

# GC-MS结合电子鼻分析干燥方式对杏鲍菇挥发性风味成分的影响

马琦, 伯继芳, 冯莉, 佴逸凡, 王小晶, 李梅\*, 徐怀德\*  
(西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西 杨凌 712100)

**摘要:** 为明确干燥方式对杏鲍菇挥发性风味成分的影响, 利用电子鼻和顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术对冷冻干燥 (freeze drying, FD)、热风干燥 (hot air drying, HAD)、中短波红外干燥 (short-and medium-wave infrared drying, ID) 和微波真空干燥 (microwave vacuum drying, MVD) 制得的杏鲍菇干燥样品进行挥发性成分分析, 并进一步对这4种干样的挥发性成分进行主成分分析。结果表明: 电子鼻对挥发性成分从整体上进行分析, 发现线性判别分析能够很好地区分不同干燥方式的杏鲍菇样品。利用HS-SPME-GC-MS从鲜样 (fresh sample, FS) 及4种干样中鉴定出99种挥发性物质, 包括醇类、醛类、酮类、酯类、烷烃类和其他类化合物共6类成分, 其中醇类物质 (19种) 为FS、FD、HAD和ID样品中的主要挥发性物质, 醛类物质 (18种) 为MVD样品中的主要挥发性成分, 不同干燥方式制得的杏鲍菇主要挥发性成分差异显著。对不同干燥方式制得的杏鲍菇样品挥发性物质进行主成分分析, 建立其品质评价模型, 得出干样的综合得分顺序依次为ID、FD、HAD及MVD, 为杏鲍菇的干燥加工提供了理论依据。

**关键词:** 杏鲍菇; 挥发性成分; 电子鼻; 气相色谱-质谱法; 主成分分析

## Effect of Drying Method on Volatile Components of *Pleurotus eryngii* Analyzed by Combined Use of GC-MS and Electronic Nose

MA Qi, BO Jifang, FENG Li, NAI Yifang, WANG Xiaojing, LI Mei\*, XU Huaide\*  
(College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

**Abstract:** In order to clarify the effect of drying method on the volatile flavor components of *Pleurotus eryngii*, four dried mushroom samples were obtained by freeze-drying (FD), hot air drying (HAD), short- and medium-wave infrared drying (ID) and microwave vacuum drying (MVD), respectively, and their volatile components were determined by electronic nose and headspace solid phase micro extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). The data obtained analyzed by principal component analysis (PCA). Results showed that the electronic nose could distinguish the four dried samples using linear discriminant analysis. Moreover, a total of 99 volatile components were identified from fresh samples (FS) and four dried samples by HS-SPME-GC-MS, including alcohols, aldehydes, ketones, esters, alkanes and other compounds. In detail, alcohols (19) were the main volatile components in FS, FD, HAD and ID samples. Aldehydes (18) were the main volatile components in MVD samples. The main volatile components of dried *P. eryngii* were significantly different depending on drying methods. The PCA generated a quality evaluation model for dried *P. eryngii*, and the comprehensive scores of ID, FD, HAD and MVD decreased in that order. This study could provide a technical basis for the dry processing of *P. eryngii*.

**Keywords:** *Pleurotus eryngii*; volatile components; electronic nose; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); principal component analysis

收稿日期: 2018-09-04

基金项目: 杨凌示范区产学研用协同创新重大项目 (2016CXY-14)

第一作者简介: 马琦 (1993—) (ORCID: 0000-0002-7676-2226), 女, 硕士研究生, 研究方向为果蔬加工与贮藏。

E-mail: 1309771357@qq.com

\*通信作者简介: 李梅 (1987—) (ORCID: 0000-0002-6769-4663), 女, 讲师, 博士, 研究方向为食品营养与功能。

E-mail: plum.p@163.com

徐怀德 (1964—) (ORCID: 0000-0002-1766-1265), 男, 教授, 学士, 研究方向为饮料加工、果品蔬菜贮藏与加工、天然产物提取。E-mail: xuhuaide@aliyun.com

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180904-046

中图分类号: TS255.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2019)14-0276-07

引文格式:

马琦, 伯继芳, 冯莉, 等. GC-MS结合电子鼻分析干燥方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. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180904-046. <http://www.spkx.net.cn>

MA Qi, BO Jifang, FENG Li, et al. Effect of drying method on volatile components of *Pleurotus eryngii* analyzed by combined use of GC-MS and electronic nose[J]. Food Science, 2019, 40(14): 276-282. (in Chinese with English abstract)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180904-046. <http://www.spkx.net.cn>

杏鲍菇 (*Pleurotus eryngii*) 又名刺芹侧耳, 因其具有杏仁香味和鲍鱼的口感而得名, 隶属担子菌门、伞菌目、侧耳科、侧耳属<sup>[1]</sup>。杏鲍菇营养丰富, 富含蛋白质、碳水化合物、维生素和多种矿物质, 且具有抗菌、抗癌、抗氧化、降血脂、降血糖和免疫调节等多种生理功能, 是集食用、药用于一体的珍稀食用菌<sup>[2-5]</sup>。由于杏鲍菇采收后呼吸作用旺盛, 且极易受到微生物侵害, 腐烂变质, 严重影响鲜菇品质<sup>[6]</sup>。因此可以通过干燥保存杏鲍菇并进行深加工提高附加值。但在干燥过程中, 挥发性风味物质易发生变化影响品质<sup>[7]</sup>。张艳荣等<sup>[8]</sup>研究表明真空冷冻干燥能较好保持姬松茸原有风味; Tian Yuting等<sup>[9]</sup>发现真空微波干燥有利于保存香菇品质和风味; 王洪彩等<sup>[10]</sup>研究发现中短波红外干燥的香菇感官品质和化学品质均优于热风干燥后的香菇。电子鼻可以快速准确地检测出不同的香气类型, 通常对一些产品的整体信息提供综合评估<sup>[11]</sup>, 气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 主要用于挥发性物质的定性和半定量<sup>[12]</sup>, 国内外采用GC-MS联用技术研究挥发性成分的应用已十分广泛。Zhou Jinjie等<sup>[13]</sup>利用GC-MS结合电子鼻对8种商品蘑菇进行了鉴别; Pei Fei等<sup>[14]</sup>采用GC-MS结合电子鼻研究了2种干燥方式对双孢蘑菇挥发性风味物质的影响。唐秋实等<sup>[15]</sup>利用GC-MS研究了干燥工艺对杏鲍菇风味物质的影响。

以GC-MS结合电子鼻对不同干燥方式的杏鲍菇挥发性物质进行定性及定量, 并对其进行主成分分析 (principal component analysis, PCA) 的相关报道较少。为此, 本研究拟采用冷冻干燥 (freeze drying, FD)、热风干燥 (hot air drying, HAD)、中短波红外干燥 (short- and medium-wave infrared drying, ID) 和微波真空干燥 (microwave vacuum drying, MVD) 4种方式对杏鲍菇进行干燥处理, 结合电子鼻、GC-MS技术对4种干燥方式处理的杏鲍菇样品挥发性成分进行分析, 并采用PCA建立干燥杏鲍菇挥发性风味物质的评价模型, 为杏鲍菇的干燥加工提供理论依据。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料与试剂

杏鲍菇, 购于杨凌天合生物有限公司, 购置后当天处理, 装入密封袋置于干燥器中保存。

正癸醇 (色谱纯) 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司。

### 1.2 仪器与设备

PEN3电子鼻 德国Airsense公司; LGJ-12A中短波红外干燥机 圣泰科红外科技有限公司; FD5-2.5真空冷冻干燥机 美国西盟 (SIM) 公司; HW2微波真空冷冻干燥机 广州华园微波设备科技有限公司; WGL-230B电热鼓风干燥箱 天津市泰斯特仪器有限公司; GCMS-QP2010 GC-MS联用仪 日本岛津公司; 50/30  $\mu\text{m}$  二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷 (divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS) 萃取头 美国Supelco公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 杏鲍菇干燥方式

4种干燥方式制得的杏鲍菇样品水分含量均控制在10%以下, 符合NY/T 749—2012《绿色食品 食用菌》<sup>[16]</sup>。具体干燥操作如下: FD: 将新鲜杏鲍菇切条后放在-80  $^{\circ}\text{C}$  冰箱预冻存24 h, 打开冷冻机, 将物料装盘放入, 设置参数为: 冷阱温度-50  $^{\circ}\text{C}$ , 真空度10 Pa以下; HAD: 设置电热恒温鼓风箱温度55  $^{\circ}\text{C}$ , 将新鲜杏鲍菇切条后铺在隔板上干燥; ID: 将杏鲍菇切条置于干燥隔板上, 设置中短波红外干燥设备温度55  $^{\circ}\text{C}$ 、功率1 125 W、风机风速3 m/s; MVD: 将处理好的杏鲍菇均匀铺在干燥箱隔板上, 开启真空泵至真空度达到0.08 MPa, 开启微波, 设置功率10 kW。

#### 1.3.2 电子鼻传感器检测

PEN3便携式电子鼻由金属氧化物气体传感器阵列、气体采样装置和信号处理单元组成, 传感器具有10个金属氧化物半导体型化学传感元件, 每种传感元件对应的敏感物质类型不同。准确称取捣碎的新鲜杏鲍菇8.16 g,

各粉末样品1.0 g, 分别置于40 mL顶空瓶中加盖密封, 室温(25 ℃)静置60 min, 通过顶空进样的方式检测。采样完成后, 经活性炭过滤后的洁净空气被泵入电子鼻, 对传感器进行清洗并使其恢复到初始状态。每个样品做5个平行。

程序设置: 样品准备时间5 s, 测试时间60 s, 传感器清洗时间240 s, 进样流量400 mL/min。传感信号在40 s后基本稳定, 选定信号采集时间为50~53 s。

### 1.3.3 挥发性成分测定

准确称取1.67 g鲜样, 0.20 g各粉末样品, 分别置于15 mL顶空瓶中, 用具有聚四氟乙烯隔垫的盖子密封。顶空瓶于45 ℃条件下平衡20 min, 然后将已活化好的萃取头(DVB/CAR/PDMS 50/30 μm)推入顶空瓶进行50 min的富集, 解吸5 min。

GC条件: DB-1MS毛细管柱(60 m×250 μm, 0.25 μm); 升温程序: 进样口温度250 ℃, 40 ℃保持3 min, 以4 ℃/min升至120 ℃, 以6 ℃/min升至240 ℃, 保持12 min。载气(He), 柱流量1.0 mL/min, 不分流模式。

MS条件: 电子电离源; 电子能量70 eV; 离子源温度230 ℃; 接口温度230 ℃; 质量扫描范围 $m/z$  35~500。

挥发性成分定性方法: 根据得到的挥发性成分总离子流图, 利用NIST和Wiley标准谱库进行检索比对各色谱峰的质谱信息, 选择相似度达80%以上的成分结构信息, 以标准物质保留时间和保留指数, 并结合标准质谱图和参考文献资料进行核对确认。

挥发性成分定量方法: 参照周鑫等<sup>[17]</sup>的方法采用内标法定量, 以正癸醇作内标物, 按下式计算挥发性物质含量。

$$\text{挥发性物质含量}(\mu\text{g/g}) = \frac{\text{峰面积} \times \text{内标质量浓度} \times \text{体积}}{\text{内标峰面积} \times \text{样品量}}$$

### 1.4 数据处理与分析

电子鼻数据分析: 运用Winmuster软件对数据进行PCA和线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)。

采用SPSS 20.0对4种不同干燥方式得到的杏鲍菇挥发性成分含量进行PCA, 将数据标准化后确定特征根、特征向量, 根据各主成分值和主成分贡献率得出干燥杏鲍菇挥发性成分的评价模型, 由该模型计算出每种处理样品的综合得分。

## 2 结果与分析

### 2.1 电子鼻测定结果

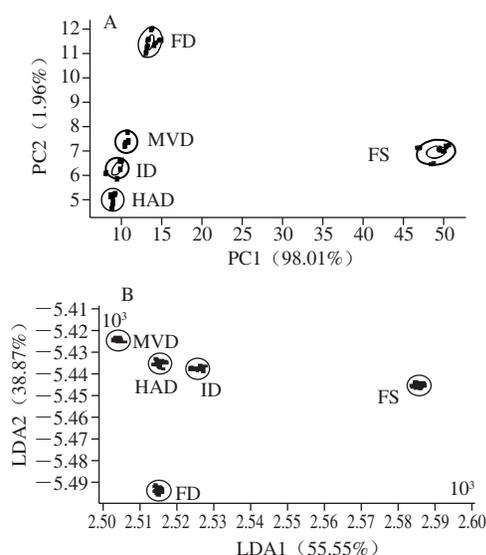


图1 不同干燥方式下杏鲍菇样品的PCA (A) 和LDA (B) 图  
Fig.1 PCA (A) and LDA (B) plots of dried *P. eryngii* samples obtained by different drying methods

PCA是将电子鼻数据进行降维处理, 提取主要特征进行线性分析, 将主要信息保留在几个不相关的主成分中<sup>[18]</sup>。PCA中累计贡献率越大, 则主成分可以更好地反映各个指标的信息<sup>[19]</sup>。由图1A可知, FS及各干样的PC1和PC2的贡献率分别为98.01%和1.96%, 累计贡献率为99.97%, 表明2个主成分能够反映原始数据的信息。FS在PC1上与其他样品距离较大, 说明干燥改变了样品的挥发性物质。FD与其他样品距离较远, 表明其在挥发性成分上与其他样品有一定差异, 而ID、HAD和MVD的样品在PC1上未能完全分开, 说明这几种干燥方式制得的样品挥发性成分整体差异相对较小, 挥发性物质有一定的共性, PCA不能对其进行良好区分。因此, 需要运用LDA方法进一步分析。

LDA是利用所有传感器的信号研究样品所属类别的一种统计方法<sup>[20]</sup>。由图1B可知, LDA1和LDA2的贡献率分别为55.55%和38.87%, 累计贡献率达到94.42%, 不同样品在LDA图中的分布呈现明显的变化趋势, 可以达到区分FS及各干样的目的。在LDA1上FS与几种干样距离较远, 说明在干燥过程中挥发性物质丰度逐渐减小。而HAD与FD样品在LDA1上距离较近, 但在LDA2上则可完全分开。总体上来看, FS及各干样均能被较好地地区分, 且有一定变化趋势。

通过电子鼻对FS和各干样的挥发性成分进行分析, 发现PCA和LDA均能很好地区分FS和干样。但利用PCA不能很好地区分各干样之间的挥发性成分, LDA则能进行明显区分, 说明LDA是辨别不同干燥方式处理后杏鲍菇挥发性成分差异的有效分析方法。

2.2 挥发性成分种类及含量

**表 1 不同干燥方式的杏鲍菇样品挥发性成分化学组成与含量**  
**Table 1 Kinds and contents of volatile components identified from dried *P. eryngii* obtained by different drying methods**

类别	序号	保留时间/min	名称	保留指数	含量/( $\mu\text{g/g}$ )				
					FS	FD	HAD	ID	MVD
醇类	1	4.659	乙醇	—	8.39	0.51	0.50	0.23	—
	2	5.189	叔丁醇	—	—	—	—	—	0.18
	3	9.431	1-戊醇	697	2.56	0.56	1.18	0.82	0.72
	4	9.485	异戊醇	702	—	0.49	0.34	0.37	—
	5	9.564	2-甲基丁醇	704	2.45	0.19	0.18	—	—
	6	14.785	正己醇	859	1.35	0.77	6.62	1.72	—
	7	18.349	2-环丙基-2-硝基-1-苯基-乙醇	—	—	1.93	—	—	—
	8	19.991	1-辛烯-3-醇	996	210.16	50.60	41.67	53.38	2.09
	9	20.623	3-辛醇	1007	5.64	—	—	—	—
	10	21.292	3,5,5-三甲基-1-己醇	1010	—	—	—	—	0.19
	11	22.027	2-乙基己醇	995	3.48	—	—	—	—
	12	23.614	环辛醇	1147	13.32	—	—	—	—
	13	23.761	正辛醇	1059	7.10	1.91	1.86	1.56	0.20
	14	25.159	4,7,7-三甲基双环[4.1.0]庚烷-2-醇	1125	—	0.86	—	—	—
	15	26.427	2-乙基-1-癸醇	1393	—	0.73	—	—	—
	16	27.769	1-壬醇	1104	—	—	0.34	—	—
	17	28.958	三叔丁基甲醇	1152	—	—	—	—	0.36
	18	30.058	4,4-二甲基-环己-2-烯-1-醇	1024	—	1.17	—	—	0.39
	19	31.561	(E)-1-(1-己烯基)环己醇	1436	—	0.39	0.75	0.51	—
醛类	1	5.466	异丁醛	—	—	—	—	—	0.26
	2	6.653	2,3-二甲基戊醛	777	—	—	—	—	0.41
	3	7.000	异戊醛	643	1.33	0.78	1.82	2.33	3.52
	4	7.241	2-甲基丁醛	647	0.45	0.19	0.43	0.51	1.52
	5	8.062	戊醛	707	—	0.59	0.92	0.95	1.08
	6	9.767	2-甲基戊醛	742	—	0.72	1.25	—	0.75
	7	11.548	正己醛	800	1.58	12.86	—	23.55	8.66
	8	14.952	2-甲基-2-己烯醛	851	—	0.35	—	0.24	0.37
	9	16.044	庚醛	905	—	0.24	0.51	0.51	0.19
	10	18.223	苯甲醛	975	3.15	—	10.48	8.54	7.49
	11	18.634	2-乙基己醛	947	—	0.44	0.20	0.50	—
	12	20.948	2-乙基-2-己烯醛	990	—	13.85	—	9.06	2.13
	13	21.849	苯乙醛	1049	0.58	0.22	0.34	0.32	0.32
	14	22.854	反-2-辛烯醛	1052	3.40	1.19	1.04	1.62	0.18
	15	25.070	壬醛	1105	—	—	0.44	1.17	—
	16	27.103	可醛	1165	—	0.31	—	0.18	0.17
	17	28.763	癸醛	1206	1.53	—	—	0.43	0.13
	18	34.195	2-丁基-2-辛烯醛	1388	—	0.88	2.14	1.38	0.18
酮类	1	4.878	丙酮	—	—	—	—	0.24	1.85
	2	5.810	3-甲基-2-丁酮	617	—	—	—	0.25	—
	3	15.571	2-庚酮	853	—	—	0.40	0.35	0.25
	4	19.130	7-氧杂二环[2.2.1]庚-5-烯-2-酮	884	—	0.43	—	0.46	—
	5	19.434	1-辛烯-3-酮	943	1.77	0.65	0.42	0.45	—
	6	19.759	2,3-辛二酮	1088	—	—	0.94	—	0.55
	7	19.764	2,5-辛二酮	1089	—	0.95	—	1.27	—
	8	20.212	仲辛酮	953	—	3.63	3.55	2.10	0.18
	9	20.903	4-乙基环己酮	1052	—	—	2.47	—	—
	10	22.140	3-辛烯-2-酮	962	—	—	2.24	1.65	0.71
	11	22.740	4,6-二甲基-2-庚酮	924	—	—	0.22	0.20	—
	12	22.977	苯乙酮	1079	0.89	—	—	—	—
	13	23.642	4,6-二甲基-5-庚烯-2-酮	973	—	2.18	1.68	2.04	0.68
	14	24.562	2-壬酮	1052	—	—	0.27	0.22	—

续表1

类别	序号	保留时间/min	名称	保留指数	含量/( $\mu\text{g/g}$ )				
					FS	FD	HAD	ID	MVD
酯类	15	31.610	甲基壬基甲酯	1251	0.57	0.79	1.59	1.33	0.71
	1	5.169	乙酸甲酯	—	0.21	0.33	—	0.23	—
	2	6.336	亚硝酸仲丁酯	—	—	—	0.58	0.55	0.63
	3	9.035	丁酸甲酯	686	—	0.52	0.60	0.50	0.62
	4	14.854	甲酸己酯	981	—	—	—	—	0.24
	5	16.772	N-羟基苯甲酰胺甲酯	1301	4.68	—	—	—	—
	6	17.195	己酸甲酯	884	1.04	2.31	—	—	0.29
	7	19.123	1-甲基-2-氧代-3-环己烯-1-甲酸甲酯	1217	—	—	0.76	2.17	0.75
	8	21.097	新戊酸丙酯	899	—	—	—	—	0.15
	9	25.871	辛酸甲酯	1083	1.84	0.99	0.72	0.83	—
	10	27.488	苯乙酸甲酯	1160	—	—	0.25	0.25	—
	11	27.773	氯甲酸正壬基酯	1359	—	—	—	0.26	—
	12	29.360	碳酸, 壬基乙烯基酯	—	—	—	—	—	0.38
	13	32.561	癸酸甲酯	1282	1.86	—	—	—	—
14	37.760	月桂酸甲酯	1481	1.54	—	—	—	—	
烷烃类	1	4.837	1,2-二甲基二氮烯	—	0.29	0.23	—	—	—
	2	5.823	2-甲基戊烷	—	—	—	—	—	0.14
	3	6.576	正戊烷	—	1.87	—	0.29	—	—
	4	9.767	2-甲基-2-(1-甲基乙基)-环氧乙烷	645	—	—	—	1.13	—
	5	12.009	1-辛烯	807	0.58	0.46	—	0.73	—
	6	13.272	1,3-辛二烯	815	0.32	—	—	—	—
	7	16.479	顺-1,2-二甲基环己烷	842	—	1.10	—	—	—
	8	21.377	2,2,4,6,6-五甲基庚烷	981	—	0.49	—	—	—
	9	21.425	3,5-二甲基辛烷	887	1.61	—	—	—	—
	10	21.517	十一烷	1115	—	1.40	1.21	0.42	0.44
	11	21.850	3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯	868	—	0.38	0.48	0.53	—
12	22.134	(Z)-6-甲基-2-十一碳烯	1158	—	1.90	—	—	—	
13	22.438	D-柠檬烯	1024	0.67	0.53	—	0.45	0.20	
14	22.757	3-乙基-2-甲基己烷	924	—	0.30	—	—	—	
15	27.783	1-十二烯	1204	—	0.42	—	—	—	
16	28.400	3-甲基十一烷	1150	—	0.30	—	—	—	
17	29.384	十二烷	1214	—	0.47	0.49	0.22	—	
18	32.509	正十六烷	1613	—	—	0.24	0.34	—	
19	35.255	十四烷	1413	—	—	0.24	—	—	
20	37.596	正十七烷	1711	1.12	—	—	—	—	
21	37.736	正十五烷	1512	—	0.23	0.30	0.26	0.20	
其他	1	4.185	氨基甲酸铵	—	1.22	0.41	0.46	0.46	0.23
	2	6.575	乙酸	—	—	0.25	—	—	—
	3	6.830	2,3-二氢呋喃	—	—	0.30	—	—	—
	4	7.622	2-甲基四氢呋喃	657	—	—	—	—	0.23
	5	10.750	甲苯	964	—	—	0.19	—	—
	6	14.580	间二甲苯	905	0.26	—	—	—	—
	7	14.959	邻二甲苯	907	0.79	—	—	—	—
	8	15.054	对二甲苯	907	—	—	0.40	0.26	—
	9	20.624	2-正戊基呋喃	1041	—	2.58	2.44	3.10	1.50
	10	20.986	3,5-二羟基甲苯	1235	—	—	—	—	0.46
	11	28.443	2,2,4,4-四甲基四氢呋喃	858	—	—	—	—	0.41
	12	31.922	2-甲基萘	1305	—	—	—	—	0.53

杏鲍菇中富含蛋白质、多糖类, 这些物质在干燥过程中容易发生复杂的化学反应<sup>[21-22]</sup>。据文献报道, 挥发性成分的生成有多条途径: 不饱和脂肪酸的化学或酶促氧化, 以及与蛋白质、肽和游离氨基酸的相互作用, 长链化合物的降解, 美拉德反应等<sup>[23-24]</sup>。由表1和

表2可知, FS和4种干样的挥发性成分有明显差异。采用GC-MS共检测出99种挥发性物质, 可分为6大类: 醇(19种)、醛(18种)、酮(15种)、酯(14种)、烷烃(21种)、其他(12种), 在FS、FD、HAD、ID、MVD中分别检测到35、52、46、52种和47种化合物。FS中总挥发性成分含量最高(289.60 μg/g), 其次是ID(133.14 μg/g)、FD(117.21 μg/g)、HAD(96.45 μg/g)及MVD(43.84 μg/g)。在干燥过程中, 杏鲍菇中的挥发性物质虽有一定损失, 但有新的挥发性成分生成。

醇类物质在杏鲍菇挥发性物质中含量最高, 其前体物质主要是多不饱和脂肪酸<sup>[25]</sup>。在FS中醇类物质含量可达254.46 μg/g, 其中1-辛烯-3-醇是主要挥发性物质(210.16 μg/g), 其次是环辛醇、正辛醇、1-戊醇(表1)。1-辛烯-3-醇被称为蘑菇醇, 有标志性的蘑菇气味, 是一种脂肪族不饱和醇<sup>[26]</sup>。正辛醇也具有典型的蘑菇风味<sup>[27]</sup>。1-戊醇呈现出杂醇油的气味, 对风味有不利影响<sup>[28]</sup>。这几种干燥方式均会导致八碳化合物的严重损失, 最终使得干样中醇和酮的比例显著降低, 可能是由干燥过程中热分解引起的。这与前人研究的变化趋势一致<sup>[29-30]</sup>。

醛类物质在食用菌中含量比较丰富, 其气味阈值较低, 对总体挥发性成分的贡献较大, C<sub>5</sub>~C<sub>9</sub>的醛类来自脂肪氧化和降解<sup>[31]</sup>, 具有脂香气味。许多Strecker醛本身及其反应产物对于食品香料也是非常重要的<sup>[32]</sup>。杏鲍菇经干燥后醛类化合物在含量和种类上均有所上升, ID样品中正己醛含量最高, 达到23.55 μg/g, 在HAD样品中的含量为12.86 μg/g, 正己醛可以赋予食品清香的味道<sup>[33]</sup>。苯甲醛除在FD样品中未检测出外, 在其他几种样品中均有检出, 具有特殊杏仁香味, 可以赋予产物脂香味<sup>[34]</sup>。反-2-辛烯醛和2-甲基丁醛是所有样品共有的醛类物质, 分别呈现出黄瓜样香气和独特的可可香气<sup>[28]</sup>。

短链酮类具有脂香和焦香香气, 长链酮类则呈现出花香气息<sup>[8]</sup>。随着干燥的进行, 酮类物质的含量较FS均有所上升。FS的酮类香气物质含量仅为3.23 μg/g, 而FD、HAD、ID和MVD样品的酮类香气物质含量分别为8.61、13.79、10.57、4.93 μg/g。酮类物质含量的增多可能是由不饱和脂肪酸的降解引起的<sup>[25]</sup>。1-辛烯-3-酮在MVD样品中未检出, 甲基壬基甲酮是FS及干样中共有的酮类, 此外, 干燥过程生成了较多的仲辛酮。

据文献报道酯类物质会赋予食品甜香气味和轻微油脂气味<sup>[35]</sup>。酯类物质在FS中含量最多, 每种干燥方式都使得酯类物质含量下降了一半以上, 其中HAD破坏程度最大, 使得酯类含量从11.18 μg/g降至2.91 μg/g。丁酸甲酯是4种干样中共有的酯类, 其平均含量为0.56 μg/g, 辛

酸甲酯在MVD样品中未检出, 这可能是由于微波辐射作用导致了脂质的损失。FS中含量较高的癸酸甲酯、月桂酸甲酯在干样中均未检出, 可能是因为干燥及一些复杂的化学反应导致了酯在一定程度上的降解。

本实验从4种干燥杏鲍菇中共检测出21种烷烃类化合物。与FS(6.46 μg/g)相比, MVD样品(0.98 μg/g)的烷烃类化合物含量均有较大幅度的下降, FD样品芳香族化合物的含量均有所上升, 这与Pei Fei等<sup>[14]</sup>的研究结果一致。此外, 4种干样中均生成了新的烷烃类化合物。烃类物质因其阈值较高, 在整体上对杏鲍菇挥发性成分影响不大, 但一些烷烃类独特风味, 如在FS、IFD、ID及MVD中检测到的D-柠檬烯, 可赋予食品新鲜橙子香气及柠檬香气<sup>[36]</sup>。

综上, 干燥增加了杏鲍菇中挥发性物质的数量, 但导致了总挥发性成分及八碳化合物含量的显著下降, 并且不同的干燥方式制备的杏鲍菇样品中挥发性物质的种类和含量不同。

表2 不同干燥方式的杏鲍菇样品挥发性成分种类数与含量  
Table 2 Chemical classes and amounts of volatile compounds in dried *P. eryngii* samples obtained by different drying methods

挥发性成分	FS		FD		HAD		ID		MVD	
	种类数	含量/μg/g								
醇类	9	254.46	12	60.10	9	53.43	7	58.59	7	4.13
醛类	7	12.01	13	32.61	11	19.58	15	51.29	16	27.38
酮类	3	3.23	6	8.61	10	13.79	12	10.57	7	4.93
酯类	6	11.18	4	4.15	5	2.91	7	4.79	7	3.06
烷烃类	7	6.46	13	8.20	7	3.26	8	4.09	4	0.98
其他	3	2.27	4	3.54	4	3.48	3	3.81	6	3.37
总计	35	289.60	52	117.21	46	96.45	52	133.14	47	43.84

## 2.3 PCA

### 2.3.1 不同干燥方式的杏鲍菇样品挥发性成分PCA

表3 主成分的特征值及贡献率  
Table 3 Eigenvalues, contribution and cumulative contributions of principal components

主成分	特征值	贡献率/%	累计贡献率/%
PC1	3.639	60.651	60.651
PC2	1.550	25.838	86.489
PC3	0.811	13.511	100.000

由表3可知, 提取前3个主成分, 即可反映总体100%的原始变量信息。各主成分的载荷值代表该主成分对该类物质反映程度的大小<sup>[37]</sup>。由表3、4可知, PC1的贡献率达到60.651%, 其与醇、酯和醛类3类物质的载荷系数较大, 主要代表了这几个变量; PC2的贡献率为25.838%, 主要反映指标是酮类; PC3的贡献率为13.511%, 主要解释了烷烃类的变量信息。此外, 表4中PC1与醇类和酯类呈高度正相关; PC2与酮类呈正相关; PC3与烷烃类呈负相关。

表4 主成分的特征向量与载荷矩阵  
Table 4 Principal component eigenvectors and loading matrix

类别	PC1		PC2		PC3	
	特征向量	载荷	特征向量	载荷	特征向量	载荷
醇类	0.441	0.841	0.432	0.538	-0.065	-0.058
醛类	0.412	0.786	-0.480	-0.598	0.173	0.156
酮类	0.218	0.416	0.639	0.796	0.489	0.440
酯类	0.481	0.918	-0.308	-0.384	-0.115	-0.104
烷烃类	0.342	0.652	0.245	0.306	-0.770	-0.694
其他	0.490	0.935	-0.138	-0.172	0.346	0.311

2.3.2 挥发性成分品质评价模型的建立

根据3个主成分6类物质各自的特征向量，可以得到各个主成分的得分，用 $F_1$ 、 $F_2$ 和 $F_3$ 表示，进行挥发性成分品质的综合评价（表5），得到杏鲍菇干样挥发性成分的线性关系式分别为：

$$F_1=0.441X_1+0.412X_2+0.218X_3+0.481X_4+0.342X_5+0.490X_6$$

$$F_2=0.432X_1-0.480X_2+0.639X_3-0.308X_4+0.245X_5-0.138X_6$$

$$F_3=-0.065X_1+0.173X_2+0.489X_3-0.115X_4-0.770X_5+0.346X_6$$

将3个主成分的贡献率 $\beta_i$  ( $i=1,2,3$ ) 作为加权系数。利用综合函数 $F=\sum_{i=1}^k \beta_i F_i$ 建立杏鲍菇干样挥发性成分评价模型： $F=0.60651F_1+0.25838F_2+0.13511F_3$ ，得到的综合得分见表5。

表5 标准化后主成分综合得分  
Table 5 Synthetic scores of principal components after standardization

处理方式	得分				排序
	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F$	
FD	0.476 016	0.183 046	-0.693 89	0.242 255	2
HAD	-0.403 93	1.000 176	1.099 046	0.161 923	3
ID	0.862 327	-0.586 91	1.020 357	0.509 229	1
MVD	-1.221 63	-0.983 64	0.763 021	-0.891 99	4

由表5可知，PC1得分最高的是ID，其次是FD，PC2得分最高的为HAD，PC3得分最高的是HAD。由该模型可知，不同干燥方式的杏鲍菇样品挥发性强度综合得分由高到低依次为ID（0.51）、FD、HAD、MVD。因此，ID处理的杏鲍菇挥发性成分品质最好。

3 结论

电子鼻检测结果与GC-MS的结果互相印证，不同干燥条件下样品挥发性成分存在差异，LDA可以良好区分不同干燥方式，为杏鲍菇的加工方式提供了快速检测的依据。

利用GC-MS技术分析了干燥前后杏鲍菇挥发性物质组成及含量，共检测出99种挥发性物质，在FS、FD、

HAD、ID、MVD中分别检测到35、52、46、52种和47种化合物，包括醇类、醛类、酮类、酯类、烷烃类和其他类化合物共6类成分，FS的挥发性物质含量最高，达到289.60  $\mu\text{g/g}$ 。干燥使得杏鲍菇的醇类和酯类物质含量显著下降，醛酮类物质在种类和含量均上升，干燥过程中也生成了一些新的挥发性成分，不同干燥方式下的杏鲍菇挥发性成分具有显著差异。

通过PCA建立的挥发性成分品质综合评价模型，得出ID干燥的杏鲍菇挥发性成分品质最好，可以实现对杏鲍菇干燥方式的鉴别。本研究通过对干燥后杏鲍菇风味品质进行分析，判断出较为适宜的干燥方式，同时得到风味较好的杏鲍菇干品，为今后杏鲍菇的干燥研究提供一定的理论基础。

参考文献：

- [1] 胡汝晓. 我国杏鲍菇产业发展现状与建议[J]. 中国食用菌, 2016, 35(5): 1-5. DOI:10.13629/j.cnki.53-1054.2016.05.001.
- [2] YANG Z, XU J, FU Q, et al. Antitumor activity of a polysaccharide from *Pleurotus eryngii* on mice bearing renal cancer[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 95(2): 615-620. DOI:10.1016/j.carbpol.2013.03.024.
- [3] CARRASCO-GONZÁLEZ J A, SERNA-SALDÍVAR S O, GUTIÉRREZ-URIBE J A. Nutritional composition and nutraceutical properties of the *Pleurotus* fruiting bodies: potential use as food ingredient[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2017, 58: 69-81. DOI:10.1016/j.jfca.2017.01.016.
- [4] TAOFIQ O, GONZÁLEZ-PARAMÁS A M, MARTINS A, et al. Mushrooms extracts and compounds in cosmetics, cosmeceuticals and nutricosmetics: a review[J]. Industrial Crops & Products, 2016, 90: 38-48. DOI:10.1016/j.indcrop.2016.06.012.
- [5] 杨武海. 杏鲍菇干制技术研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2010. DOI:10.7666/d.y1815674.
- [6] 邢亚阁, 蒋丽, 曹东, 等. 不同干燥方式对杏鲍菇营养成分的影响[J]. 食品工业, 2015(4): 1-3.
- [7] 涂宝军, 陈尚龙, 马庆昱, 等. 3种干燥方式对香菇挥发性成分的影响[J]. 食品科学, 2014, 35(19): 106-110. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201419022.
- [8] 张艳荣, 吕呈蔚, 刘通, 等. 不同干燥方式对姬松茸挥发性风味成分分析[J]. 食品科学, 2016, 37(10): 116-121. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201610020.
- [9] TIAN Y T, ZHAO Y, HUANG J, et al. Effects of different drying methods on the product quality and volatile compounds of whole shiitake mushrooms[J]. Food Chemistry, 2016, 197(Pt A): 714-722. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.11.029.
- [10] 王洪彩, 张懋, 王兆进. 香菇中短波红外干燥的试验[J]. 食品与生物技术学报, 2013, 32(7): 698-705. DOI:10.3969/j.j.issn.1673-1689.2013.07.005.
- [11] NOGUEROLPATO R, GONZÁLEZÁLVAREZ M, GONZÁLEZBARREIRO C, et al. Evolution of the aromatic profile in Garnacha Tintorera grapes during raisining and comparison with that of the naturally sweet wine obtained[J]. Food Chemistry, 2013, 139(1/2/3/4): 1052-1061. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.12.048.
- [12] CUI S Q, WANG J, YANG L C, et al. Qualitative and quantitative analysis on aroma characteristics of ginseng at different ages using E-nose and GC-MS combined with chemometrics[J]. Journal

- of Pharmaceutical & Biomedical Analysis, 2015, 102: 64-77. DOI:10.1016/j.jpba.2014.08.030.
- [13] ZHOU J J, FENG T, YE R. Differentiation of eight commercial mushrooms by electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Sensors, 2015: 1-14. DOI:10.1155/2015/374013.
- [14] PEI F, YANG W, MA N, et al. Effect of the two drying approaches on the volatile profiles of button mushroom (*Agaricus bisporus*) by headspace GC-MS and electronic nose[J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 72: 343-350. DOI:10.1016/j.lwt.2016.05.004.
- [15] 唐秋实, 刘学铭, 池建伟, 等. 不同干燥工艺对杏鲍菇品质和挥发性风味成分的影响[J]. 食品科学, 2016, 37(4): 25-30. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201604005.
- [16] 农业部. 绿色食品 食用菌: NY/T 749—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012: 2-3.
- [17] 周鑫, 董玲, 纪淑娟. 间歇升温诱导南果梨冷藏转常温酯类香气的变化和相关基因表达[J]. 食品科学, 2015, 36(14): 206-211. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201512040.
- [18] GU X, SUN Y, TU K, et al. Predicting the growth situation of *Pseudomonas aeruginosa* on agar plates and meat stuffs using gas sensors[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 38721. DOI:10.1038/srep38721.
- [19] 潘晓倩, 成晓瑜, 张顺亮, 等. 不同发酵剂对北方风干香肠色泽和风味品质的改良作用[J]. 食品科学, 2015, 36(14): 81-86. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201514016.
- [20] 贡慧, 史智佳, 杨震, 等. 电子鼻快速检测不同煮制时间的酱牛肉风味[J]. 肉类研究, 2014, 28(11): 34-37.
- [21] RODRIGUES D M F, FREITAS A C, ROCHA-SANTOS T A P, et al. Chemical composition and nutritive value of *Pleurotus citrinopileatus* var. *cornucopiae*, *P. eryngii*, *P. salmoneo* stramineus, *Pholiota nameko* and *Hericiium erinaceus*[J]. Journal of Food Science and Technology, 2015, 52(11): 6927-6939. DOI:10.1007/s13197-015-1826-z.
- [22] 王文亮, 孙卿, 曹世宁, 等. 香菇风味物质形成机理研究进展[J]. 山东农业科学, 2015(6): 145-147. DOI:10.14083/j.issn.1001-4942.2015.06.034.
- [23] DENG Y, LUO Y, WANG Y, et al. Effect of different drying methods on the myosin structure, amino acid composition, protein digestibility and volatile profile of squid fillets[J]. Food Chemistry, 2015, 171: 168-176. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.09.002.
- [24] SIEGMUND B. 7-Biogenesis of aroma compounds: flavour formation in fruits and vegetables[J]. Flavour Development Analysis & Perception in Food & Beverages, 2015: 127-149. DOI:10.1016/B978-1-78242-103-0.00007-2.
- [25] MISHARINA T A, MUKHUTDINOVA S M, ZHARIKOVA G G, et al. Formation of flavor of dry champignons (*Agaricus bisporus*)[J]. Prikl Biokhim Mikrobiol, 2010, 46(1): 119-124. DOI:10.1134/S0003683810010199.
- [26] HIRAIDE M, MIYAZAKI Y, SHIBATA Y. The smell and odorous components of dried shiitake mushroom, *Lentinula edodes* I: relationship between sensory evaluations and amounts of odorous components[J]. The Japan Wood Research Society, 2004, 50(4): 358-364. DOI:10.1007/s10086-003-0568-0.
- [27] CHO I H, KIM S Y, CHOI H, et al. Characterization of aroma-active compounds in raw and cooked pine-mushrooms (*Tricholoma matsutake* Sing.)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(17): 6332-6335. DOI:10.1021/jf060824I.
- [28] 吴琼, 刘奕, 吴庆园, 等. 不同干燥方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. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201706032.
- [29] PEI F, SHI Y, GAO X, et al. Changes in non-volatile taste components of button mushroom (*Agaricus bisporus*) during different stages of freeze drying and freeze drying combined with microwave vacuum drying[J]. Food Chemistry, 2014, 165(3): 547-554. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.05.130.
- [30] YANG W, YU J, PEI F, et al. Effect of hot air drying on volatile compounds of *Flammulina velutipes* detected by HS-SPME-GC-MS and electronic nose[J]. Food Chemistry, 2016, 196(1): 860-866. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.09.097.
- [31] 王恺, 慕妮, 李亮, 等. 不同发酵剂对发酵香肠挥发性风味物质的影响[J]. 食品工业科技, 2013, 34(14): 177-181. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2013.14.059.
- [32] VAN BOEKEL M A. Formation of flavour compounds in the Maillard reaction[J]. Biotechnology Advances, 2006, 24(2): 230-233. DOI:10.1016/j.biotechadv.2005.11.004.
- [33] 李琴, 朱科学, 周惠明. 固相微萃取-气相色谱-质谱及气相色谱嗅闻技术分析双孢蘑菇汤的风味活性物质[J]. 食品科学, 2011, 32(16): 300-304.
- [34] 刘红. 热反应型风味基料的研制及与市售相关产品的风味比较[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2010. DOI:10.7666/d.Y1725032.
- [35] 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. DOI:10.1016/j.foodchem.2009.12.031.
- [36] 刘春菊, 李大婧, 刘春泉. 不同干燥方式对慈菇挥发性风味成分影响[J]. 食品工业科技, 2015, 36(21): 102-106. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2015.21.012.
- [37] 沈静, 杜若曦, 魏婷, 等. 干制方式对鲜食枣脆片香气品质的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(18): 131-137. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201718021.