

中国香菇风味成份的分离与鉴定

刘杨岷 王林祥 袁身淑 汤 坚
(无锡轻工业学院)

[摘要]应用“同时蒸馏-萃取”(SDE)装置提取出干香菇的挥发性风味成份。再由旋转带式蒸馏器浓缩样品。经 GC/MS 鉴定出 91 种组份。包括硫醚、硫醇和含硫成环化合物、噻唑、呋喃和吡嗪等类杂环化合物,以及醇、醛、酮、酯等。硫化物中的 3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷首次被发现。

引 言

香菇 *Lentinus edodes* (Berk.) Sing., 是世界第二大食用菌,被称为蘑菇之王^[1]。我国是香菇栽培的发源地,历史悠久,是出口最多的国家之一。野生香菇主要分布于我国南方以及朝鲜、日本、菲律宾等地^[1]。

香菇味道鲜美,风味独特。目前文献报道的香菇香气成份近 150 种^[2]。每种香菇都有自己的香气特点,组份及含量也各有不同,这与生长环境、气候和品种诸多因素有关。中国香菇历来就是倍受欢迎的食品,具有很高的营养和药用价值^[1],但对其风味成份了解甚少。本工作对此作了分析研究。

器 材 与 方 法

1. 中国干香菇挥发成份的分离

样品:市售一级福建产干香菇,去柄切成小块。

试剂:重蒸的分析纯无水乙醚;分析纯无水硫酸钠,500℃烘 4 小时。

装置:① Schuly 改进的 Likens-Nickerson 型同时蒸馏-萃取器 (SED) 一套^[3]。② Old-show 蒸馏柱。③ Perkin-Elmer 251 型旋转带式蒸馏器 (Perkin-Elmer 公司)。

实验步骤:将 100 克样品置于 2000ml 圆底烧瓶中,加入 1200ml 去离子水,装上 SDE 装置,用电热套加热,保持香菇汤的沸腾。另取 120ml 的重蒸乙醚与沸石一粒加于 250ml 圆底烧瓶中,以水浴锅加热,于 38℃ 连续抽取 2 小时。待冷至室温后,在乙醚中加入适量无水硫酸钠脱水,塞紧瓶塞置于 -20℃ 冰箱中过夜。

1990 年 3 月 6 日收

第一级浓缩:待冰箱中取出的乙醚提取液自然恢复到室温.通过新的无水硫酸钠层过滤至 250ml 圆底烧瓶中,加入沸石.用水浴锅加热,设定回流比为 10:1,在 Oldshow 蒸馏柱上浓缩至乙醚体积为 30ml 左右.

第二级浓缩:应用旋转带装置,蒸馏釜温为 38℃,回流比为 10:1.浓缩至最终体积为 1ml.样品具有香菇样香,供色谱质谱进样.

2. 色谱-质谱分析

仪器: Finnigan-MAT 4610B 色谱质谱联用仪.

色谱条件:弹性石英毛细管柱 DB-5, 0.25mm(id)×30m. He 流量 1ml/min,分流比 10:1,进样 1μl.进样口温度 250℃.起始温度 40℃,保持 3min,升温速率 4℃/min.最终温度 220℃,保持 15min.

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

所得总离子流图见图 1,各组份的质谱图经计算机谱库检索以及与 Eight Index^[4]和 EPA/NIH Mass Spectral Data Base^[5]对照,检出 91 种组份(括号数恒为相对峰面积).

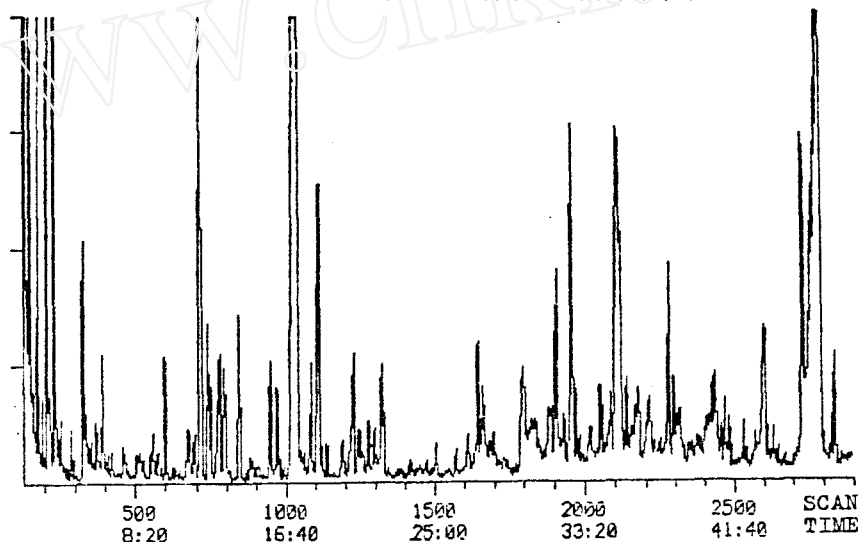


图 1 香菇挥发性物质总离子流图

硫醚和多硫醚 二甲基二硫醚(5.78)、甲基丙基硫醚(0.08)、二甲基三硫醚(7.73)、甲基甲硫甲基二硫醚(6.14)、三甲硫基甲烷(0.03);

硫醇和含硫的醛 1,2-乙二硫醇(2.56)、3-甲基-2-丁硫醇(0.03)、戊硫醇(0.03)、3-甲硫基丙醛(0.37);

含硫杂环化合物 甲基硫杂环丙烷(4.78)、1,2,4-三硫杂环戊烷(15.29)、1,4-二硫杂环乙烷(1.41)、3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷(0.06)、1,3,5-三硫杂环己烷(1.13)、3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷的异构体(0.20)、1,2,4,5-四硫杂环己烷(0.84)、1,2,3,5-四硫杂环己烷(0.20)、1,2,4,6-四硫杂环庚烷(2.15)、1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷(香菇精)(1.12);

噻吩类 噻吩(0.06)、2-甲基噻吩(0.06)、3-甲基噻吩(0.20)、3-甲酰噻吩(0.06)、2-甲酰噻吩(1.52);

噻唑类 噻唑(4.48)、异噻唑(0.05)、5-甲基异噻唑(0.03)、4-甲基异噻唑(0.06)、2-丙基噻唑(2.03);

咪唑类 2-咪唑甲醇(0.17)、3-异丁基-2,3-二氢咪唑(0.19)、3-戊基咪唑(0.05)、2-戊基咪唑(0.15)、5-戊基-二氢-2(3H)咪唑酮(0.20);

其他杂环化合物 吡啶(0.04)、2-氨基吡啶(0.22)、1,5-二甲基-1H-吡啶(0.89)、甲基吡啶(0.03)、2,6-二甲基吡啶(0.07)、乙基吡啶(0.03)、2-乙酰基吡啶(0.04)、2-乙酰基吡咯(0.03);

醇与酚类 环戊醇(4.91)、2-戊醇(0.19)、橙花叔醇(0.58)、1,14-十四烷二醇(0.32)、2-甲基苯酚(0.76)、2,6-二甲基苯酚(0.30)、2-乙基-4-甲基苯酚(0.03)、2,6-二特丁基-4-甲基苯酚(4.48);

醛类 2-甲基-2-丁烯醛(反)(0.04)、己醛(0.09)、庚醛(0.04)、苯甲醛(0.41)、2,4-壬二烯醛(反,反)(1.69)、壬醛(0.11)、十四醛(0.04);

酮类 2,3-丁二酮(2.03)、2-己酮(1.80)、5-甲基-2-己酮(0.03)、6-甲基-5-壬烯-4-酮(0.48)、6,10-二甲基-5,9-十二烯-2-酮(0.22)、3-甲基-2-(2-丁烯基)-2-环戊烯-1-酮(0.48);

酸及酯类 乙酸乙酯(1.77)、庚酸乙酯(0.46)、癸酸乙酯(0.19)、十六酸乙酯(0.71)、癸二酸二癸酯(0.17)、邻苯二甲酸二乙酯(3.63)、十四酸(0.43)、十五酸(1.15)、十六酸(0.54)、亚油酸(1.21);

醚类 2-乙氧基丁烷(0.03)、3-丙氧基-1-丙烯(0.13);

烃类 5-甲基-1-庚烯(2.53)、3,7,11-三甲基-1,3,5,10-十二甲烯(0.03)、3,6-二甲基十一烷(0.84)、4,7-二甲基十一烷(1.02)、6,6-二甲基十一烷(0.80)、2,7,10-三甲基十二烷(0.37)、2,4,6-三甲基辛烷(0.46)、2,6-二甲基十七烷(0.28);

其它 1,3,5,7-环辛四烯(0.05)、苯乙烯(1.12)、乙基,二异丙胺(1.37)、1-甲烯基-1H-茛(0.39)、1-氯-2-乙氧基苯(0.15)、1-戊基庚基苯(0.03)、1,1-二乙基丙基苯(0.03)、9-甲烯基-9H-茛(0.43)。

讨 论

由上可见,含硫化合物有30种,它们是香菇风味的重要呈香成份,近年来在国外引起关注。新鲜香菇只有轻微的香味,晒干或压碎后挥发出特征芳香。在我们检出的5个硫醚和多硫醚中,有代表性的是二甲二硫醚和二甲三硫醚,都具有鲜洋葱气味^[6],二甲二硫醚曾在啤酒、咖啡、可可、马铃薯、熟鸡、熟肉、洋葱等食品风味中检出^[7],对香菇风味具有重要作用。值得一提的是,检出的 β -甲硫基丙醛具有浓肉汤香味^[6]。香菇中的蛋氨酸在维生素B₂的作用下,经氧化分解而成, β -甲硫基丙醛可分解生成甲硫醇和二硫化物^[8]。

硫醇类,如1,2-乙二硫醇和3-甲基-2-丁硫醇是由硫化物在加热时被还原生成,有较甜的甜味^[9]。

含硫成环化合物非常重要。其中主要呈香成份香菇精(1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷)早在 1966 年就被检出^[9]。1,2,4-三硫杂环戊烷,1,3,5-三硫杂环己烷,1,4-二硫杂环己烷,1,2,4,5-四硫杂环己烷,1,2,3,5-四硫杂环己烷和 1,2,4,6-四硫杂环庚烷在干香菇萃取物中都被发现过^[10]。其中 1,4-二硫杂环己烷在牛肉香味中存在^[11],1,3,5-三硫杂环己烷是鸡肉香味的一个组份^[10]。何其倪等人认为硫醚和环硫化合物是由香菇酸在 γ -谷氨酸转肽酶和半胱氨酸亚砷裂解酶的作用下,产生二硫杂环丙烷中间体聚合而成^[10]。

我们检出的 3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷未见报道。其中 3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷有二个互为立体异构的组份,在熟牛肉中被检出^[11]。香菇中含有较多的胱氨酸和半胱氨酸,与糖反应,经脱水脱羧,能分解出对风味反应很重要的硫化氢。3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷是由香菇中糖降解产生的乙醛与硫化氢作用而生成。这与食品中的自发反应相似^[12]。

其主要的质谱数据为:152(95),92(62),88(60),64(80),60(69),59(100),58(48),45(32)。其异构体的主要质谱数据为:152(92),92(78),88(56),64(88),60(62),59(100),58(33),45(33)。

噻吩类化合物已经在人造风味剂中发挥重要作用。我们检出的 5 个噻吩类组份在肉的香味中都发现过^[14]。噻吩是由葡萄糖脱乙二醛后与硫化氢加成脱水而成。

香菇风味中检出 5 个噻唑类化合物。这些烷基噻唑具有草香、坚果味和类似于蔬菜的味道^[14]。由二巯基化合物加成硫化氢,再与亚胺反应生成,也可由半胱氨酸先脱羧,再与醛化合,脱水氧化生成。

香菇中检出 5 个呋喃类化合物(其中一个呋喃酮)。2-戊基呋喃具有草香、甘草香,是豆油回生味的重要化合物,Chang 等人认为亚油酸是它的前体^[13]。5-戊基-二氢-2(3H)呋喃酮有强烈的椰香和脂香,天然存在于牛肉,咖啡和炒榛子的挥发性香味成份中^[6]。

香菇中其它杂环化合物对其风味也起一定的作用。2,6-二甲基吡嗪和乙基吡嗪天然存在于烘烤制品中,具有芳香的炒食烤食香气^[6],是由香菇中的糖和氨基酸发生梅拉德反应^[14]而形成的。2-乙酰基吡咯是炒榛子的挥发性香气组份^[6],也是由糖和氨基酸发生梅拉德反应生成的。

此外,醇类,醛类,酮类和酯类等,在香菇风味中也起一定作用。橙花叔醇有相似于玫瑰和苹果的微弱花香,甜香持久^[6]。壬醛有玫瑰和杏香。2,4-壬二烯醛还天然存在于冻豌豆、蕃茄和鱼制品等挥发性成份中^[6],是亚麻酸自动氧化的产物。6,10-二甲基-5,9-十一烯-乙-酮天然存在于蕃茄的真空蒸馏馏份中^[6]。庚酸乙酯和癸酸乙酯等都具有果香。

由于我们用的溶剂是乙醚,所以很难检出甲硫醇,二硫化碳,甲二硫醇等低沸点的挥发物。

参 考 文 献

- [1] 黄年来,《自修食用菌学》,南京大学出版社,1987。
- [2] Joseph A. Maga, J. Agric. Food Chem., 29(1), 1(1981)
- [3] H. T. Schultz et al., J. Agric. Food Chem., 25, 446(1977)

- [4] Eight Peak Index of Mass Spectra, The Royal Society of Chem. , 3rd Ed. , 1983
- [5] Heller et al. , The Mass Spectrometry Data Centre, EPA/NIH Mass Spectral Data Base US Government Print Office, 1978
- [6] 济南市轻工业研究所编译,《合成食用香料手册》,轻工业出版社,1985
- [7] Y. Shaikh, Perfumery and Flavorist, 9(3), 49(1984)
- [8] 黄梅丽等,《食品化学》,中国人民大学出版社,1986
- [9] Morita, K. et al. , Tetrahedron Lett, 6, 573(1966)
- [10] C. T. Ho et al. , J. Agric. Food Chem, 34(5), 833(1986)
- [11] G. Ohloff et al. , Heterocycles, 11, 663(1978)
- [12] M. Boelens et al. , J. Agric. Food Chem. , 22, 1071(1974)
- [13] C. T. Ho et al. , JAOCs 55(2), 233(1978)
- [14] 胡见曙,无锡轻工业学院学报,8(2), 85(1989)

Isolation and Identification of Volatile Compounds from China Dried Xianggu Mushroom

Liu Yangmin Wang Linxiang Yuan Shenshu Tang Jian

(Wuxi Institute of Light Industry, Wuxi 214036, PRC)

Received 6, Mar. 1990

Abstract

Volatile flavor compounds were isolated from 100g China dried xianggu mushroom by using simultaneous distillation-extractor (SDE), and were concentrated on spinning band still. 91 compounds were identified by GC/MS, including thio-ether, thiols and cyclic sulphur compounds, as well as hydrocabons, alcohols, phenols, aldehydes, ketones, esters, furans, thio-phenes, thiazoles, pyrazines etc. . 3, 5-Dimethyl-1, 2, 4-trithiolane is reported for the first time.

Key words: flavor, mushroom, SDE.