

# 西藏产双孢菇(*Agaricus bisporus*)挥发性呈香成分初探\*

闫素君<sup>1</sup>, 谢惜媚<sup>2</sup>, 林素贞<sup>1</sup>, 徐爱国<sup>3</sup>, 蒋思萍<sup>3</sup>, 陈彬<sup>3</sup>, 刘在民<sup>4</sup>, 刘岚<sup>4</sup>

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

2. 中山大学测试中心, 广东 广州 510275;

3. 西藏自治区高原生物研究所高原真菌重点实验室, 西藏自治区 拉萨 850001;

4. 中山大学海洋学院, 广东 广州 510275)

**摘要:** 文章采用水蒸气蒸馏法提取来自西藏的3个双孢菇样品(*Agaricus bisporus*)的挥发油, 以1个广州样品作为对照。通过加入薄荷醇作为参照标准物质的方法, 应用气相色谱-质谱法结合NIST谱库检索研究了样品中的挥发性化学成分和相对含量, 从4个双孢菇样品中分析鉴定了40个化合物。藏产编号为2796, 709, 694中的含量分别为43.10%, 37.15%, 31.34%, 其中含量较高的挥发性成分依次为苯甲醇、糠醛、苯甲醛和柏木醇; 广州样品0107号的含量为27.24%, 其中除含量较高的苯甲醇、糠醛、糠醇外, 尚有2-(1, 1-二甲基乙基)-3-甲基-环氧乙烷, 2-丙烯醇和马索亚内酯。研究结果表明菌种来源、产地气候、栽培方式会影响双孢菇的风味, 为双孢菇的综合开发利用提供了理论依据。

**关键词:** 双孢菇; 挥发性化学成分; 水蒸气蒸馏; 气相色谱-质谱联用

**中图分类号:** R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2015)01-0070-04

## Study on Volatile Flavor Components from *Agaricus bisporus* of Tibet

YAN Sujun<sup>1</sup>, XIE Ximei<sup>2</sup>, LIN Suzhen<sup>1</sup>, XU Aiguo<sup>3</sup>, JIANG Siping<sup>3</sup>, CHEN Bin<sup>3</sup>, LIU Zaimin<sup>4</sup>, LIU Lan<sup>4</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Instrumental and Analysis Research Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

3. Key Laboratory of Plateau Fungus, Tibet Plateau Institute of Biology, Lhasa 850001, China;

4. School of Marine Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** The volatile oil was extracted from 3 samples *Agaricus bisporus* of Tibet using a steam distillation method, compared with 1 sample of Guangzhou. Forty volatile compounds were identified with GC-MS analysis and the NIST spectral library search. Through an area normalization method by adding menthol as reference material, the relative contents of No. 2796, No. 709, No. 694 from Tibet were determined to be 43.10%, 37.15%, 31.34% respectively with the high content volatile compounds benzyl alcohol, furancarboxaldehyde, benzaldehyde, Cedrol. While No.0107 from Guangzhou was 27.24% with compounds benzyl alcohol, furancarboxaldehyde, benzaldehyde, 2-(1, 1-dimethylethyl)-3-methyl-Oxirane, 5, 6-dihydro-6-pentyl-2H-Pyran-2-one and 2-Propen-1-ol. The results showed that fungus source, origin of climate, cultivation methods affected the flavor of *Agaricus bisporus* and provided theoretical basis for the multiple development and utilization of *Agaricus bisporus*.

**Key words:** *Agaricus bisporus*; volatile component; steam distillation; GC-MS

\* 收稿日期: 2014-09-08

**基金项目:** 国家重点基础研究发展计划(973计划)资助项目(2012CB126308); 西藏自治区重点科技项目资助项目《毛瓣绿绒蒿等濒危藏药材内生真菌次级代谢产物及其与宿主互惠共生关系研究》

**作者简介:** 闫素君(1971年生)女; 研究方向: 天然产物化学; 通讯作者: 陈彬, 刘岚; E-mail: chenysishan@126.com

食用菌不但营养价值高，如含有高蛋白低脂肪及丰富的膳食纤维、各种维生素和人体必需的矿物质元素，而且还含有多种具有广泛药理作用的活性成分，如多糖类、核苷类和生物碱类等<sup>[1-2]</sup>。除此之外，食用菌还因其含有的挥发性芳香物质而具有独特的香味，这是决定其品质的一个重要因素。

食用菌中挥发性呈香物质主要包括挥发性八碳化合物、含硫化合物和一些酸、酮、醛、酯类化合物等，且不同品种、不同生长部位以及不同发育阶段的食用菌所含的成分和含量均有所差异<sup>[3]</sup>。李秦等对新鲜平菇与香菇子实体中的芳香成分进行比较分析，发现平菇中的主要成分是酸类物质，香菇中的主要成分是蘑菇醇、正十六烷、二甲基三硫、3-辛醇、3-辛酮和亚油酸<sup>[4]</sup>。郑建仙等应用同时蒸馏萃取法从福建香菇的伞部和柄部分别鉴定出 24 种和 8 种含硫化合物的挥发性成分，其中以含硫杂环化合物最为重要<sup>[5]</sup>。

双孢菇 *Agaricus bisporus* 隶属真菌门 (Eumycota)，担子菌亚门 (Basidiomycotina)，伞菌纲 (Agaricomycetes)，伞菌目 (Agaricales)，伞菌科 (Agaricaceae)，蘑菇属 (*Agaricus*)，是唯一确定了染色体组型的食用菌栽培菌种，也是世界食用菌生产中最大的一个菇种，分布地域较广泛，具有较高的营养价值和药用价值，享有“素中之王”的美称<sup>[6-7]</sup>。其人工栽培始于法国路易十四时代，距今约有 300 年，从原始的自然采种开始，经历了纯种培养、组织分离、孢子分离、杂交育种等阶段，为双孢菇的商业性栽培提供了许多重要的品种<sup>[8]</sup>。

目前，国内对双孢菇的化学研究主要集中在多糖、多酚等活性成分，而对于双孢菇呈味物质的研究尤其是针对挥发性呈香化学物质的研究则相对较少<sup>[9]</sup>。本文对西藏拉萨 3 个不同来源的双孢菇样品 (编号为 694, 709, 2796) 采用水蒸气蒸馏法提取挥发油，利用薄荷醇作为参照标准物质，应用气相色谱-质谱法结合 NIST 谱库检索研究了挥发油中的化学成分，峰面积归一化法确定样品中各成分的相对含量，并与 1 个广州样品 (编号 0107) 进行对比。共从 4 个双孢菇样品中分析鉴定得到 40 个挥发性化学成分，根据分析结果比较了不同样品中挥发性成分的异同，为双孢菇的综合开发利用提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及条件

美国 Voyager 气-质联用仪。色谱柱 TG

WAXMS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)，载气 He 气，流量 2 mL/min；进样量 1 mL，分流进样，分流比 15:1；柱起始温度 40 °C，保持 3 min，以 10 °C/min 升至 200 °C，然后以 10 °C/min 升至 240 °C，保持 2 min；电离方式 EI；离子源温度 200 °C，GC 界面温度 240 °C，检测器电压 400 V；采用全扫描模式，扫描质量范围 19 ~ 450 amu。标准谱库为美国 NIST 05 谱库。

### 1.2 实验试剂

色谱纯薄荷醇，去离子水，乙醚，无水硫酸钠，氯化钠都为分析纯。

### 1.3 实验样品与制备

来自西藏拉萨的 3 个双孢菇样品，其中 694 号采自西藏林芝鲁朗镇，709 号采自西藏林芝八一镇，由中国科学院微生物研究所分离菌种、筛选和驯化后在西藏拉萨栽培试种成功；2796 号为福建农科院人工栽培双孢菇 As2796，在西藏拉萨栽培试种成功。1 个双孢菇样品 0107 号来自广州产人工栽培菌种。样品种属由中国科学院北京微生物所姚一健研究员鉴定。

4 个待测样品制备方法：蘑菇切片，50 °C 烘干，粉碎机粉碎，密封储存。

### 1.4 挥发性成分提取方法

使用水蒸气蒸馏法提取挥发油，选择薄荷醇作为参照物质。称取 12.00 g 双孢菇样品，依次加入 120 mL 去离子水和 30.00 g NaCl，静置 30 min 后加入 0.05 mL 浓度为 1.0 mg/mL 的薄荷醇乙醚溶液，加热搅拌并持续回流 8 h。乙醚萃取提取液 3 次，合并后浓缩为 1 mL，经 GC-MS 检测。

## 2 样品测试结果讨论

4 个双孢菇样品挥发性成分的总离子流谱图如图 1 所示。

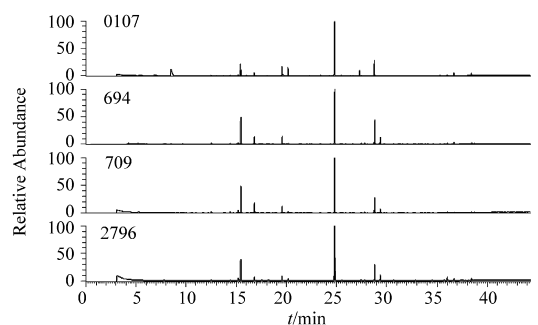


图 1 4 个双孢菇样品挥发性成分的总离子流谱图  
Fig. 1 Total ion chromatograms of volatile components from *Agaricus bisporus*

结合 NIST 谱库检索, 从 4 个样品中共分析鉴定了 40 个化合物, 检索结果见表 1, 其与参照物的相对峰面积见表 2 (编号为 19 的物质为参照物薄荷醇)。

表 1 双孢菇挥发性化学成分检索结果

Table 1 Volatile components from *Agaricus bisporus*

峰编号	$t_R$ /min	化合物名称	$M_r$	分子式	相似度
1	5.18	Hexanal 己醛	100	$C_6H_{12}O$	762
2	6.09	2-Propen-1-ol 2-丙烯醇	58	$C_3H_6O$	787
3	7.78	4-methyl-2-Hexanone 4-甲基-2 己酮	114	$C_7H_{14}O$	755
4	8.50	2- (1, 1-dimethylethyl) -3-methyl-Oxirane 2- (1, 1-二甲甲基) -3-甲基-环氧乙烷	114	$C_7H_{14}O$	721
5	9.10	5-Furfuryl hydantoin 5-糠基乙内酰脲	180	$C_8H_8N_2O_3$	701
6	9.68	2-methyl-4-propyl-Oxetane 2-甲基-4-丙基-氧杂环丁烷	114	$C_7H_{14}O$	737
7	12.46	1-Hexanol 正己醇	102	$C_6H_{14}O$	820
8	13.64	2-butoxy-Ethanol 2-丁氧基乙醇	118	$C_6H_{14}O_2$	802
9	13.83	3, 5-Octadien-2-ol 3, 5-辛二烯-2-醇	126	$C_8H_{14}O$	842
10	14.33	7-Oxabicyclo [2.2.1] hept-5-en-2-one 7-氧杂二环 [2, 2, 1] 己-5-烯-2-酮	110	$C_6H_6O_2$	741
11	15.02	1-Nonen-3-ol 1-壬烯-3-醇	142	$C_9H_{18}O$	786
12	15.18	Acetic acid 乙酸	60	$C_2H_4O_2$	720
13	15.42	Furfural 糠醛	96	$C_5H_4O_2$	921
14	15.98	2-ethyl-1-Hexanol 2-乙基-1-己醇	130	$C_8H_{18}O$	881
15	16.67	2-methyl-Hex-2-yn-4-one 6-甲基-2-庚炔-4-酮	110	$C_7H_{10}O$	680
16	16.77	Benzaldehyde 苯甲醛	106	$C_7H_6O$	892
17	16.92	Cedrene 雪松烯	204	$C_{15}H_{24}$	781
18	18.04	5-methyl-2-Furancarboxaldehyde 5-甲基-2-糠醛	110	$C_6H_6O_2$	720
19	19.56	5-methyl-2- (1-methylethyl) -, (1 $\alpha$ , 2 $\alpha$ , 5 $\alpha$ ) -Cyclohexanol 薄荷醇	156	$C_{10}H_{20}O$	915
20	19.62	Benzeneacetaldehyde 苯乙醛	120	$C_8H_8O$	890
21	20.17	2-Furanmethanol 2-糠醇	98	$C_5H_6O_2$	792
22	22.32	Aniline 苯胺	93	$C_6H_7N$	700
23	24.81	Benzyl Alcohol 苯甲醇	108	$C_7H_8O$	887
24	25.50	Butylated Hydroxytoluene 二叔丁基对甲酚	220	$C_{15}H_{24}O$	870
25	27.32	5, 6-dihydro-6-pentyl-2H-Pyran-2-one 马索亚内酯	168	$C_{10}H_{16}O_2$	774
26	27.46	2-methyl-Phenol 2-甲基苯酚	108	$C_7H_8O$	818
27	27.81	dihydro-5-pentyl-2 (3H) -Furanone 二氢-5-戊基-2 (3H) -呋喃酮	156	$C_9H_{16}O_2$	815
28	28.18	Nerolidyl acetate 乙酸橙花叔醇酯	264	$C_{17}H_{28}O_2$	810
29	29.26	7-Methoxy-2, 2, 4, 8-tetramethyltricyclo [5.3.1.0 (4, 11)] undecane 7-甲氧基-2, 2, 4, 8-四甲基三环 [5.3.1.0 (4, 11)] 十一烷	236	$C_{16}H_{28}O$	709
30	29.40	Cedrol 柏木醇	222	$C_{15}H_{26}O$	905
31	30.72	1-Heptatriacotanol 三十七醇	536	$C_{37}H_{76}O$	718
32	31.36	Pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester 14-甲基十五烷酸甲酯	270	$C_{17}H_{34}O_2$	711
33	32.05	9H-Pyrido [3, 4-b] indole 9H-吡啶 [3, 4-b] 吡啶	168	$C_{11}H_8N_2$	685
34	32.81	2, 6, 10-trimethyl-Tetradecane 2, 6, 10-三甲基十四烷	240	$C_{17}H_{36}$	741
35	33.34	1H-Phenylene 非那烯	166	$C_{13}H_{10}$	827
36	35.29	m-Aminophenylacetylene 间氨基苯乙炔	117	$C_8H_7N$	793
37	35.72	[1, 1'-Bicyclopropyl] -2-octanoic acid, 2'-hexyl-, methyl ester [1, 1'-双环丙基] -2-辛酸-2'-己基-甲酯	322	$C_{21}H_{38}O_2$	686
38	36.03	9, 12-Octadecadienoic acid (Z, Z) -, methyl ester 9, 12-亚油酸甲酯	294	$C_{19}H_{34}O_2$	896
39	36.49	9, 12-Octadecadienoic acid, ethyl ester 9, 12-亚油酸乙酯	308	$C_{20}H_{36}O_2$	894
40	37.46	25-desacetoxy-Cucurbitacin b 25-去乙酰氧基葫芦素 B	500	$C_{30}H_{44}O_6$	704
41	38.70	Phenanthrene 菲	178	$C_{14}H_{10}$	904

表 2 双孢菇挥发性化学成分相对含量

Table 2 Relative contents of volatile components from

*Agaricus bisporus*

峰编号	$t_R/\text{min}$	各样品中挥发性化学成分相对峰面积			
		2796 号	709 号	694 号	0107 号
1	5.18		0.68	0.22	
2	6.09				1.39
3	7.78	0.56	0.47	0.41	
4	8.50	0.13	0.12	0.17	5.36
5	9.10	0.06	0.09		0.12
6	9.68	0.09	0.09	0.13	
7	12.46	0.51	0.37	0.40	0.21
8	13.64				0.22
9	13.83		0.07		
10	14.33	0.60	0.53	0.32	0.20
11	15.02	0.10	0.06	0.05	
12	15.18	1.41	0.96	0.44	0.30
13	15.42	9.12	9.53	7.69	2.59
14	15.98				0.17
15	16.67	0.12	0.04	0.05	0.04
16	16.77	1.66	3.18	1.91	0.84
17	16.92	0.27	0.09	0.11	0.12
18	18.04				0.11
19	19.56	1.00	1.00	1.00	1.00
20	19.62			0.25	0.65
21	20.17	0.74	0.39	0.21	1.43
22	22.32				0.10
23	24.81	21.60	17.88	17.06	11.38
24	25.50		0.20	0.23	0.24
25	27.32				1.05
26	27.46	0.56	0.22	0.28	0.12
27	27.81	0.35	0.19	0.20	
28	28.18			0.05	
29	29.26	0.20	0.10	0.12	0.09
30	29.40	2.45	1.15	1.69	0.08
31	30.72	0.26	0.09	0.13	
32	31.36	0.10			0.07
33	32.05		0.04	0.06	
34	32.81	0.24			
35	33.34	0.13	0.06	0.07	
36	35.29			0.04	0.18
37	35.72		0.13	0.21	
38	36.03	1.41	0.34	0.39	0.18
39	36.49	0.15		0.05	
40	37.46			0.06	
41	38.70	0.28	0.08	0.17	

表 1 和表 2 的测试结果表明：样品 2796 号含有 25 个化学成分，检出率占乙醚提取物的 43.10%，在 4 个样品中最高，其中醛、酮、醇及酯类化合物共 15 个，含量为 39.73%；样品 709 号

含有 27 个化学成分，检出率占乙醚提取物的 37.15%，其中醛、酮、醇及酯类化合物共 16 个，含量为 35.72%；样品 694 号含有 30 个化学成分，检出率占乙醚提取物的 33.17%，其中醛、酮、醇及酯类化合物共 18 个，含量为 31.34%；广州样品 0107 号含有 25 个化学成分，与西藏的 3 个样品相比，检出率占乙醚提取物的含量最低，为 27.24%，含有的醛、酮、醇及酯类化合物共 16 个，含量为 22.73%。从测试结果还可发现：样品 694 号，709 号中含量较高的挥发性成分高度一致，依次为苯甲醇、糠醛、苯甲醛和柏木醇，分别占总挥发物含量的 85.5%，85.4%；样品 2796 号除上述 4 种物质外（占总含量的 81.7%），尚含有 0.15% 的 9, 12-亚油酸甲酯；广州样品 0107 号中除含量较高的为苯甲醇、糠醛、糠醇外，尚含有 2-(1, 1-二甲基乙基)-3-甲基-环氧乙烷 (5.36%)，2-丙烯醇 (1.39%) 和马索亚内酯 (1.05%)，与西藏的 3 个样品结果有明显不同。文献报道食用菌挥发性成分中醛、酮、醇及酯类的化合物含量较多，本文研究结果与之一致<sup>[3]</sup>。

4 个样品的 GC-MS 定性和定量结果表明：来源于西藏地区的双孢菇样品，其挥发性化学成分含量较高，其中野生菌种驯化后栽培的样品 694 号，709 号高含量挥发性成分高度一致，内地引进栽培的样品与之稍有不同；而广州样品 0107 号与其他 3 个西藏样品比较其挥发性成分和含量差异较大。由此证明菌种来源，产地气候，栽培方式的不同会影响其风味<sup>[10-11]</sup>。西藏拉萨位于青藏高原的南部，纬度较低，海拔高，日照时间长，昼夜温差大，且采用藏区特有的青稞桔杆进行双孢菇的栽培，可能影响了双孢菇菌株生长及其挥发性代谢产物的种类和含量，从而具有独特的风味。本文研究结果为双孢菇的综合开发利用提供了理论依据，可充分利用极具优势的西藏野生蘑菇资源，具有很好的经济价值。

#### 参考文献：

- [1] 张树庭. 食用菌的营养与保健、药用价值[J]. 浙江食用菌, 2007(1): 5-8.
- [2] GUILLAMON Eva, GARCIA-LAFUENTE Ana, LOZANO Miguel. Edible mushrooms: role in the prevention of cardiovascular diseases[J]. Fitoterapia, 2010, 81: 715-723.
- [3] 谷镇, 杨焱. 食用菌呈香呈味物质研究进展[J]. 食品工业科技, 2013, 34(5): 363-367.

到明显的液晶织构。在四氢呋喃/水混合溶剂体系中,利用荧光发射光谱证明了所合成的化合物具有明显的聚集诱导发光性能。化合物样品在四氢呋喃/水混合体系中能形成纳米棒聚集集体。

### 参考文献:

- [1] TANG B Z, QIN A J. Aggregation-induced emission: Applications[M]. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd. 2013.
- [2] HONG Y N, LAM J W Y, TANG B Z. Aggregation-induced emission[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40: 5361 - 5388.
- [3] ZHANG X Q, CHI Z G, XU B J, et al. Synthesis of blue light emitting bis(triphenylethylene) derivatives: a case of aggregation-induced emission enhancement[J]. Dyes and Pigments, 2011, 89: 56 - 62.
- [4] ZHANG X Q, CHI Z G, LI H Y, et al. Synthesis and properties of novel aggregation-induced emission compounds with combined tetraphenylethylene and dicarbazolyl triphenylethylene moieties[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21: 1788 - 1796.
- [5] LI X F, ZHANG X Q, CHI Z G, et al. Simple fluorescent probe derived from tetraphenylethylene and benzoquinone for instantaneous biothiols detection[J]. Analytical Methods, 2012, 4: 3338 - 3343.
- [6] CHI Z G, ZHANG X Q, XU B J, et al. Recent advances in organic mechanofluorochromic materials[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41: 3878 - 3896.
- [7] SCHREIVOGEL A, MAURER J, WINTER R, et al. Synthesis and electrochemical properties of tetrasubstituted tetraphenylethenes[J]. European Journal of Organic Chemistry, 2006(15): 3395 - 3404.
- [8] LI D M, ZHENG Y S. Single-hole hollow nanospheres from enantioselective self-assembly of chiral AIE carboxylic acid and amine[J]. Journal of Organic Chemistry, 2011, 76: 1100 - 1108.
- [9] TANG Y, ZHOU L P, LI J X, et al. Giant nanotubes loaded with artificial peroxidase centers: self-assembly of supramolecular amphiphiles as a tool to functionalize nanotubes[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49: 3920 - 3924.
- [10] WAN J H, MAO L Y, LI Y B, et al. Self-assembly of novel fluorescent silole derivatives into different supramolecular aggregates: fibre, liquid crystal and monolayer[J]. Soft Matter, 2010, 6: 3195 - 3201.
- [11] TONG X, ZHAO Y, AN B K, et al. Fluorescent liquid-crystal gels with electrically switchable photoluminescence[J]. Advanced Functional Materials, 2006, 16: 1799 - 1804.
- [12] SCHULTZ A, DIELE S, LASCHAT S, et al. Novel columnar tetraphenylethenes via McMurry coupling[J]. Advanced Functional Materials, 2001, 11: 441 - 446.
- [13] LUO M, ZHOU X, CHI Z G, et al. Synthesis and properties of gelators derived from tetraphenylethylene and gallic acid with aggregation-induced emission[J]. Journal of Molecular and Engineering Materials, 2013, 1: 1340007(1) - 1340007(20).
- [14] 张锡奇, 杨志涌, 陈美娜, 等. 含 *N*-己基吩噻嗪和 *N*-己基咪唑基团的联苯乙烯类有机发光材料的合成及其性能研究[J]. 中山大学学报:自然科学版, 2009, 48(6): 58 - 62.

(上接第73页)

- [4] 李秦, 海洋, 师会勤. 平菇与香菇挥发性香气成分的GC/MS分析比较[J]. 化学与生物工程, 2010, 27(2): 87 - 89.
- [5] 郑建仙. 福建香菇风味物质的分离与鉴定[J]. 中国食用菌, 1995, 14(6): 3 - 6.
- [6] 吕作舟. 食用菌栽培学[M]. 北京:高等教育出版社, 2006:109 - 112.
- [7] WHITEFORD J R, THURSTON C F. The molecular genetics of cultivated mushrooms[J]. Advances in Microbial Physiology, 2000, 42: 1 - 23.
- [8] 周希华, 姜国华, 张学玲. 双孢菇的品种类型及菌种质量[J]. 北方园艺, 2008(4): 244 - 245.
- [9] 叶明智, 黄劲松. 双孢蘑菇中活性成分的研究进展[J]. 农产品加工·学刊, 2008(10): 14 - 15.
- [10] 王泽生, 廖剑华, 李洪荣, 等. 中国西藏野生双孢蘑菇菌株的生物学特性研究[C]. 首届全国食用菌中青年专家学术交流会议论文集, 2006: 28 - 34.
- [11] 吴时敏. 食用蘑菇产天然挥发性风味化合物研究进展[J]. 食品与生物技术学报, 2009, 28(1): 1 - 7.