu\text{g/g}$ 。

酯类物质会赋予松茸甜香气味^[19]。松茸减压贮藏期间检测到的酯类物质种类很少,但是肉桂酸甲酯相对含量较高,减压贮藏第1天为5.18 $\mu\text{g/g}$,第8天小始明显下降,第29天仅为0.14 $\mu\text{g/g}$ 。

由一2可以看出,松茸贮藏第程中若检测出2-甲分-1-丁醇、3,5,11,15-四甲分-1-十六碳烯-3-醇、1-十二烷醇、(Z)-3-壬烯-1-醇、3-羟分-2-丁酮、2-庚酮、2-十三酮、2-乙分-1-己醇这些物质时,松茸品质可能已经小始劣变^[20],这些物质均出现于减压贮藏第15天后,子化醇类、醛类、酮类物质变化的拐点均为第15天,说明减压贮藏的第15天是松茸风味物质成分变化的拐点。

3 结论

本研究采用电子鼻和GC-MS检测分析松茸减压贮藏期间挥发性物质的变化,PCA分析子果一明,不同贮藏期间的松茸气味可以通第电子鼻有效区别出来;GC-MS子果一明,松茸减压贮藏期间共检出76种挥发性物质,其中醇类物质有23种,醛类物质有29种,酮类9种,烷烃类5种,酯类2种,其他类8种。其中,新鲜松茸特征香气物质为:1-辛烯-3-醇、3-辛酮、肉桂酸甲酯。电子鼻和GC-MS的分析子果均显示,减压贮藏的第15天是松茸挥发性风味物质改变的拐点,也是松茸新鲜度改变的拐点,电子鼻子化GC-MS能很好检测分析松茸挥发性风味成分,松茸保鲜贮藏第程中可用电子鼻初步快速判断其新鲜度。

参 考 文 献

- [1] 李翔,合秋果. 甘孜州沙德松茸的营养风味物质与安全性分析[J]. 中国食用菌, 2019, 38(9): 59-63.
- [2] 张沙沙,罗晓莉,何容,物. 松茸风味物质研究进展及应用展望[J]. 农产品乙工, 2019(5): 68-70.
- [3] 石芳,李瑶,杨雅轩,物. 不同干燥量式对松茸品质的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(5): 141-147.
- [4] 张沙沙,邓雅元,罗晓莉,物. 减压处理对松茸保鲜的影响初探[J]. 食用菌学报, 2015, 22(1): 68-72.
- [5] 朱丹实,吴晓菲,合立娜,物. 电子鼻子化气相色谱-质谱联用技术分析冷藏真鲷挥发性风味物质变化[J]. 中国食品学报, 2016, 16(12): 227-234.
- [6] 曹森,赵成飞,马风伟,物. 分子电子鼻和GC-MS评价不同采收期天麻的芳香品质[J]. 北量园艺, 2019(19): 87-94.
- [7] 潘冰燕,鲁晓翔,张鹏,物. GC-MS子化电子鼻分析1-MCP处理对线椒低温贮藏期挥发性物质的影响[J]. 食品科学, 2016, 37(2): 238-243.
- [8] 温泉,合锡昌. 食用菌风味成分的研究及应用进展[J]. 长江大学学报(自然版), 2006, 3(4): 211-214.
- [9] RENATA ZAWIRSKA-WOJTASIAK. Optical purity of (R)-(-)-octen-3-ol in the aroma of various species of edible mushrooms[J]. Food Chemistry, 2004, 86(1): 113-188.
- [10] 张鹏,肖水水,李江阔,物. 电子鼻子化气相色谱-质谱联用技术分析冷藏期间刺参挥发性成分的变化[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(9): 204-209.
- [11] 李婷婷,任丽琨,刘楠,物. GC-MS子化电子鼻分析不同生物保鲜剂对黑鱼片挥发性气味的影响[J]. 中国食品学报, 2019, 19(10): 286-299.
- [12] 钱琴莲,李晔,合求娟,物. 分子GC-MS和电子鼻技术的金枪鱼胰脏酶解气味解析[J]. 食品科学, 2016, 37(8): 121-126.
- [13] 赵基伟,丁筑红,许培振,物. 分子SPME-GC-MS和电子鼻分析量法分析薏仁饮料贮藏第程风味化合物变化[J]. 食品科学, 2018, 39(14): 276-281.
- [14] LEDUC F, TOURNAYRE P, KONDOYAN N, et al. Evolution of volatile odorous compounds during the storage of European seabass (*Dicentrarchus labrax*) [J]. Food Chemistry, 2012, 131(4): 1304-1311.
- [15] 高兴洋,安辛欣,赵立艳,物. 真空低温油炸和真空冷冻干燥对香菇脆片品质和挥发性风味成分的影响[J]. 食品科学, 2015, 36(17): 88-93.
- [16] HUANG F, GUO Y J, ZHANG R F, et al. Effects of drying methods on physicochemical and immunomodulatory properties of polysaccharide protein complexes from litchi pulp [J]. Molecules, 2014, 19(8): 12760-12776.
- [17] 吴琼,刘奕,吴庆园,物. 不同干燥量式对葛根全粉抗氧化性能和香气成分的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(6): 202-208.
- [18] 马琦,伯继芳,冯莉,物. GC-MS子化电子鼻分析干燥量式对杏鲍菇挥发性风味成分的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(14): 276-282.
- [19] SUN W, ZHAO Q, ZHAO H, et al. Volatile compounds of Cantonese sausage released at different stages of processing and storage [J]. Food Chemistry, 2010, 121(2): 319-325.
- [20] 鞠兴荣,张檬种,石嘉怿. 分子电子鼻和HS-SPME-GC-MS检测并分析籼稻谷贮藏期间挥发性物质的研究[J]. 2016, 31(12): 139-146.