

基于HS-SPME-GC-MS和HS-GC-IMS联用分析不同干燥方式对红托竹荪挥发性物质的影响

陈家齐, 李佳霖, 赵吉春, 李洪海, 明建

Effects of Different Drying Methods on the Volatile Substances of *Dictyophora rubrovolvata* Based on HS-SPME-GC-MS and HS-GC-IMS

CHEN Jiaqi, LI Jialin, ZHAO Jichun, LI Honghai, and MING Jian

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2024070074>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

HS-SPME-GC-MS结合电子鼻探究渗透脱水联合干燥方式对桃脆片挥发性风味物质的影响

HS-SPME-GC-MS Combined with Electronic Nose to Explore the Effects of Osmotic Dehydration Coupled with Drying Methods on the Volatile Compounds of Peach Chips

食品工业科技. 2022, 43(18): 241-251 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021110341>

基于GC-IMS和GC-MS技术结合化学计量法分析干燥方式对香椿挥发性成分的影响

Analysis of the Effect of Drying Methods on Volatile Components of *Toona sinensis* Based on GC-IMS and GC-MS Combined with Chemometrics

食品工业科技. 2024, 45(11): 222-234 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023070120>

基于气相色谱-离子迁移谱和电子鼻技术分析制坯方式对三华李果坯挥发性成分的影响

Effects of Billet-Making Methods on Volatile Flavor Components of Sanhua Plum Fruit Billets Based on Headspace-Gas Chromatography-Ion Mobility Spectroscopy and Electronic Nose

食品工业科技. 2023, 44(23): 253-261 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023010024>

基于电子鼻、HS-GC-IMS和HS-SPME-GC-MS分析五种水产原料的风味特征

Analysis of Flavor Characteristics of Five Aquatic Raw Materials Based on Electronic Nose, HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS

食品工业科技. 2021, 42(19): 106-117 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021030193>

基于HS-SPME-GC-MS和GC-IMS结合电子鼻分析真空冷却对酱牛肉风味的影响

Analysis of the Effect of Vacuum Cooling on the Flavor of Sauce Beef Based on HS-SPME-GC-MS and GC-IMS Combined with Electronic Nose

食品工业科技. 2022, 43(9): 341-348 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021080267>

基于HS-SPME-GC-MS与电子鼻分析芹菜贮藏期间挥发性物质的变化

Change of the Volatile Compounds from Celery Leaves during Storage Based on HS-SPME-GC-MS and E-nose

食品工业科技. 2024, 45(5): 212-222 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023040101>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

陈家齐, 李佳霖, 赵吉春, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 和 HS-GC-IMS 联用分析不同干燥方式对红托竹荪挥发性物质的影响 [J]. 食品工业科技, 2025, 46(12): 284–295. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024070074

CHEN Jiaqi, LI Jialin, ZHAO Jichun, et al. Effects of Different Drying Methods on the Volatile Substances of *Dictyophora rubrovolvata* Based on HS-SPME-GC-MS and HS-GC-IMS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(12): 284–295. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024070074

· 分析检测 ·

基于 HS-SPME-GC-MS 和 HS-GC-IMS 联用分析不同干燥方式对红托 竹荪挥发性物质的影响

陈家齐^{1,2}, 李佳霖^{1,2}, 赵吉春^{2,3}, 李洪海^{2,3}, 明建^{1,2,3,*}

(1. 西南大学宜宾研究院, 四川宜宾 644000;

2. 西南大学食品科学学院, 重庆 400715;

3. 西南大学果蔬物流保鲜与营养品质调控研究中心, 重庆 400715)

摘要: 为了探究不同干燥方式对红托竹荪挥发性物质 (VOCs) 的影响, 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用 (HS-SPME-GC-MS)、顶空-气相色谱-离子迁移色谱 (HS-GC-IMS) 联用对四种干燥方式, 包括: 热风干燥 (HAD)、气体射流干燥 (AID)、喷雾干燥 (SD)、冷冻干燥 (FD) 的红托竹荪 VOCs 进行测定, 采用正交偏最小二乘判别分析 (OPLS-DA) 探究 VOCs 的差异, 并结合感官评价分析不同干燥方法对样品的整体香气差异分析。结果表明: HS-SPME-GC-MS 检测出 87 种挥发性风味物质, 筛选得到 17 种差异风味物质, 被检出的挥发性组分中醛类、醇类和酮类等化合物为风味的形成做出主要贡献; HS-GC-IMS 鉴定出 97 种挥发性成分, 筛选得到 32 种差异风味物质, 发现 FD 能较好地保留红托竹荪 VOCs 的种类和含量; OPLS-DA 结果表明不同干燥方式竹荪的风味物质种类和含量存在显著差异; 感官评价结果表明 AID 处理使竹荪具有较强的青草香与坚果香, FD 干燥后具有明显蘑菇气味的 VOCs 得到较好地保存, SD 和 HAD 样品都具有较强的脂肪香和焦香。本研究从挥发性成分和香气特征的角度, 分析了不同干燥方式竹荪间的差异, 为红托竹荪干制方式的选择提供了参考借鉴。

关键词: 红托竹荪, 干燥方式, 气相色谱-质谱联用技术, 气相色谱-离子迁移色谱, 挥发性物质

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2025)12-0284-12

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2024070074



本文网刊:

Effects of Different Drying Methods on the Volatile Substances of *Dictyophora rubrovolvata* Based on HS-SPME-GC-MS and HS-GC-IMS

CHEN Jiaqi^{1,2}, LI Jialin^{1,2}, ZHAO Jichun^{2,3}, LI Honghai^{2,3}, MING Jian^{1,2,3,*}

(1. Yibin Academy of Southwest University, Yibin 644000, China;

2. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China;

3. Research Center for Fruits and Vegetables Logistics Preservation and Nutritional Quality Control, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: To investigate the impact of different drying methods on the volatile organic compounds (VOCs) of *Dictyophora rubrovolvata*, HS-SPME-GC-MS and HS-GC-IMS technologies were employed to analyze the aroma changes of the mushroom dried by four methods, which included hot air drying (HAD), air-impingement drying (AID), spray drying (SD)

收稿日期: 2024-07-08

基金项目: 宜宾市双城协议保障科研经费科技项目 (XNDX2022020009)。

作者简介: 陈家齐 (2000-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品化学与营养学, E-mail: cjq240448399@163.com。

* 通信作者: 明建 (1972-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品化学与营养学, E-mail: mingjian1972@163.com。

and freeze drying (FD). Orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) was used to explore the differences in volatile organic components, and sensory evaluation was conducted to analyze the overall aroma differences among different dried samples. The result showed that 87 volatile flavor compounds were detected by HS-SPME-GC-MS, with 17 identified differential aroma compounds. Among identified volatile organic components, aldehydes, alcohols and ketones mainly contributed to the flavor formation. Ninety-seven VOCs were identified by HS-GC-IMS, with 32 differential flavor compounds screened, and it was found that the types and contents of VOCs in *Dictyophora rubrovolvata* were better preserved by FD. Significant differences in the types and contents of flavor compounds in different dried samples were indicated by OPLS-DA results. Sensory evaluation results showed that AID treatment group imparted a strong grassy and nutty aroma to the *Dictyophora rubrovolvata*, while FD group retained the volatile organic compounds with a distinct mushroom odor. Both SD and HAD samples exhibited strong fatty and roasted aromas. In this study, the different dried *Dictyophora rubrovolvata* were analyzed from the perspective of VOCs and aroma characteristics, which could provide a reference for selecting a suitable drying method for *Dictyophora rubrovolvata*.

Key words: *Dictyophora rubrovolvata*; drying method; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); gas chromatography-ion migration chromatography (GC-IMS); volatile substances (VOCs)

红托竹荪(*Dictyophora rubrovolvata*)是珍贵的药食兼用菌,隶属担子菌门、鬼笔科。红托竹荪富含丰富的氨基酸、蛋白质和多糖^[1],具有降血压、降胆固醇、抗癌防癌、增强免疫及抑菌等功能^[2]。自人工栽培竹荪技术取得成功以后,其产业迅速发展,产品多以干制品为主进行运输和售卖。然而,竹荪因酚类物质和多酚氧化酶含量较高,导致其在干燥过程中极易发生褐变,属于热敏物料。因此,干燥方法对竹荪品质影响较大,是影响竹荪经济价值的重要加工环节步骤。目前,竹荪的干燥方法已有一些研究,但大多聚焦于理化成分、质构特性^[3]上,Zeng 等^[4]通过电子舌研究表明不同干燥方法的竹荪样品浸出液味道差异较大,热风干燥(hot air drying, HAD)组浸出液引起的盐度传感器响应值显著低于冷冻干燥(freeze drying, FD)组和真空干燥(vacuum drying, VD)组。而针对干燥对竹荪挥发性物质(volatile substances, VOCs)影响的研究较少,且主要集中于 VOCs 的定性及定量分析^[5],缺少关键差异香气成分的研究。因此,研究不同干制方法对红托竹荪 VOCs 及差异香气成分的影响很有必要。

干燥是食用菌应用最广泛的加工贮藏方法,将食用菌脱水来降低酶活性、抑制微生物繁殖,以增加食用菌的生物利用率和经济效益。常见的干燥技术有热泵干燥(heat pump drying, HPD)、HAD、喷雾干燥(spray drying, SD)、FD、VD 等。不同的干燥方法具有不同的干燥特性,且不同的干燥方法对食用菌 VOCs 也存在较大影响,孟令帅等^[3]采用气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对 FD、VD、HAD 的红托竹荪 VOCs 测定,发现不同干燥方式会引起醇类等物质不同程度的减少,其中 FD 可以突出风味,对 VOCs 影响较小。盛梦龙等^[6]发现与 HPD 相比, HAD 香菇粉中的醛类物质含量最多,FD 香菇粉有利于保留芳香类化合物。而陈俊宇等^[7]发现相比较于 FD, HAD 可显著提高花菇的果香味。气体射流冲击干燥(air-impingement drying, AID)是将气体直接喷射到待干燥

物料表面进行加热干燥的方法^[8],气体冲击射流干燥能有效缩短干燥时间^[9],但其对风味成分的影响少有文献报道。

顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用(headspace solid phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)和气相色谱—离子迁移谱技术(gas chromatography-ion mobility spectrum, GC-IMS)是常用于定性、定量检测食品中 VOCs 的分析方法,具有操作简单,灵敏度高等特点^[10]已广泛应用于香菇、皱环球盖菇、大球盖菇^[11-13]等食用菌的 VOCs 检测。此外,GC-IMS 对风味贡献突出的痕量物质测定方面比 GC-MS 更具优势^[14]。但 GC-IMS 偏向于检测 $C_2 \sim C_{10}$ 的低沸点化合物^[15],难以检测食品中分子量较大或沸点较高的挥发性苯衍生物和含氮化合物^[16]。因此,GC-MS 与 GC-IMS 技术结合使用能弥补各自的不足,两者联合使用获得的 VOCs 信息远高于单一技术,也可更为全面系统表征风味特征^[17],但目前尚未有研究使用这两种检测技术同时对不同干燥方法的竹荪产品进行风味品质综合评价。因此,本研究通过 HAD、SD、FD、AID 制备红托竹荪干制品,采用 HS-SPME-GC-MS 和 HS-GC-IMS 对其 VOCs 进行测定并结合感官评价综合分析,以期寻找适合竹荪的加工方式,生产不同风味的竹荪产品,为提升竹荪精深加工水平提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

红托竹荪 产自昆明素森食用菌基地。

SCIENTZ-20F 真空冷冻干燥机 宁波新芝公司; DGH-9140A 热风干燥箱 上海齐欣公司; QFN-VSD-1 喷雾干燥机 上海乔枫公司; 气体射流干燥机 长江师范学院食品工艺实验室制作; 8890-5977B 气相质谱联用仪 美国安捷伦公司; Flavour-Spec1H1-00053 型顶空气相-离子迁移谱仪 德国 G.A.S 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理 将 500 g 红托竹荪平铺于干燥物料盘, 分别进行以下干燥处理至水分质量分数小于 6%; 冷冻干燥条件: $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预冷 12 h 后放入真空冷冻干燥机中, 冷阱温度为 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 真空度低于 10 Pa, 干燥时间 48 h; 热风干燥条件: 热风干燥箱 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行干燥; 喷雾干燥条件: 按照料水比 1:2 匀浆后于喷雾干燥机干燥, 进风温度 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 蠕动泵转速 1 L/h; 气体射流干燥条件: 气体射流干燥机 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥, 喷嘴高度 100 mm, 风速 8 m/s。将干燥后的上述竹荪样品分别打粉并过 80 目筛后备用。

1.2.2 HS-SPME-GC-MS 检测 参考李为兰等^[17]方法并稍作修改。顶空固相微萃取: 称取竹荪粉末样品置于顶空瓶中, 并旋盖密封, 置于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中平衡 20 min, 然后将老化好的萃取头 (DVB/CAR/PDMS 50/30 μm) 刺入顶空瓶中吸附 30 min, 吸附完成将萃取头放于 GC 进样口, 推出纤维头, 于 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进样口处解吸 5 min。

GC 条件: DB-1MS 毛细管柱 ($60\text{ m}\times 250\text{ }\mu\text{m}$, $0.25\text{ }\mu\text{m}$); 升温程序: 起始温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 随后以 $6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 12 min。载气为氦气, 流速 $1.0\text{ mL}/\text{min}$, 不分流进样。

MS 条件: 电子电离源; 离子源温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$; 接口温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$; 电子能量 70 eV; 质量扫描范围 (m/z): 35~500。

定性方法: 基于 NIST 的数据库进行比对, 保留匹配度大于 70% 的物质。

定量方法: 在样品中加入 $100\text{ }\mu\text{g}/\text{mL}$ 的正癸醇作为内标物, 对分离检出的化合物进行定量分析。先计算各组分峰面积与内标峰面积的比值, 再与内标物含量的乘积即可求得各组分含量。

1.2.3 HS-GC-IMS 检测 参考李为兰等^[17]方法并稍作修改。称取样品于顶空进样瓶中, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 孵育 15 min; 孵育转速 500 r/min; 顶空进样体积: $500\text{ }\mu\text{L}$, 不分流模式。

GC 条件: 色谱柱: DB-WAX ($15\text{ m}\times 0.53\text{ mm}\times 1\text{ }\mu\text{m}$) 石英毛细管柱; 色谱柱温度: $60\text{ }^{\circ}\text{C}$; 载气: N_2 (纯度 $\geq 99.999\%$); 进样口温度: $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。载气流速程序: 初始 $2.0\text{ mL}/\text{min}$, 保持 2 min, 在 2~10 min 线性增至 $10.0\text{ mL}/\text{min}$, 在 10~20 min 线性增至 $100.0\text{ mL}/\text{min}$, 在 20~35 min 线性增至 $150.0\text{ mL}/\text{min}$ 。

IMS 条件: 漂移管长度 9.8 cm, 管内线性电压 $500\text{ V}/\text{cm}$, 漂移管温度 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, 漂移气为 N_2 (纯度 $\geq 99.999\%$), 漂移气流速 $150\text{ mL}/\text{min}$ 。

定性分析: 基于 GC 保留指数 (RI) 和 IMS 相对迁移时间 (drift time, Dt), 与内置的 NIST 数据库和 IMS 数据库进行匹配定性。

1.2.4 感官评价 参考宋俊呈等^[18]方法并稍作修改。感官评价小组由 12 位评价人员 (年龄: 20~

60 岁; 男性 6 位, 女性 6 位) 组成, 在评价前经过基本的味觉、嗅觉、香菇的感官属性、标度方法培训, 培训时间大于 20 h, 并且对竹荪无特殊的喜爱或厌恶感。标尺采用 10 点数字标度, 增量为 1, 来量化竹荪各属性的强度, 其中 0 表示无, 10 表示极强。竹荪感官属性、定义、强度见表 1。样品采用随机三位数编码, 平衡排序呈送。

表 1 竹荪风味感官评价标准
Table 1 Sensory evaluation criteria for the flavor of *Dictyophora rubrovolvata*

感官评价指标	0~3	4~7	8~10
青草香	无青草味	微弱的青草味	明显的青草味
坚果香	无坚果香	微弱的坚果香	明显的坚果香
果香	无果香	微弱的果香	明显的果香
脂肪香	无脂肪香	微弱的脂肪香	明显的脂肪香
花香	无花香	微弱的花香	明显的花香
泥土香	无泥土的味道	微弱的泥土味道	明显的泥土味道
焦香	无焦香	微弱的焦香	明显的焦香
蘑菇香	无竹荪香气	微弱的竹荪香气	明显的竹荪香气

1.3 数据处理

实验重复 3 次, 采用 Excel 2013 对数据进行处理, 采用 SIMAC 软件建立 OPLS-DA 模型, 采用 Laboratory Analytical Viewer 软件的 Gallery 插件构建指纹图谱。

2 结果与分析

2.1 HS-SPME-GC-MS 分析

为研究不同干燥方式红托竹荪的香气特征, 利用 HS-SPME-GC-MS 对 4 种干燥方式样品的 VOCs 种类及含量进行分析鉴定, 汇总得到的 VOCs 清单如表 2 所示, 并根据文献 [19] 检索风味描述。样品在干燥过程中 VOCs 含量与干燥的时间、温度、速率^[20]及在介质中扩散系数有关, 同时酶的活性及前体物质含量^[21]也对风味产生影响。由表 2 可知, 共检测到 87 种香气成分, 其中酯类化合物 19 种、醛类化合物 18 种、酮类化合物 13 种、烷烃类化合物 9 种、醇类化合物 6 种、烯烃类化合物 2 种、吡嗪类化合物 4 种和其他类化合物 16 种。FD 组挥发性化合物种类 (约 58 种) 和含量均高于其他组, 推测是 FD 避免了高温褐变和美拉德反应, 能够较好的保留竹荪中的 VOCs。HAD 组 (约 39 种) 和 SD 组 (约 46 种) 在干燥过程因需要长时间暴露在高温环境中, 导致挥发性化合物数量损耗较大。而 AID 组 (约 49 种) 因干燥时间短、干燥效率高, VOCs 损失比 HAD 组相对较小。

酯类物质一般由酯化反应得到^[22], 能够提供食品甜香味和油脂味。FD 组酯类物质种类 (约 16 种) 和含量 (约 $0.92\text{ mg}/\text{kg}$) 高于其他组, 其中含量较高的风味物质为乙酸乙酯 ($0.21\pm 0.05\text{ mg}/\text{kg}$)、邻苯二甲酸二丁酯 ($0.11\pm 0.02\text{ mg}/\text{kg}$)、己二酸二异辛酯 ($0.099\pm 0.0005\text{ mg}/\text{kg}$), 该类物质呈现花果香、芳

表 2 基于 HS-SPME-GC-MS 检测不同干燥方法红托竹荪中的 VOCs 结果

Table 2 Results of HS-SPME-GC-MS analysis of VOCs in *Dictyophora rubrovolvata* using different drying methods

分类	编号	保留时间(min)	CAS	中文名称	含量(μg/kg)			
					AID	FD	SD	HAD
酯类	1	1.93	108-05-4	乙酸乙烯酯	ND	ND	4.0±0.8	ND
	2	2.06	141-78-6	乙酸乙酯	ND	210.0±50.0	ND	ND
	3	4.61	110-19-0	乙酸异丁酯	ND	31.0±4.0	ND	ND
	4	7.39	123-92-2	乙酸异戊酯	ND	31.0±7.0	ND	ND
	5	7.46	624-41-9	2-甲基丁基乙酸酯	ND	21.0±2.0	ND	ND
	6	7.56	57-06-7	异硫氰酸烯丙酯	ND	15.0±2.0	ND	ND
	7	12.45	1129-41-5	3-甲基苯基甲基氨基甲酸酯	ND	ND	ND	1.9±0.4
	8	16.00	119-36-8	水杨酸甲酯	16.0±3.0	ND	ND	ND
	9	17.49	103-45-7	乙酸苯乙酯	15.0±4.0	35.0±9.0	ND	ND
	10	20.89	112-17-4	乙酸癸酯	ND	68.0±6.0	ND	ND
	11	21.90	131-11-3	酞酸二甲酯	ND	11.0±0.9	ND	ND
	12	28.15	2983-05-3	3-氧代-2-戊烷基乙酸酯	ND	29.0±4.0	ND	10.0±1.0
	13	28.30	124-06-1	十四酸乙酯	ND	9.5±1.0	ND	ND
	14	29.63	84-69-5	邻苯二甲酸二异丁酯	61.0±10.0	66.0±10.0	17.0±2.0	ND
	15	30.00	41114-00-5	十五酸乙酯	13.0±2.0	66.0±4.0	5.6±0.5	ND
	16	31.18	84-74-2	邻苯二甲酸二丁酯	47.0±10.0	110.0±20.0	57.0±6.0	20.0±0.5
	17	31.45	54546-22-4	9-十六碳烯酸乙酯	ND	26.0±4.0	7.8±0.5	ND
	18	31.63	628-97-7	棕榈酸乙酯	13.0±2.0	85.0±3.0	ND	ND
	19	37.68	103-23-1	己二酸二异辛酯	79.0±7.0	99.0±0.5	34.0±1.0	43.0±3.0
醛类	1	1.73	78-84-2	异丁醛	11.0±3.0	55.0±4.0	ND	ND
	2	2.47	590-86-3	异戊醛	100.0±30.0	150.0±10.0	ND	12.0±2.0
	3	2.59	96-17-3	2-甲基丁醛	50.0±10.0	180.0±10.0	6.7±0.7	ND
	4	4.02	123-15-9	2-甲基戊醛	ND	ND	2.9±0.1	ND
	5	5.21	66-25-1	己醛	670.0±100.0	250.0±70.0	90.0±10.0	63.0±7.0
	6	8.07	111-71-7	庚醛	150.0±50.0	100.0±10.0	72.0±10.0	33.0±3.0
	7	9.66	18829-55-5	(E)-2-庚烯醛	38.0±10.0	36.0±0.2	8.1±0.5	ND
	8	9.74	100-52-7	苯甲醛	100.0±30.0	75.0±10.0	13.0±1.0	66.0±6.0
	9	10.95	124-13-0	正辛醛	110.0±10.0	ND	27.0±3.0	85.0±3.0
	10	11.74	36431-60-4	5-乙基环戊-1-烯-1-甲醛	29.0±10.0	130.0±20.0	29.0±4.0	5.1±1.0
	11	12.08	122-78-1	苯乙醛	210.0±70.0	89.0±20.0	37.0±10.0	15.0±1.0
	12	12.46	2548-87-0	反-2-辛烯醛	83.0±10.0	94.0±20.0	66.0±10.0	9.0±0.1
	13	13.69	124-19-6	壬醛	290.0±20.0	150.0±20.0	86.0±10.0	510.0±30.0
	14	15.10	18829-56-6	反式-2-壬烯醛	ND	ND	190.0±20.0	ND
	15	15.25	4748-78-1	4-乙基苯甲醛	ND	ND	15.0±2.0	ND
	16	16.51	5973-71-7	3,4-二甲基苯甲醛	ND	ND	ND	12.0±0.3
	17	20.88	112-54-9	十二醛	19.0±1.0	ND	20.0±2.0	30.0±3.0
	18	26.89	629-80-1	十六醛	ND	56.0±10.0	16.0±1.0	35.0±6.0
酮类	1	1.91	431-03-8	2,3-丁二酮	160.0±50.0	380.0±20.0	ND	ND
	2	3.27	513-86-0	3-羟基-2-丁酮	42.0±10.0	1100.0±100.0	ND	4.0±0.3
	3	3.90	625-33-2	3-戊烯-2-酮	ND	ND	5.2±0.1	ND
	4	3.95	591-78-6	2-己酮	ND	ND	ND	5.1±0.1
	5	7.85	4906-24-5	3-乙酰基-2-丁酮	ND	500.0±10.0	ND	ND
	6	10.52	106-68-3	3-辛酮	ND	ND	6.8±0.1	ND
	7	10.53	110-93-0	甲基庚烯酮	37.0±6.0	ND	ND	4.4±0.2
	8	12.68	98-86-2	苯乙酮	ND	97.0±20.0	ND	ND
	9	12.79	60415-94-3	2-(2-氧代丙基)环戊酮	20.0±6.0	ND	ND	ND
	10	12.79	14765-30-1	2-仲丁基硫	ND	ND	10.0±0.2	ND
	11	15.93	693-54-9	2-癸酮	87.0±10.0	ND	29.0±3.0	33.0±2.0
	12	21.82	3796-70-1	香叶基丙酮	46.0±10.0	22.0±5.0	10.0±0.7	9.4±1.0
	13	25.40	119-61-9	二苯甲酮	7.5±1.0	12.0±2.0	1.6±0.1	ND
烷烃类	1	16.08	112-40-3	十二烷	15.0±0.6	ND	3.1±0.5	ND
	2	20.66	629-59-4	十四烷	43.0±6.0	67.0±7.0	96.0±9.0	36.0±3.0

续表 2

分类	编号	保留时间(min)	CAS	中文名称	含量(μg/kg)			
					AID	FD	SD	HAD
	3	21.26	3482-63-1	1-甲氧基十二烷	340.0±30.0	390.0±60.0	720.0±100.0	280.0±20.0
	4	22.75	629-62-9	十五烷	40.0±1.0	ND	66.0±7.0	50.0±4.0
	5	24.73	544-76-3	十六烷	57.0±10.0	140.0±9.0	49.0±10.0	25.0±3.0
	6	26.60	629-78-7	十七烷	30.0±4.0	48.0±9.0	16.0±3.0	15.0±1.0
	7	28.38	593-45-3	十八烷	ND	34.0±6.0	16.0±3.0	11.0±0.5
	8	28.56	104-66-5	1,2-二苯氧基乙烷	11.0±2.0	ND	ND	ND
	9	32.21	1560-78-7	2-甲基四钴烷	ND	ND	7.4±0.6	ND
	1	2.16	78-83-1	异丁醇	ND	84.0±8.0	ND	ND
	2	3.79	137-32-6	2-甲基-1-丁醇	ND	150.0±10.0	ND	ND
醇类	3	9.40	108-82-7	二异丁基甲醇	ND	41.0±6.0	ND	ND
	4	10.31	3391-86-4	1-辛烯-3-醇	30.0±8.0	55.0±5.0	19.0±3.0	26.0±2.0
	5	26.46	515-69-5	红没药醇	140.0±20.0	320.0±60.0	ND	130.0±10.0
	6	24.98	77-53-2	柏木脑	28.0±5.0	ND	ND	260.0±20.0
	1	11.64	5989-27-5	香芹烯	ND	77.0±10.0	ND	ND
烯烃类	2	23.35	483-76-1	Δ-杜松烯	22.0±4.0	43.0±1.0	7.1±0.1	ND
	1	8.63	5910-89-4	2,3-二甲基吡嗪	6.0±2.0	17.0±3.0	ND	ND
吡嗪类	2	10.95	14667-55-1	2,3,5-三甲基吡嗪	73.0±20.0	41.0±3.0	ND	ND
	3	13.21	1124-11-4	川芎嗪	870.0±270.0	2100.0±85.0	ND	130.0±17.0
	4	13.44	25773-40-4	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	ND	130.0±30.0	ND	ND
	1	1.41	115-10-6	二甲醚	ND	37.0±5.0	ND	ND
	2	4.38	108-88-3	甲苯	8.3±1.0	5.8±2.0	3.1±0.1	3.2±0.2
	3	6.68	20662-84-4	2,4,5-三甲基唑	56.0±10.0	72.0±20.0	ND	ND
	4	7.10	108-38-3	间二甲苯	ND	15.0±1.0	9.7±0.4	ND
	5	7.12	106-42-3	对二甲苯	ND	ND	10.0±0.6	ND
	6	10.64	3777-69-3	2-正戊基呋喃	45.0±10.0	42.0±5.0	17.0±2.0	10.0±0.7
	7	13.25	0.000	硝基苯	ND	ND	8.0±0.8	ND
	8	17.76	112-05-0	壬酸	ND	ND	ND	17.0±1.0
	9	18.37	91-57-6	2-甲基萘	ND	ND	ND	35.0±3.0
	10	20.28	92-52-4	联苯	ND	ND	ND	150.0±10.0
	11	20.83	581-42-0	2,6-二甲基萘	ND	ND	ND	15.0±2.0
	12	22.18	719-22-2	2,6-二叔丁基苯醌	19.0±4.0	37.0±3.0	5.7±0.3	ND
	13	23.04	96-76-4	2,4-二叔丁基苯酚	23.0±3.0	37.0±3.0	7.4±0.8	12.0±1.0
	14	23.16	132-64-9	二苯并呋喃	ND	ND	ND	140.0±10.0
	15	26.35	3075-84-1	2,2',5,5'-四甲基联苯基	13.0±1.0	ND	4.9±0.7	ND
	16	31.06	57-10-3	棕榈酸	21.0±4.0	140.0±40.0	15.0±1.0	37.0±2.0

注: ND表示未检出。

香。HAD 组的酯类物质是 4 种干燥方法种含量最低的, 仅存有 4 种酯类物质, 总含量约 0.076 mg/kg。这表明 FD 能较好地提升红托竹荪的呈香酯类物质含量, 而常规热风干燥由于长时间的加热导致酯类物质大量损失。

醛类物质主要来源于氨基酸以及脂肪酸的代谢, 四种干燥方式中醛类物质的含量和种类均保持较高水平。共有 VOCs 如乙醛具有青草香、脂肪香, 庚醛具有脂肪香、柑橘香, 苯甲醛具有杏仁、焦糖香。AID 组醛类物质含量较高(1.86±0.34 mg/kg), 其主要物质包括异戊醛、己醛、正辛醛、苯乙醛、壬醛。其中己醛是亚油酸在过氧化氢裂解酶体系中过氧化的常见二次产物, 3-甲基丁醛是亮氨酸在高温下斯特雷克降解产物^[13], 主要来自于不饱和脂肪酸的自动氧化, 表明加热能促进醛类的生成。而 HAD 组的醛类

含量较低可能是由于加热时间过长, 导致醛类物质进一步分解^[23]。

酮类物质通常具有果香味, 大多数酮类物质阈值较低, 对竹荪整体风味贡献更大^[24]。FD 组酮类物质含量较高(2.11±0.16 mg/kg), 可能是由于加热促进酮类降解或分解所致^[7]。其中含量较高的物质分别为 3-乙酰基-2-丁酮(0.50±0.01 mg/kg)、3-羟基-2-丁酮(1.1±0.1 mg/kg), 其呈现强烈的脂肪和牛乳的香气, 2,3-丁二酮(0.38±0.02 mg/kg)具有奶油香、乳脂香味。共有酮类物质如香叶基丙酮具有花果香。而 AID 组可能由于加热时间较短, 减缓了酮类物质的分解。

其余挥发性化合物(烷烃、醇、烯烃、吡嗪等化合物)在干燥过程中种类和含量也发生了变化。4 种方法的竹荪样品中均含有较多的烷烃类物质, 其中

SD 组的烷烃类保持着较高的丰度。FD 组中醇的含量较高可能是由于另外 3 种都是通过加热干燥方式进行,导致醇类物质损失较大^[3]。红没药醇能增加产品的风味,具有芳香和花香。1-辛烯-3-醇又称蘑菇醇,能提供蘑菇味及泥土味,是重要的风味物质,4 种干燥样品中 1-辛烯-3-醇的含量均较低,可能是由于 C₈ 醇类化合物挥发性强、稳定性不高,且在加热处理过程中容易降解或分解^[6]。而川芎嗪、2,3-二甲基吡嗪等吡嗪类化合物通常具有坚果香和奶油香。共有物质 2-正戊基呋喃具有绿豆香和黄油香。

综上 HS-SPME-GC-MS 检测结果可以发现 4 种干燥方式的红托竹荪都具有良好的挥发性风

味。经 FD 的竹荪能更好的保留花香、果香、青草香、乳脂香、奶油香。气流喷射干燥的竹荪具有良好的青草香、脂肪香、焦糖香。加热可能会造成红托竹荪特征香气物质的损失,主要表现为花果香、坚果香以及奶油香的损失,但是喷雾干燥由于干燥效率高能减少此类香气物质的损失。

2.2 HS-GC-IMS 分析

2.2.1 HS-GC-IMS 挥发性物质定性分析 利用 GC-IMS 技术对不同干燥方法竹荪的 VOCs 组成和相对含量进行鉴定,检测结果如表 3 所示。由于部分高浓度化合物会产生二聚体、三聚体,与单体具有相似的保留时间和不同的迁移时间(归一化处理)^[25],因

表 3 基于 GC-IMS 检测不同干燥方法红托竹荪中 VOCs 结果
Table 3 VOCs results of different drying methods of *Dictyophora rubrovolvata* based on GC-IMS

中文名	英文名	CAS	分子量	保留指数	保留时间(s)	相对迁移时间(RIP rel.)
3-甲基丁酸-M	3-Methylbutanoic acid-M	503-74-2	102.1	1702.6	1538.66	1.22
(Z)-4-癸烯醛	(Z)-4-Decenal	21662-09-9	154.3	1546.2	1066.88	1.37
甲基呋喃甲酸酯	Methyl 2-furoate	611-13-2	126.1	1544.4	1062.37	1.15
2-乙酰基-5-甲基呋喃	2-Acetyl-5-methylfuran	1193-79-9	124.1	1610.4	1239.79	1.16
(Z)-3-壬烯-1-醇	(Z)-3-Nonen-1-ol	10340-23-5	142.2	1702.1	1536.71	1.42
3-甲基丁酸-D	3-Methylbutanoic acid-D	503-74-2	102.1	1703.6	1541.97	1.49
(E,E)-2,4-辛二烯醛	(E,E)-2,4-Octadienal	30361-28-5	124.2	1633	1307.29	1.28
4-萜品醇	Terpinen-4-ol	562-74-3	154.3	1623.3	1277.76	1.74
6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮	6-Methyl-3,5-heptadien-2-one	1604-28-0	124.2	1599.4	1208.39	1.73
呋喃甲酸乙酯	Furfuryl acetate	623-17-6	140.1	1575.6	1142.97	1.62
2-乙酰基吡啶	2-Acetyl pyridine	1122-62-9	121.1	1577.6	1148.26	1.50
香叶醇	Linalool	78-70-6	154.3	1543.1	1059.21	1.25
乙基-3-羟基丁酸酯	Ethyl 3-hydroxybutyrate	5405-41-4	132.2	1514.3	990.17	1.66
1	—	—	—	1579.5	1153.40	1.09
乙基-2-羟基-4-甲基戊酸酯	Ethyl 2-hydroxy-4-methylpentanoate	10348-47-7	160.2	1543.4	1059.88	1.29
乙酸-M	Acetic acid-M	64-19-7	60.1	1469.3	891.24	1.06
乙酸-D	Acetic acid-D	64-19-7	60.1	1469.5	891.65	1.16
2,3,5,6-四甲基吡嗪-M	Pyrazine, 2,3,5,6-tetramethyl-M	1124-11-4	136.2	1465.6	883.56	1.22
(E)-2-壬醛-M	(E)-2-nonenal-M	18829-56-6	140.2	1519.9	1003.13	1.41
己酸戊酯	Pentyl hexanoate	540-07-8	186.3	1519.8	1003.01	1.54
2	—	—	—	1422.1	798.04	1.28
壬醛	Nonanal	124-19-6	142.2	1403.5	763.97	1.48
3-甲基丁基己酸酯	3-Methylbutyl hexanoate	2198-61-0	186.3	1421.4	796.58	1.52
2,4,5-三甲基噻唑	2,4,5-Trimethyl-thiazole	13623-11-5	127.2	1424.3	802.14	1.14
环己酮	Cyclohexanone	108-94-1	98.1	1300.6	600.42	1.16
1-羟基丙酮	1-Hydroxypropan-2-one	116-09-6	74.1	1299.9	599.40	1.23
3-羟基-2-丁酮-D	3-Hydroxy-2-butanone-D	513-86-0	88.1	1298	596.76	1.33
辛醛	Octanal	124-13-0	128.2	1310.2	614.14	1.39
丙酸己酯	Hexyl propionate	2445-76-3	158.2	1350.9	675.40	1.43
2-乙酰基-1-吡咯	2-Acetyl-1-pyrroline	85213-22-5	111.1	1351.6	676.54	1.48
2,5-二甲基吡嗪	2,5-Dimethylpyrazine	123-32-0	108.1	1321.3	630.32	1.51
1-辛烯-3-酮-D	1-Octen-3-one-D	4312-99-6	126.2	1321.5	630.57	1.68
辛酸乙酯	Octanoic acid ethyl ester	106-32-1	172.3	1462.4	876.85	1.47
2,3,5,6-四甲基吡嗪-D	Pyrazine, 2,3,5,6-tetramethyl-D	1124-11-4	136.2	1463.7	879.50	1.70
2-乙基-3-甲基吡嗪	2-Ethyl-3-methylpyrazine	15707-23-0	122.2	1404.9	766.39	1.58
2,3-二甲基吡嗪	2,3-Dimethylpyrazine	5910-89-4	108.1	1373.4	712.02	1.50
2-乙基-4-甲基噻唑	2-Ethyl-4-methylthiazole	15679-12-6	127.2	1353	678.84	1.56
玫瑰氧化物	Rose oxide	16409-43-1	154.3	1358.7	687.92	1.36
3	—	—	—	1364.2	696.80	1.38

续表 3

中文名	英文名	CAS	分子量	保留指数	保留时间(s)	相对迁移时间(RIP rel.)
烯丙基异硫氰酸酯	Allyl isothiocyanate	57-06-7	99.2	1354.8	681.62	1.39
醋酸庚酯	Heptyl acetate	112-06-1	158.2	1373.6	712.26	1.45
4	—	—	—	1396.4	751.42	1.69
5	—	—	—	1417.2	788.87	1.69
(Z)-3-己烯-1-醇-M	(Z)-Hex-3-enol-M	928-96-1	100.2	1401.7	760.82	1.25
(E)-3-己烯-1-醇	(E)-3-Hexen-1-ol	928-97-2	100.2	1372.4	710.26	1.23
吡嗪	Pyrazine	290-37-9	80.1	1217.1	455.58	1.27
吡啶	Pyridine	110-86-1	79.1	1193.2	420.25	1.25
3-甲基-1-丁醇-M	3-Methyl-1-butanol-M	123-51-3	88.1	1205.8	438.51	1.11
6	—	—	—	1196.5	425.01	1.41
3-甲基-1-丁醇-D	3-Methyl-1-butanol-D	123-51-3	88.1	1206.1	439.00	1.48
1-戊醇-M	1-Pentanol-M	71-41-0	88.1	1263.8	533.30	1.26
7	—	—	—	1243.4	497.96	1.59
乙基丙酮酸酯	Ethyl pyruvate	617-35-6	116.1	1233	480.72	1.16
1-戊醇-D	1-Pentanol-D	71-41-0	88.1	1263.9	533.54	1.52
8	—	—	—	1263.8	533.43	1.28
柠檬烯	Limonene	138-86-3	136.2	1231.4	478.09	1.30
乙酸己酯	Ethyl hexanoate	123-66-0	144.2	1247.3	504.41	1.34
壬醛-M	Heptanal-M	111-71-7	114.2	1196.7	425.22	1.34
2-甲基-2-戊烯醛	2-Methyl-2-pentenal	623-36-9	98.1	1152.4	361.79	1.50
二烯丙基硫化物-M	Diallyl sulfide-M	592-88-1	114.2	1152.7	362.20	1.12
二烯丙基硫化物-D	Diallyl sulfide-D	592-88-1	114.2	1145.7	353.02	1.33
丁酸丙酯	Propyl butanoate	105-66-8	130.2	1102	300.60	1.27
甲基戊酸酯	Methyl valerate	624-24-8	116.2	1100.7	299.18	1.56
吡咯烷	Pyrrolidine	123-75-1	71.1	1029.1	239.60	1.05
戊醛-M	Pentanal-M	110-62-3	86.1	996.2	216.54	1.18
叔丁基乙酸酯	Sec-butyl acetate	105-46-4	116.2	990.8	213.47	1.21
9	—	—	—	1255.2	518.09	1.20
(E)-2-己烯醛	(E)-2-Hexenal	6728-26-3	98.1	1223.7	465.87	1.19
10	—	—	—	1053.2	258.04	1.46
3-戊酮	3-Pentanone	96-22-0	86.1	999.5	218.79	1.35
戊醛-D	Pentanal-D	110-62-3	86.1	1001.5	220.13	1.42
丙酸乙酯	Ethyl propanoate	105-37-3	102.1	955	194.16	1.14
3-(甲硫基)-1-丙烯	3-(Methylthio)-1-propene	10152-76-8	88.2	973.1	203.67	1.04
2-乙基呋喃	2-Ethylfuran	3208-16-0	96.1	941.4	187.26	1.30
2-己酮	Hexan-2-one	591-78-6	100.2	1064.7	267.26	1.20
3-戊烯-2-酮	3-Penten-2-one	625-33-2	84.1	1115.1	315.48	1.35
2-乙基丁醛	2-Ethylbutanal	97-96-1	100.2	1014.6	229.19	1.51
11	—	—	—	1009.2	225.41	1.46
12	—	—	—	997.9	217.73	1.38
2,2,4,6,6-戊甲基庚烷	2,2,4,6,6-Pentamethylheptane	13475-82-6	170.3	949.5	191.32	1.37
1-丙醇	1-Propanol	71-23-8	60.1	1022.2	234.59	1.25
1-戊烯-3-酮	1-Penten-3-one	1629-58-9	84.1	1035.3	244.22	1.31
2-丁醇	Butan-2-ol	78-92-2	74.1	1032.5	242.15	1.15
丁基醚	Butyl ether	142-96-1	130.2	969.6	201.80	1.29
2-丁酮	Butan-2-one	78-93-3	72.1	915.3	174.73	1.24
2-甲基丁醛	2-Methyl butanal	96-17-3	86.1	917.3	175.70	1.40
2-丙醇	Propan-2-ol	67-63-0	60.1	956.7	195.00	1.23
4-甲基-2-戊酮	4-Methyl-2-pentanone	108-10-1	100.2	1026.9	237.98	1.18
醋酸丙酯	Propyl acetate	109-60-4	102.1	997.3	217.32	1.48
乙酸丁酯	Ethyl butanoate	105-54-4	116.2	1051.5	256.68	1.56
13	—	—	—	1029.1	239.58	1.61
2-甲基丁酸乙酯	2-Methyl butanoic acid ethyl ester	7452-79-1	130.2	1066.2	268.50	1.65
14	—	—	—	985.6	210.53	1.52
异丁酸乙酯	Ethyl isobutyrate	97-62-1	116.2	982.3	208.71	1.56
3-甲基丁醛	3-Methylbutanal	590-86-3	86.1	945	189.04	1.18

续表 3

中文名	英文名	CAS	分子量	保留指数	保留时间(s)	相对迁移时间(RIP rel.)
丙酮	Acetone	67-64-1	58.1	828.1	138.69	1.11
环己烷	Cyclohexane	110-82-7	84.2	708.6	101.03	1.13
四氢呋喃-M	Tetrahydrofuran-M	109-99-9	72.1	876.2	157.55	1.06
15	—	—	—	870.5	155.18	1.08
四氢呋喃-D	Tetrahydrofuran-D	109-99-9	72.1	865.3	153.07	1.22
乙酸乙酯	Ethyl acetate	141-78-6	88.1	892	164.26	1.33
16	—	—	—	1444.4	840.71	2.06
2,3-二乙基-6-甲基吡嗪	2,3-Diethyl-6-methylpyrazine	18138-04-0	150.2	1500	957.53	1.28
(E)-2-壬醛-D	(E)-2-Nonenal-D	18829-56-6	140.2	1522.6	1009.67	1.98
2-呋喃甲硫醇	2-Furanmethanethiol	98-02-2	114.2	1416.8	788.19	1.10
乙苯-D	Ethylbenzene-D	100-41-4	106.2	1143.8	350.63	1.44
壬醛-D	Heptanal-D	111-71-7	114.2	1197.5	426.45	1.69
3-羟基-2-丁酮-M	3-Hydroxy-2-butanone-M	513-86-0	88.1	1312.1	616.80	1.07
1-辛烯-3-酮-M	1-Octen-3-one-M	4312-99-6	126.2	1321.5	630.61	1.28
(E,Z)-2,6-壬二烯醛	(E,Z)-2,6-Nonadienal	557-48-2	138.2	1591.5	1186.23	1.37
17	—	—	—	1373.5	712.09	1.55
N,N-二甲基甲酰胺	N,N-Dimethylformamide	68-12-2	73.1	1345	666.15	1.24
18	—	—	—	1161.2	373.80	1.44
19	—	—	—	1494.3	944.85	1.22
(E)-3-己烯-1-醇-D	(E)-3-Hexen-1-ol-D	928-97-2	100.2	1399.3	756.41	1.53
20	—	—	—	999.2	218.54	1.30
21	—	—	—	973.5	203.90	1.32
乙苯-M	Ethylbenzene-M	100-41-4	106.2	1145.2	352.43	1.08

注: 未定性物质以阿拉伯数字表示。

此, 部分物质后面的字母 M 和 D 分别代表其单体和二聚体形式, 未定性物质以阿拉伯数字表示。由表可知, 共检测出 118 种成分, 鉴定出 97 种成分, 包括醛类 16 种, 酯类 21 种, 酮类 14 种, 醇类 14 种, 吡嗪类 7 种和其他类 25 种。

图 1(a) 为 GC-IMS 生成的二维俯视图, 离子峰的强度用颜色的深浅表示, 蓝色表示强度较低, 红色表示强度较高。由图可知, 不同干燥方式下竹荪挥发性有机物在俯视图中由于保留时间、漂移时间和离子峰强度的不同, 导致所形成的 VOCs 的位置与颜色深浅不同。为了更直观地反映不同干燥方式对 VOCs 的影响, 本研究进一步生成了二维平面差异谱图, 如图 1(b) 所示。选择 HAD 组作为对照, 扣除其他谱图中的信号峰, 浓度相同的 VOCs 被抵消为白色, 蓝色表示该物质浓度低于参考样品, 红色表示该物质浓度高于参考样品, 不同颜色的点出现在不同的位置, 直观地反映了它们之间 VOCs 的差异, 颜色越深表示差异越大^[26]。根据红色和蓝色出现的位置和深浅可以直观看出, FD 组挥发性化合物浓度最高, AID 组挥发性化合物浓度高于 SD 组和 HAD 组。FD 样品未经高温处理, 挥发性化合物得到了较好的保留, 有研究表明热处理虽会减少挥发性风味物质的含量, 但也有独特风味物质的生成^[27]。

2.2.2 GC-IMS 指纹图谱分析 采用 Laboratory Analytical Viewer 软件的 Gallery 插件构建指纹图谱, 以便直观且定量地比较不同样品之间的挥发性有机物差异。不同干燥方式下的竹荪样品挥发性化

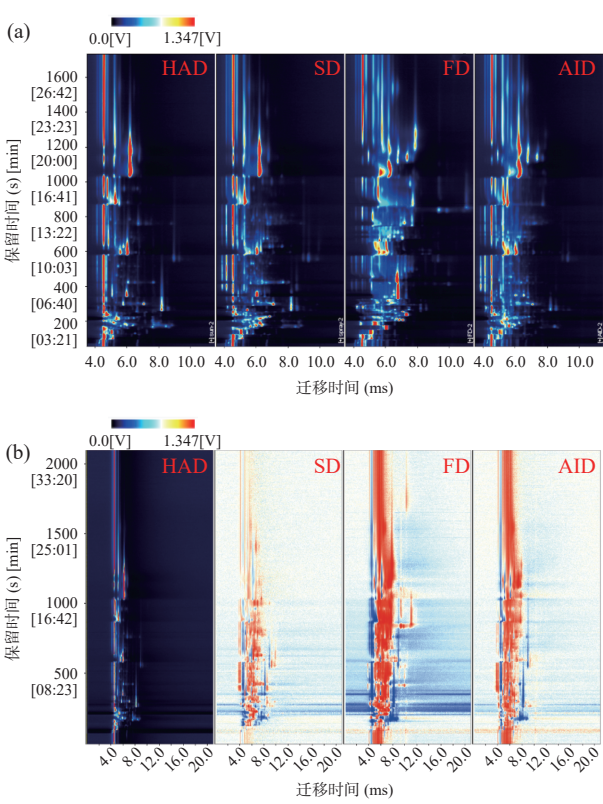


图 1 不同干燥方式红托竹荪的 HS-GC-IMS 谱图
Fig.1 HS-GC-IMS spectra of *Dictyophora rubrovolvata* by different drying methods

注: (a) 二维谱图; (b) 二维差异对比图。

物指纹图谱如图 2 所示, 图中每行代表一个样品, 每列代表一个化合物, 斑点颜色由浅到深表示含量由低

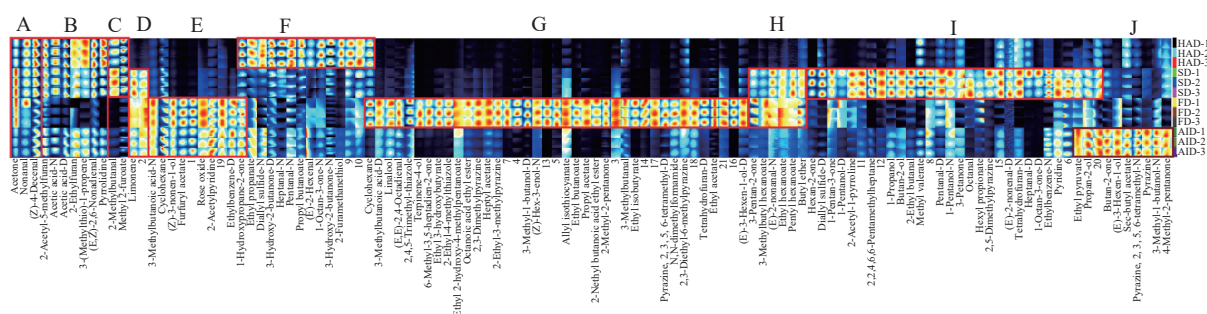


图2 不同干燥方式红托竹荪的指纹图谱

Fig.2 Gallery fingerprint of *Dictyophora rubrovalvata* by different drying methods

到高,将明显差异的物质分为 A~J 共 10 个区域进行解释。区域 A 标出的物质在 4 个竹荪样品中均有检出,其中壬醛具花香;(Z)-4-癸烯醛有柑橘小豆蔻味。区域 B 中标出的物质为 FD 组样品中含量低而在其他组样品中含量较高,主要包括:2-乙基呋喃呈焦香香气;烯丙基甲硫醚有大蒜洋葱气味;(E,Z)-2,6-壬二烯醛具紫罗兰和黄瓜香气。区域 C 中标出的物质在 HAD 和 SD 样品中含量较高,2-甲基丁醛有刺激气味;甲基-2-呋喃甲酸酯有蘑菇气味。区域 D 中标出的物质在 SD、FD、AID 样品中含量较高,柠檬烯有柠檬香味。区域 E 中标出的物质在 FD、AID 样品中含量较高,环己酮有薄荷气味;(Z)-3-壬烯-1-醇有蘑菇味和青草香;糠醛乙酸酯有水果香气;玫瑰氧化物有花香;2-乙酰基吡啶呈爆玉米花似香气;乙苯有芳香气味;1-羟基-2-丙酮有焦糖香气。区域 F 中标出的物质在 HAD 样品中含量较高,能提供特殊香气物质的有 1-羟基-2-丙酮,呈现焦糖香气;乙基丙酸酯、丙基丁酸酯、己醛具有水果香气;3-羟基-2-丁酮具有奶油香气;戊醛具有发酵的面包和浆果气味;(E)-2-己烯醛呈水果和绿叶香气;1-辛烯-3-酮有蘑菇和土壤香气。区域 G 中标出的物质在 FD 样品中含量较高,大部分为酯类、醛类、醇类,能提供水果香气,如(Z)-3-己烯醇具有青草香气,己酸乙酯呈草药和青草;乙基-3-羟基丁酸酯呈果香和青草;丁酸乙酯、乙酸丙酯、2-甲基丁酸乙酯、2-甲基-2-戊醛、3-甲基丁醛、乙酸乙酯具有水果香气。区域 H 中标出的物质在 SD 和 FD 样品中含量较高,3-戊烯-2-酮、3-甲基丁基己酸酯、己酸乙酯、戊酸己酯、丁基醚等物质具有水果香气;(E)-2-壬烯醛-M 有脂肪和黄瓜气味。区域 I 中标出的物质在 SD 样品中含量较高,主要有己酮-2、戊酸甲酯、己醛、1-戊烯-3-酮、1-戊醇、2-乙基丁醛、戊醛、己酸己酯呈青香和果香、具有蘑菇香气的 1-辛烯-3-酮。区域 J 中标出的物质在 AID 样品中含量较高的物质有丙酮酸乙酯、2-丙醇有似乙醇的气味、2-丁酮、(E)-3-己烯-1-醇、乙酸叔丁酯、3-甲基-1-丁醇、4-甲基-2-戊酮等。醛类物质在 HAD、AID、SD 组中相对含量较高,主要包括 (E,Z)-2,6-壬二烯醛、(Z)-4-癸烯醛、(E,E)-2,4-辛二烯醛,此外 2-乙酰基-5-甲基呋喃和乙酸在 HAD、

AID、SD 组中的含量同样高于 FD 组;酯类、醇类物质在 FD 组中相对含量较高,主要包括具有果香的乙酸乙酯和具有白兰地香气和辛辣味的 3-甲基-1-丁醇。

2.3 差异挥发性有机物分析

OPLS-DA 作为有监督的识别方法,可以有效排除与分类无关的自变量,筛选出样本的特征变量,建立判别模型,解释观测值并进行相应变量的预测^[28]。将 HS-SPME-GC-MS 和 GC-IMS 检测结果中挥发性化合物的含量进行降维处理,以便观察组间特征差异。

将 HS-SPME-GC-MS 的 87 种香气组分作为因变量,不同干燥方法作为自变量,通过 OPLS-DA 分析结果如图 3(a),由图可知四种不同干燥方法处理的竹荪样品得到了有效区分。OPLS-DA 分析中自变量拟合指数(R^2_x)为 0.963,因变量拟合指数(R^2_y)为 0.946,模型预测指数(Q^2)为 0.851。 R^2 和 Q^2 均大于 0.5,表明模型拟合结果可接受,越接近于 1 说明拟合性越好^[29]。同理,GC-IMS 的 OPLS-DA 分析由图 3(b)可知,竹荪样品的前 2 个主成分累计贡献率为 82%,表明这两个主成分可较好地反映 4 个竹荪样品组别间的主要特征,其中 R^2_x 为 0.97, R^2_y 为 0.999, Q^2 为 0.997,表明模型拟合结果良好。4 种竹荪样品各自聚为一组,说明这 4 个样品风味差异明显。经过 200 次置换检验,如图 3(c)和图 3(d)所示,HS-SPME-GC-MS 和 GC-IMS 的 Q^2 回归线与纵轴交点小于 0,说明模型不存在过拟合^[30],验证模型有效,表明该模型可用于反应不同干燥方式竹荪的风味特征。

变量投影重要度(variable importance for the projection, VIP)用于衡量 OPLS-DA 分析中每个变量的贡献程度,筛选 VIP 值>1 的 VOCs 作为挥发差异化合物^[31],如图 3(e)和图 3(f)所示。基于 HS-SPME-GC-MS 共筛选出 17 种 VIP 值>1 的物质,包括 9 种醛类、2 种醇类、2 种酮类、2 种酯类、1 种吡嗪类、1 种其他类挥发性化合物。VIP 值排名前 10 的挥发性化合物包括川芎嗪、3-羟基-2-丁酮、己醛、1-甲氧基十二烷、壬醛、柏木脑、苯乙醛、2,3-丁二酮、2-甲基丁醛、红没药醇。基于 GC-IMS 共筛选

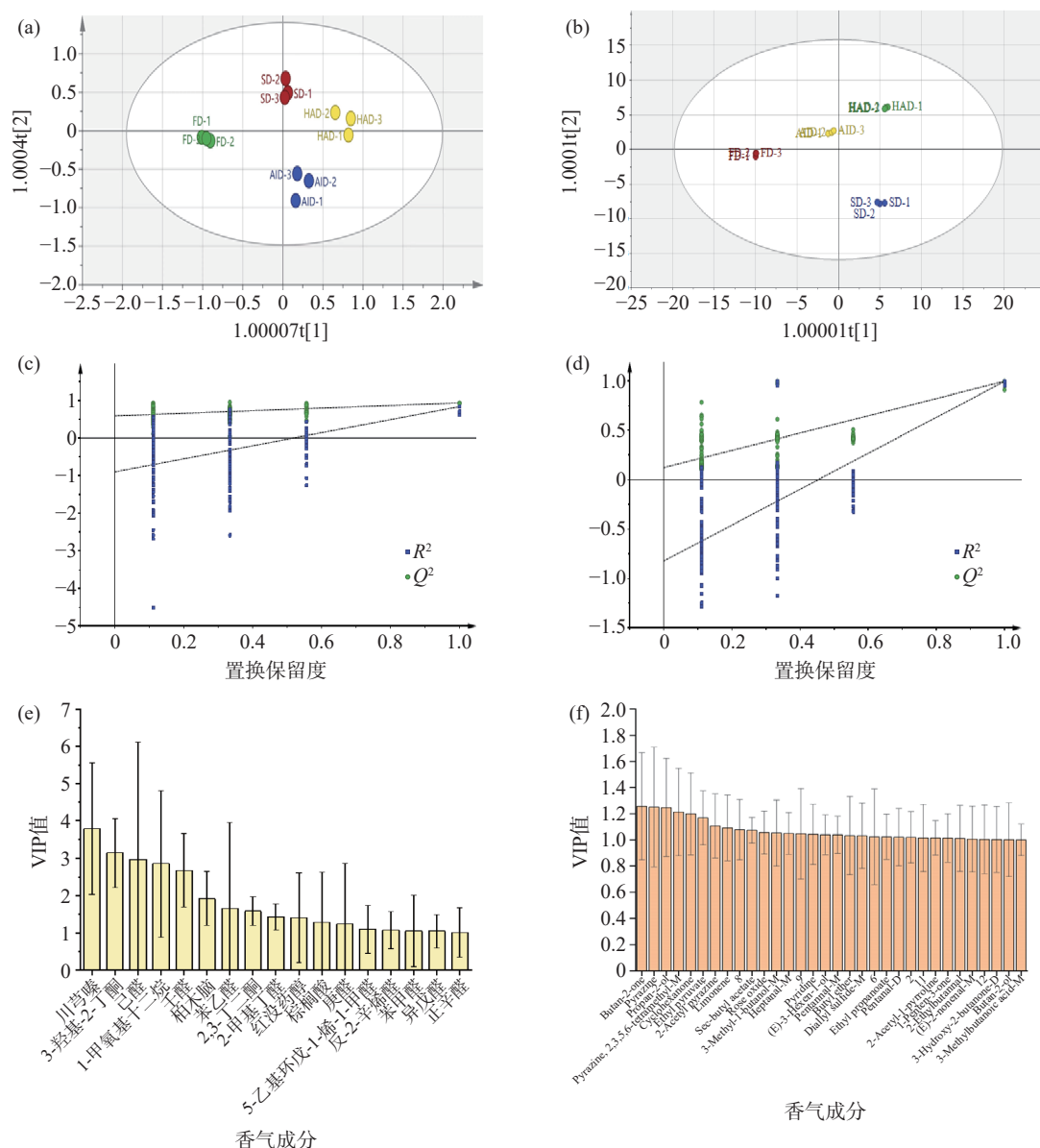


图 3 不同干燥方式红托竹荪挥发性化合物的多元统计分析

Fig.3 Multivariate statistical analysis of volatile compounds of *Dictyophora rubrovolvata* by different drying methods

注: (a)HS-SPME-GC-MS 的 OPLS-DA 得分图; (b)GC-IMS 的 OPLS-DA 得分图; (c): HS-SPME-GC-MS 的交叉验证; (d): GC-IMS 的交叉验证; (e): HS-SPME-GC-MS 的 VIP 值图; (f)GC-IMS 的 VIP 值图。

出 32 种 VIP 值>1 的物质, 包括 5 种醛类、4 种酮类、2 种吡嗪类、2 种吡啶类、4 种醇类、3 种酯类、6 种未定性类和 6 种其他类挥发性化合物。VIP 值排名前 10 的挥发性化合物包括: 2-丁酮、吡嗪、2-丙醇、2,3,5,6-四甲基吡嗪、己酮、丙酮酸乙酯、2-乙酰基吡啶、柠檬烯、8-乙酸仲丁酯。

2.4 感官评价分析

四种干燥方式对竹荪感官特性的影响见图 4, 由图可知, 不同干燥方式的竹荪粉感官评定结果表现出相似性, 主要呈现出蘑菇香、焦香、脂肪香, 稍有果香、青草香, 夹杂些许泥土香、花香等香味。此外, 不同干燥方式对整体风味亦具有一定差异性。将感官评价与 GC-MS、GC-IMS 结合分析可知, 相较于其他的干燥方式, AID 干燥样品具有较强的青草香与坚果香, 这可能与己醛、环己酮、吡嗪类化合物等

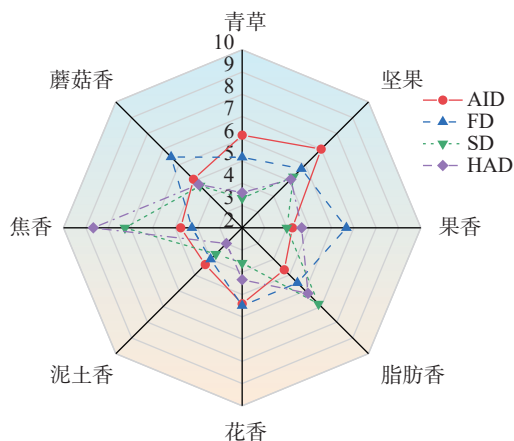


图 4 感官评价雷达图

Fig.4 Radar profile from sensory evaluation

差异挥发性有机物含量较高有关。FD 干燥后蘑菇

香和果香最为突出,这是由于FD是非热加工,(E)-2-己烯醛、丁基醚、1-辛烯-3-酮等具有明显蘑菇气味的VOCs得到了较好的保存,与GC-MS、GC-IMS的定量分析结果相符。SD和HAD样品都具有较强的脂肪香和焦香,SD样品加工过程中经历了高温过程,可促进蛋白质变性,发生了较多的美拉德反应,使得具有脂肪香和焦香味的VOCs释放增多。而HAD样品经历了较长时间的热加工,促进了壬烯醛-M、乙醛、2-乙基呋喃等具有脂肪香、焦香味VOCs的释放。

3 结论

本文采用HS-SPME-GC-MS和HS-GC-IMS技术结合OPLS-DA分析了HAD、SD、FD、AID四种干燥方式制备红托竹荪干品的VOCs,并结合感官分析探究不同干制方法红托竹荪特征香气物质的差异。HS-SPME-GC-MS在红托竹荪干品中鉴定出87种化合物,包括酯类化合物19种、醛类化合物18种、酮类化合物13种、烷烃类化合物9种、醇类化合物6种、烯烃类化合物2种、吡嗪类化合物4种和其他类化合物16种。不同干燥方式竹荪干品VOCs种类和含量具有显著差异。HS-GC-IMS共检测出118种成分,鉴定出97种成分,包括醛类16种,酯类21种,酮类14种,醇类14种,吡嗪类7种和其他类25种。二维俯视图可以直观看出四种干燥方法对VOCs的影响存在较大差异,指纹图谱结果表明FD能较好的保留红托竹荪VOCs的种类和含量。

将GC-MS、GC-IMS结果与感官评价结果结合分析可知,4种干燥方式的红托竹荪都具有良好的挥发性风味。其中FD后的竹荪样品保持着更好的丰度,可能是由于加热造成红托竹荪特征香气物质的损失。AID干燥样品具有较强的青草香与坚果香,这与其己醛、环己酮、吡嗪类化合物含量较高有关。而FD干燥后蘑菇香和果香最为突出,可能由于FD是非热加工,(E)-2-己烯醛、丁基醚、1-辛烯-3-酮等具有明显蘑菇气味的VOCs得到了较好的保存。高温长时间加热促进了壬烯醛-M、乙醛、2-乙基呋喃等脂肪香、焦香VOCs的释放,因此SD和HAD样品都具有较强的脂肪香和焦香。本研究从挥发性成分和香气特征的角度,分析了不同干燥方式对竹荪间风味的差异影响,为红托竹荪干制方式的选择提供了选择依据。

© The Author(s) 2025. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] ZHANG Z, WANG L, ZHENG B, et al. *In vitro* digestive properties of *Dictyophora indusiata* polysaccharide by steam explosion pretreatment methods[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 265: 131116.
- [2] WANG W, SONG X, ZHANG J, et al. Antioxidation, hepatic and renal-protection of water-extractable polysaccharides by *Dictyophora indusiata* on obese mice[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 134: 290–301.
- [3] 孟令帅, 王瑞, 郑婷婷, 等. 不同干燥方式对红托竹荪感官品质的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2023, 49(7): 249–263. [MENG L S, WANG R, ZHENG T T, et al. Effects of different drying methods on sensory quality of *Dictyophora rubrovolvata*[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2023, 49(7): 249–263.]
- [4] ZENG Z, WANG J, WEN X, et al. Metabolomic analysis provides insights into the mechanism of color and taste changes in *Dictyophora indusiata* fruiting bodies under different drying processes[J]. *Food Research International*, 2022, 162: 112090.
- [5] 邹青青, 黄明泉, 孙宝国, 等. 同时蒸馏萃取结合GC-MS分析红托竹荪挥发性成分[J]. *食品工业科技*, 2011, 32(10): 425–430. [ZOU Q Q, HUANG M Q, SUN B G, et al. Analysis of volatile components in *Dictyophora rubrovolvata* Zang, ji et liou by simultaneous distillation extraction and GC-MS[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2011, 32(10): 425–430.]
- [6] 盛梦龙, 林松毅, 马婷婷, 等. 不同干燥方式对香菇粉物化特性、抗氧化活性和风味的影响[J]. *食品科学*, 2024, 45(19): 192–200. [SHENG M L, LIN S Y, MA T T, et al. Effects of physicochemical properties, antioxidant activities and flavor profiles of *Lentinus edodes* powder by different drying methods[J]. *Food Science*, 2024, 45(19): 192–200.]
- [7] 陈俊宇, 凌建刚, 杜丽慧, 等. 基于GC-IMS技术分析不同干燥方式花菇的挥发性风味成分差异[J]. *食品与机械*, 2024, 40(6): 43–52. [CHEN J Y, LING J G, DU L H, et al. Differences in volatile components between different drying methods of *Lentinus edodes* analyzed by GC-IMS[J]. *Food & Machinery*, 2024, 40(6): 43–52.]
- [8] 赵珂, 肖旭霖. 核桃气体射流冲击干燥特性及干燥模型[J]. *中国农业科学*, 2015, 48(13): 2612–2621. [ZHAO K, XIAO X L. Drying characteristics and model of walnut in air-impingement jet dryer[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2015, 48(13): 2612–2621.]
- [9] 谭卓弘, 李艾青, 陈田玺, 等. 脱盐海参气体射流冲击干燥特性及复水品质[J]. *食品研究与开发*, 2024, 45(7): 17–26. [TAN Z H, LI A Q, CHEN T X, et al. Drying characteristics and rehydration quality of desalinated sea cucumber by gas jet impingement drying[J]. *Food Research and Development*, 2024, 45(7): 17–26.]
- [10] ZHANG J G, WANG J J, ZHANG W W, et al. Metabolomics and HS-SPME-GC-MS-based analysis of quality succession patterns and flavor characteristics changes during the fermentation of *Lycium barbarum* and *Polygonatum cyrtoneura* compound wine[J]. *Food Research International*, 2024, 184: 114270.
- [11] 连希希, 孙佳宁, 孙伶俐, 等. 不同方法提取香菇中挥发性成分的测定[J]. *中国酿造*, 2022, 41(6): 237–242. [LIAN X X, SUN J N, SUN L L, et al. Determination of volatile components in *Lentinula edodes* extracted by different methods[J]. *China Brewing*, 2022, 41(6): 237–242.]
- [12] 秦玉川, 吴德平, 王丽玲, 等. 基于HS-SPME-GC-MS法分析不同干燥条件对皱环球盖菇挥发性成分的影响[J]. *食品科学*, 2022, 43(24): 273–280. [QIN Y C, WU D P, WANG L L, et al. The effects of different drying conditions on the volatile components of *Stropharia rugoso-annulata* were analyzed by HS-SPME-GC-MS[J]. *Food Science*, 2022, 43(24): 273–280.]
- [13] 包陈力根, 关淳博, 辛明航, 等. HS-SPME-GC-MS结合电子鼻分析烘烤对大球盖菇挥发性风味物质的影响[J]. *食品科学*,

- 2022, 43(14): 226–233. [BAO C L G, GUAN C B, XIN M H, et al. The effects of baking on the volatile flavor compounds of *Stropharia rugoso-annulata* were analyzed by HS-SPME-GC-MS combined with electronic nose[J]. Food Science, 2022, 43(14): 226–233.]
- [14] WANG S, CHEN H, SUN B. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS)[J]. Food Chemistry, 2020, 315: 126158.
- [15] LI X, ZENG X, SONG H, et al. Characterization of the aroma profiles of cold and hot break tomato pastes by GC-O-MS, GC×G C-O-TOF-MS, and GC-IMS[J]. Food Chemistry, 2023, 405: 134823.
- [16] YANG X, CHEN Q, LIU S, et al. Characterization of the effect of different cooking methods on volatile compounds in fish cakes using a combination of GC-MS and GC-IMS[J]. Food Chemistry: X, 2024, 22: 101291.
- [17] 李为兰, 杨豪, 资璐熙, 等. 基于香气与滋味物质特征分析不同干燥方式美味牛肝菌的风味差异[J]. 食品科学, 2024, 45(11): 163–174. [LI W L, YANG H, ZI L X, et al. Based on the characteristics of aroma and taste substances, the flavor differences of *Boletus edulis* with different drying methods were analyzed[J]. Food Science, 2024, 45(11): 163–174.]
- [18] 宋俊呈, 刘宏, 王笑笑, 等. 产花香风味葡萄牙棒孢酵母的筛选及其对咖啡品质的影响[J/OL]. 食品工业科技: 1–16[2025-04-07]. <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2024100353>. [SONG J C, LIU H, WANG X X, et al. Screening of *Portuguese colletotrichum* yeast with floral flavor and its impact on coffee quality [J/OL]. Science and Technology of Food Industry: 1–16[2025-04-07]. <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2024100353>.]
- [19] 孙宝国, 陈海涛. 食用调香术[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2010. [SUN B G, CHEN H T. Edible flavoring[M]. 2nd. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.]
- [20] 谢煥雄, 胡志超, 王海鸥, 等. 真空冷冻干燥对柠檬挥发性风味化合物保留的影响[J]. 农业工程学报, 2018, 34(22): 282–290. [XIE H X, HU Z C, WANG H O, et al. Effect of vacuum freeze-drying on the retention of volatile flavor compounds in lemon[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2018, 34(22): 282–290.]
- [21] 吴玉珍, 王洁琼, 余海涛, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 和 OAV 分析不同干燥方式菊花脑的挥发性物质差异[J]. 食品科学, 2023, 44(8): 228–237. [WU Y Z, WANG J Q, YU H T, et al. Based on HS-SPME-GC-MS and OAV, the differences of volatile substances in chrysanthemum brain dried by different drying methods were analyzed[J]. Food Science, 2023, 44(8): 228–237.]
- [22] CARMONA-ESCUITIA R P, PONCE-ALQUICIRA E, GARCIA-PARRA M D, et al. Changes in the sensory odor profile during *Chorizo* maturation and their relationship with volatile compound patterns by partial least square regression (PLS)[J]. Foods, 2023, 12(5): 932.
- [23] 周菁. 桂花裹衣花生的研制及品质分析[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2023. [ZHOU J. Preparation and quality analysis of osmanthus coated peanuts[D]. Shenyang: Shenyang Agriculture University, 2023.]
- [24] LI W, ZI L, XU N, et al. Identification of characteristic flavor compounds of *Boletus edulis* from different regions based on by E-nose, HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS[J]. Food Chemistry: X, 2024, 23: 101601.
- [25] LI M, YANG R, ZHANG H, et al. Development of a flavor fingerprint by HS-GC-IMS with PCA for volatile compounds of *Tricholoma matsutake* Singer[J]. Food Chemistry, 2019, 290: 32–39.
- [26] 杨智博, 张子涵, 何依璇, 等. 基于 GC-IMS 和 HS-SPME-GC-MS 技术探究带皮发酵对猕猴桃果酒挥发性物质的影响[J]. 食品科学, 2024, 45(21): 203–212. [YANG Z B, ZHANG Z H, HE Y X, et al. Effect of fermentation with peel on volatile compounds in Kiwi wines based on headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Food Science, 2024, 45(21): 203–212.]
- [27] SELLI S, GUCLU G, SEVINDIK O, et al. Variations in the key aroma and phenolic compounds of champignon (*Agaricus bisporus*) and oyster (*Pleurotus ostreatus*) mushrooms after two cooking treatments as elucidated by GC-MS-O and LC-DAD-ESI-MS/MS[J]. Food Chemistry, 2021, 354: 129576.
- [28] KANG C, ZHANG Y, ZHANG M, et al. Screening of specific quantitative peptides of beef by LC-MS/MS coupled with OPLS-DA[J]. Food Chemistry, 2022, 387: 132932.
- [29] 杨学博, 陈秋翰, 刘寿春, 等. 基于 GC-IMS 和 OPLS-DA 分析酵母-藿香复合对罗非鱼脱腥效果的影响[J/OL]. 食品与发酵工业: 1–11[2024-07-01]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.036573>. [YANG X B, CHEN Q H, LIU S C, et al. Effect of yeast- *Agastache rugosus* complex on deodorization of tilapia based on GC-IMS and OPLS-DA[J/OL]. Food and Fermentation Industries: 1–11[2024-07-01]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.036573>.]
- [30] 邵淑贤, 徐梦婷, 林燕萍, 等. 基于电子鼻与 HS-SPME-GC-MS 技术对不同产地黄观音乌龙茶香气差异分析[J]. 食品科学, 2023, 44(4): 232–239. [SHAO S X, XU M T, LIN Y P, et al. Differential analysis of aroma components of Huangguanyin Oolong Tea from different geographical origins using electronic nose and headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Science, 2023, 44(4): 232–239.]
- [31] OLIVEIRA L F C, TEGA D U, DUARTE G H B, et al. Foodomics for agroecology: Differentiation of volatile profile in mint (*Mentha×gracilis* Sole) from permaculture, organic and conventional agricultural systems using HS-SPME/GC-MS[J]. Food Research International, 2022, 155: 111107.