

基于 GC-IMS 指纹图谱分析云南不同产地美味牛肝菌的挥发性成分

李为兰¹, 徐柠檬¹, 杨晶晶², 资璐熙¹, 郭磊^{1*}

(¹西南林业大学生物与食品工程学院 昆明 650224)

(²广西南亚热带农业科学研究所 广西龙州 532415)

摘要 为探究不同产地美味牛肝菌挥发性风味物质的特征及差异,采用气相-离子迁移谱技术(GC-IMS)检测云南9个产地美味牛肝菌的挥发性风味物质并建立指纹图谱。结果表明:共鉴定出91种挥发性风味物质,主要包括醛类、酮类、酯类、醇类、酸类、烃类、醚类等,而不同产地的美味牛肝菌的挥发性风味物质存在差异。主成分分析结合聚类分析表明,通海(TH)和易门(YM)、昆明(KM)和嵩明(SM)的风味物质在统计学分析中表现出的差异最小,可能是地理位置与海拔高度形成的生态环境与气候条件综合作用的结果,具体成因有待分析。指纹图谱分析表明,1-辛烯-3-酮、乙醛、正戊醛、柠檬烯、乳酸乙酯、丙醛是牛肝菌的特征风味物质。本研究结果为美味牛肝菌的风味识别、产地鉴别奠定了理论基础。

关键词 美味牛肝菌; 气相-离子迁移谱; 挥发性风味物质; 主成分分析; 聚类分析; 指纹图谱

文章编号 1009-7848(2024)08-0341-16 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2024.08.032

美味牛肝菌(*Boletus edulis* Bull. :Fr.)是著名的野生食用菌,具有鲜美的口感与显著的保健功效,主要分布于我国云南、贵州、四川、吉林、辽宁等地,其中,产量最大的省份是云南,已发展为具有云南高原特色的高价值野生食用菌^[1-2]。大量文献表明,美味牛肝菌子实体具有良好的抗氧化、抑菌、抗肿瘤等生理活性功能^[3-5]。目前,对美味牛肝菌的研究主要集中于营养物质的测定,活性成分的提取及其工艺优化、生理活性功能的研究等方面^[6-10],而对美味牛肝菌风味物质的研究还不够深入,风味物质的形成与积累主要与遗传特性、环境因子及生长发育阶段等因素密切相关^[11]。

GC-IMS 是近年来出现的一种将气相色谱法与离子迁移谱法相结合的新技术,能实现挥发性成分的快速检测,具有灵敏、快速、准确的优点,可用于建立挥发性风味指纹图谱,食品分类和掺假检测,食品新鲜度和腐败度评价,食品异味检测,食品加工过程中挥发性代谢物监测,储存过程中挥发性成分的变化等场景^[12-14]。王兆明等^[15]采用

GC-IMS 测定 5 个品牌的符离集烧鸡挥发性物质,并建立指纹图谱,分析发现,不同品牌的符离集烧鸡的挥发性风味物质存在差异性,其中正己醛、 α -蒎烯、 β -蒎烯等是符离集烧鸡的特征风味物质。金文刚等^[16]采用 GC-IMS 分析不同花生油掺伪大鲵油中的挥发性成分,结果表明,GC-IMS 结合化学计量学分析可区分不同掺伪量的大鲵油。Chen 等^[17]采用 GC-IMS 检测 3 种不同条件干燥的香菇,结果干燥程度对香菇挥发性风味物质的影响大于干燥速率。目前通过 GC-IMS 建立美味牛肝菌挥发性风味物质的指纹图谱,实现对美味牛肝菌品种鉴定及产地识别,还未见报道。

本研究以云南省内 9 个地区的美味牛肝菌子实体为研究对象,采用 GC-IMS 检测其挥发性有机物(Volatile organic compounds, VOCs),采用 GC-IMS 谱图、主成分分析(Principal component analysis, PCA)及热图聚类分析对美味牛肝菌的 VOCs 进行化学计量学分析,对比不同产地 VOCs 的差异,最后构建 VOCs 指纹图谱,确定特征 VOCs。

收稿日期: 2023-08-27

基金项目: 云南省科技厅农业联合专项(202101BD070001-054); 云南省科技厅基础研究计划项目(202101AT070042); 国家自然科学基金项目(32260639)

第一作者: 李为兰,女,硕士生

通信作者: 郭磊 E-mail: guoleigift@student.sina.com

1 材料和方法

1.1 产地信息

美味牛肝菌产地信息见表 1。

1.2 试剂

C4~C9 直链酮,Sigma-Aldrich 贸易有限公司

表1 美味牛肝菌产地信息

Table 1 Information on the origin of *Boletus edulis*

序号	产地	经纬度	海拔/m	编号
1	云南省迪庆州香格里拉市	N27°50'33.14", E99°44'35.41"	3 430	DQ
2	云南省昆明市官渡区	N25°0'54.11", E102°44'37.32"	1 908	KM
3	云南省丽江市宁蒗县	N27°40'37.20", E100°46'8.56"	2 690	NL
4	云南省曲靖市马龙县	N25°25'41.05", E103°34'42.03"	2 050	ML
5	云南省楚雄州南华县	N25°11'32.24", E101°16'24.74"	1 859	NH
6	云南省大理州南涧县	N25°2'34.15", E100°30'35.06"	1 370	NJ
7	云南省昆明市嵩明县	N25°20'19.39", E103°2'12.73"	1 916	SM
8	云南省玉溪市通海县	N24°6'49.21", E102°45'59.29"	1 813	TH
9	云南省玉溪市易门县	N24°40'15.89", E102°9'45.83"	1 568	YM

(上海)。

1.3 仪器

静态顶空气相结合离子迁移谱(Static headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry, SHS-GC-IMS)、自动进样器(TurboMatrix 16),美国Perkin Elmer公司;离子迁移谱模块,德国Gesellschaft für Analytische Sensorsysteme mbH公司;气相色谱(GC-2010),日本Shimadzu公司。

1.4 试验方法

1.4.1 样品预处理 将采自各产地的新鲜美味牛肝菌清洗干净,切片后进行真空冷冻干燥,干燥完成后粉碎过筛,密封,编号,备用。

1.4.2 GC-IMS 检测方法 精确称取 2.00 g 美味牛肝菌样品,置于 20 mL 顶空瓶中,80 °C 孵育 30 min 后进样,进行数据分析。每个样品进行 3 次平行试验。

1.4.3 GC-IMS 分析条件 自动顶空进样单元:进样体积 800 μL; 孵育时间:30 min; 孵育温度:80 °C; 进样针温度:90 °C。

气相色谱单元:DB-FFAP 色谱柱(60 m × 0.25 mm, 0.25 μm);升温程序:初温 40 °C,保持 3 min, 4 °C/min 的速率升温至 150 °C 后,保持 5 min, 进样口温度 200 °C,分流比为 5:1。

气相-离子迁移谱单元:载气/漂移气为 N₂; IMS 温度:45 °C; 分析时间 35.5 min。

1.5 数据分析

使用仪器内置分析软件从不同角度对数据进行分析。LAV:用于查看分析谱图,图中每一个点

代表一种 VOCs,对其建立标准曲线进行定量分析;Reporter 插件:通过三维谱图和二维俯视图直接对比样品之间的差异;Gallery Plot 插件:指纹图谱对比,直观且定量地比较不同样品之间的 VOCs 差异;Dynamic PCA 插件:动态主成分分析,将样品聚类分析及快速确定未知样品的种类;GC×IMS Library Search:应用软件内置的 NIST 数据库和 IMS 数据库对物质进行定性分析。

2 结果与分析

2.1 美味牛肝菌 VOCs GC-IMS 谱图分析

利用 GC-IMS 对不同产地的美味牛肝菌 VOCs 进行差异分析,根据保留时间、漂移时间和峰强度,得出 GC-IMS 三维谱图,如图 1 所示。将图 1 的三维谱图投影到二维平面,俯视图如图 2 所示。图 1 和图 2 中,蓝色为背景,颜色代表物质的浓度,白色表示浓度较低,红色表示浓度较高,颜色越深代表浓度越大。图 1 中,横坐标 1.0 处红色竖线为 RIP 峰(反应离子峰,经归一化处理),纵坐标为 VOCs 分离时的保留时间(s),横坐标为相对于 RIP 峰的迁移时间(经归一化处理),RIP 峰两侧的每一个点代表一种 VOCs。由图 1 和图 2 可以直观明显的看出,美味牛肝菌不同产地间 VOCs 的 GC-IMS 特征谱图信息有明显区别,说明其所含 VOCs 存在差异。

为了更好地反映不同产地间美味牛肝菌 VOCs 含量的差别,采用差异比对模式,以 DQ 美味牛肝菌的谱图为参比,其它产地的样品谱图扣除参比后结果如图 3 所示。若各产地样品与参比

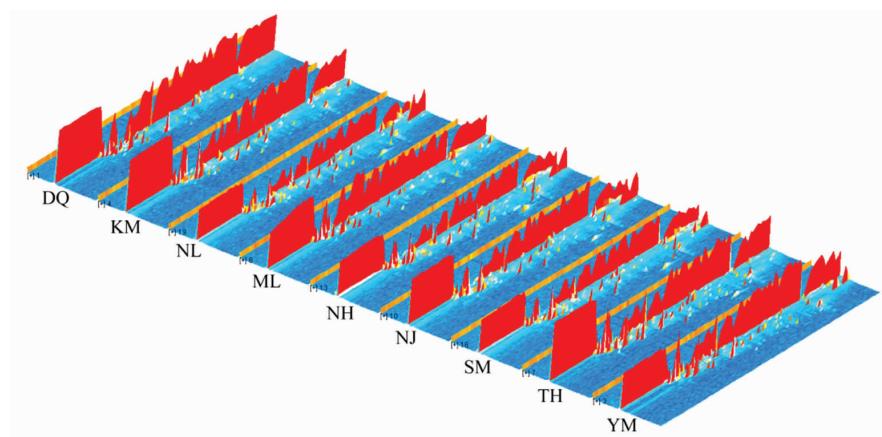


图 1 9 个产地美味牛肝菌样品 VOCs 三维 GC-IMS 谱图

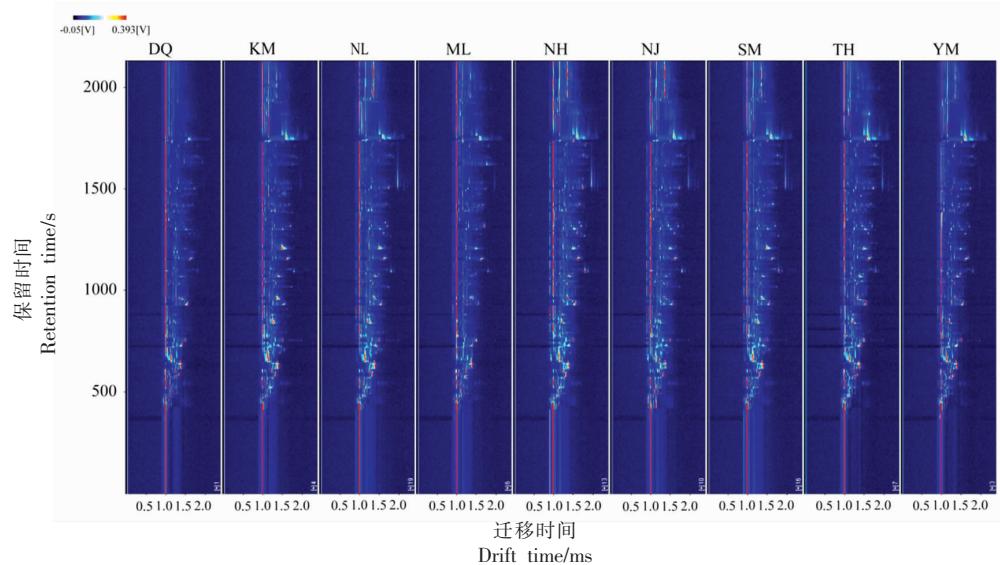
Fig.1 3D GC-IMS spectrogram of VOCs in *Boletus edulis* from 9 regions

图 2 9 个产地美味牛肝菌样品中 VOCs 二维 GC-IMS 谱图

Fig.2 2D GC-IMS spectrogram of VOCs in *Boletus edulis* from 9 regions

样品的 VOCs 一致,则扣减后的谱图背景为白色,红色表示该物质浓度高于参比,蓝色表示该物质浓度低于参比。由图 3 可以看出,NH、NJ 及 SM 的 VOCs 中浓度高于、低于 DQ 的均较多,相较其它产地存在较为显著的差异,而 ML 的 VOCs 组成与 DQ 最为接近,差异较小。

2.2 美味牛肝菌 VOCs 定性、定量分析

不同产地美味牛肝菌 VOCs 的定性、定量分析如表 2 所示。由表 2 可知,通过 NIST 数据库和 IMS 数据库对 VOCs 进行定性分析,在 9 个不同产地的美味牛肝菌中共检测定性出 91 种 VOCs,其中包括一些物质的二聚体、三聚体及多聚体,这是

由于 VOCs 的浓度不同会产生不同的产物离子,其保留时间相似,漂移时间不同^[18]。在已有的研究报道中发现,采用 GC-MS 分别对新鲜及干制后的美味牛肝菌 VOCs 进行测定分析得出,新鲜美味牛肝菌中含有 29 种 VOCs,其中 1-辛烯-3-酮的 OAV 值最高,是最重要的 VOCs;干燥的美味牛肝菌中含有 43 种 VOCs,且成分构成较为复杂,其中吡嗪类化合物种类较多,含量较高^[19]。本研究在不同产地的美味牛肝菌中共鉴定出醛类 20 种、酮类 16 种、酯类 22 种、醇类 19 种、酸类 2 种、烃类 7 种、醚类 2 种、杂环类 2 种以及其它类 1 种。

其中,醛类化合物是由不饱和脂肪酸发生过

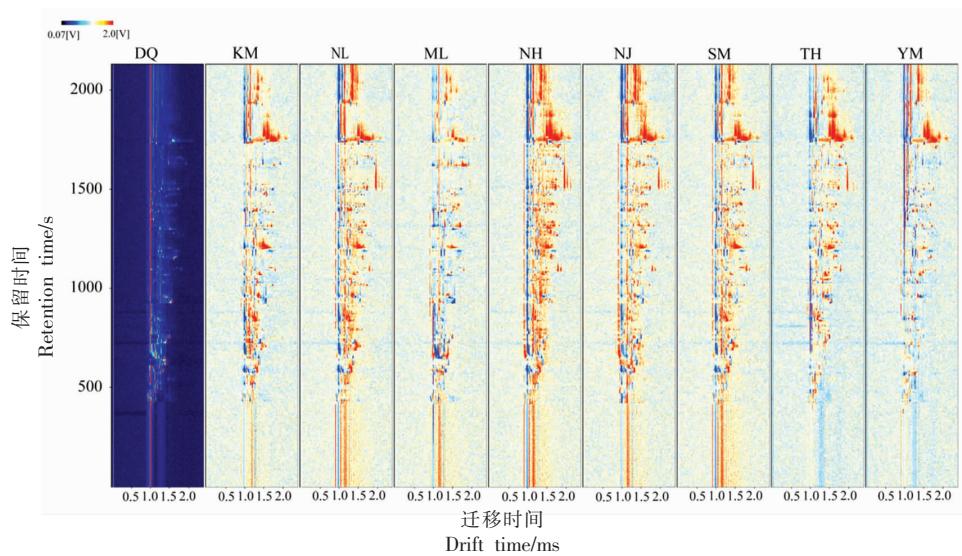


图3 不同产地美味牛肝菌样品中 VOCs GC-IMS 差异对比谱图

Fig.3 GC-IMS comparative spectrogram of volatile components in *Boletus edulis* from different regions

氧化反应生成的，较高碳位数的醛类物质能提供柑橘皮的特殊香味，在食用菌中属于低阈值化合物，与其它 VOCs 配合可产生较强的风味效果^[20-21]。美味牛肝菌中的醛类化合物含量较高，且种类丰富。乙醛、丙醛(M)、2,4-己二烯醛、2-甲基丁醛在各产地均具有较高含量，其中，2-甲基丁醛含量最高，具有独特的可可、咖啡香气及杏仁味，是构成美味牛肝菌风味的重要 VOCs。其它醛类物质也具有特殊的风味，如 (E,E)-2,4-癸二烯醛具有清香、油脂香和鸡肉香，正戊醛具有杏仁味及麦芽酒味，(E)-2-己烯醛具有清香、果香、脂肪香。

酮类化合物也是由不饱和脂肪酸进行氧化作用产生的，通常赋予食用菌花香和果香味，且花香味随 C 链的加长而增强，多数酮类物质阈值较高，且含量较低，对食用菌的风味贡献不大，但其性质稳定且香气持久，有助于提升整体风味^[22]。含量最高的酮类化合物是甲基庚烯酮，具有水果香气及新鲜清新香气，是重要的医药中间体。1-辛烯-3-酮具有强烈的蘑菇香，为酮类物质中香气阈值较低的化合物，是组成美味牛肝菌风味的关键 VOCs^[19]。此外，其它酮类化合物也具有怡人的香气，如 2-丁酮具有醚香及果香，薄荷酮为带有薄荷清香味的 VOCs。

酯类物质通常是由低级饱和脂肪酸与醇类化合而成，主要提供令人愉悦的花香与果香。分子质

量较小的酯类化合物阈值较低但在常温下易挥发，并具有独特气味，而分子质量较大的酯类物质通常阈值较高^[23]。美味牛肝菌中含有的酯类化合物含量在各产地中存在差异，但总体差异变化不大。乳酸乙酯含量最为丰富，具有果香，丁酸戊酯具有菠萝和樱桃香，丙酸苄酯具有茉莉花、梨香，丁酸乙酯具有草莓、苹果、香蕉的风味，庚酸乙酯具有白兰地及果香。

醇类物质主要是由脂肪的氧化反应产生，主要呈现出清香、甜香、醇香、果香等风味，分为饱和醇及不饱和醇两类，阈值均较高，而达到一定浓度时也会影响食用菌风味，其中不饱和醇对食用菌风味的贡献更大，因为其阈值相对饱和醇较低^[24-25]。2-庚醇的阈值(0.1 μg/kg)较低，具有蘑菇、泥土、草药味，可认为是美味牛肝菌中的重要 VOCs^[26]。桉叶油醇呈清凉草药味与薰衣草油似的韵调。苏合香醇具有似栀子、紫丁香样的香气，且带有玫瑰香韵。广泛存在于食用菌中，被称为“蘑菇醇”，且带有蘑菇特征性风味的 1-辛烯-3-醇在此次检测中并未发现，可能是由于 1-辛烯-3-醇含有不饱和双键，化学性质不稳定，在冷冻干燥过程中易发生损失^[27]。

烃类物质中的烷烃化合物主要来源于脂肪酸烷氧自由基的均裂，通常阈值较高，风味特征不明显，对食用菌风味的贡献不大，但能与其它呈香物

表2 GC-IMS分析不同产地美味牛肝菌的 VOCs

Table 2 Analysis of volatile compounds in *Boletus edulis* from different regions by GC-IMS

分类	中文名	RI	Rt/ms	Dt/ms	峰体积								
					DQ	KM	NL	ML	NH	NJ	SM	TH	YM
醛类	乙醛	780.0	457.324	0.95964	3 428.12 \pm	3 944.37 \pm	2 823.50 \pm	2 358.47 \pm	2 632.01 \pm	3 989.03 \pm	3 288.8 \pm	3 206.04 \pm	2 909.84 \pm
					180.69 ^b	92.83 ^a	55.69 ^d	82.70 ^f	40.05 ^e	16.95 ^e	82.24 ^{bc}	126.66 ^c	58.52 ^d
异丁醛(M)	772.0	448.750	1.08735	779.12 \pm	910.09 \pm	1 014.16 \pm	1 138.31 \pm	1 092.49 \pm	555.51 \pm	1 049.63 \pm	1 260.09 \pm	1 138.59 \pm	
异丁醛(D)	834.4	520.497	1.25027	189.41 \pm	403.84 \pm	424.81 \pm	196.65 \pm	372.21 \pm	287.00 \pm	285.65 \pm	254.20 \pm	145.95 \pm	78.12 ^b
丙醛(M)	800.4	480.000	1.07621	1 034.58 \pm	1 008.91 \pm	819.13 \pm	935.64 \pm	791.19 \pm	764.07 \pm	855.09 \pm	805.62 \pm	952.93 \pm	
丙醛(D)	798.9	478.289	1.14482	2 614.92 \pm	2 425.15 \pm	3 007.50 \pm	2 912.29 \pm	2 909.38 \pm	2 190.91 \pm	2 902.96 \pm	3 886.33 \pm	3 203.72 \pm	
2-己烯醛	833.8	519.780	1.15282	168.01 \pm	461.42 \pm	365.44 \pm	97.16 \pm	344.96 \pm	710.34 \pm	358.47 \pm	186.91 \pm	218.65 \pm	
丁醛	896.9	604.775	1.24256	1 620.17 \pm	1 618.70 \pm	1 540.06 \pm	1 801.43 \pm	1 975.88 \pm	1 389.53 \pm	1 465.17 \pm	2 684.16 \pm	2 105.00 \pm	
2,4-己二烯醛	909.3	623.088	1.40404	6 972.18 \pm	5 858.95 \pm	5 207.01 \pm	6 581.43 \pm	4 964.22 \pm	3 395.62 \pm	5 205.63 \pm	6 519.33 \pm	6 743.66 \pm	
正戊醛	922.2	642.872	1.37090	2 002.89 \pm	1 550.25 \pm	1 679.68 \pm	2 508.72 \pm	1 875.90 \pm	1 185.84 \pm	1 734.42 \pm	2 038.97 \pm	1 548.14 \pm	
2-甲基丁醛	941.3	673.324	1.14114	8 188.97 \pm	12 370.82 \pm	9 605.08 \pm	3 623.70 \pm	10 202.55 \pm	5 635.30 \pm	10 532.08 \pm	8 667.36 \pm	7 878.00 \pm	
(E)-2-庚醛	927.3	650.822	1.23236	1 014.69 \pm	1 139.01 \pm	1 218.99 \pm	357.08 \pm	1 365.88 \pm	1 382.11 \pm	1 264.43 \pm	1 087.51 \pm	916.81 \pm	
5-甲基糠醛	973.0	727.107	1.41958	1 473.45 \pm	437.23 \pm	813.29 \pm	1 377.64 \pm	7.32 ^b	78.97 ^a	90.01 ^a	18.75 ^b	9.37 ^{de}	59.37 ^f
对甲基苯甲醛	1 073.8	930.075	1.52459	427.15 \pm	314.05 \pm	347.78 \pm	125.02 \pm	419.99 \pm	305.61 \pm	295.69 \pm	418.69 \pm	337.23 \pm	
(E)-2-己烯醛(M)	1 243.3	1 412.661	1.15300	392.65 \pm	366.14 \pm	343.51 \pm	356.14 \pm	304.00 \pm	341.55 \pm	364.28 \pm	340.07 \pm	388.12 \pm	
(E)-2-己烯醛(D)	1 242.6	1 410.338	1.45377	521.23 \pm	594.39 \pm	408.45 \pm	433.32 \pm	376.55 \pm	480.68 \pm	504.66 \pm	461.57 \pm	435.84 \pm	

(续表 2)

分类	中文名	RI	R _{1/s}	D _{1/ms}	峰体积								
					DQ	KM	NL	ML	NH	NJ	SM	TH	YM
(Z)-4-庚烯 醛	1 235.9	1 387.050	1.54763	60.45 ±	196.34 ±	86.57 ±	69.01 ±	105.06 ±	85.67 ±	107.72 ±	111.45 ±	98.67 ±	
(E)-2-癸烯 醛	1 257.8	1 464.344	1.42531	188.56 ±	5.98 ^a	3.02 ^c	3.52 ^d	3.93 ^b	9.37 ^c	15.29 ^b	9.24 ^b	6.33 ^{b,c}	
7-羟基香草 醛	1 308.9	1 662.115	1.77003	159.68 ±	140.96 ±	179.42 ±	8.21 ^c	7.53 ^d	3.55 ^a	6.47 ^c	216.92 ±	274.88 ±	212.68 ±
对甲氧基苯 甲醛	1 331.9	1 759.589	1.59907	1 500.86 ±	2 783.06 ±	2 417.84 ±	2 604.58 ±	2 946.01 ±	2 589.62 ±	2 906.59 ±	3 409.38 ±	2 880.81 ±	25.05 ^d
(E,E)-2,4-癸二烯 醛	-	1 376.8	1 966.635	1.35490	315.70 ±	932.78 ±	5 663.51 ±	597.59 ±	4 043.27 ±	4 969.04 ±	1 904.57 ±	475.91 ±	2 831.51 ±
2-丁酮(M)	873.4	571.560	1.04738	46.60 ^e	74.96 ^f	235.45 ^a	362.95 ^g	52.76 ^e	28.76 ^b	381.82 ^e	36.27 ^b	344.31 ^d	
2-丁酮(D)	969.7	721.257	1.21536	324.20 ±	245.32 ±	178.85 ±	161.48 ±	133.16 ±	149.32 ±	211.89 ±	169.55 ±	89.17 ±	
2-丁酮(T)	873.4	571.560	1.22150	360.21 ±	190.91 ±	212.30 ±	267.80 ±	194.52 ±	172.96 ±	213.23 ±	274.58 ±	175.84 ±	
2,3-戊二酮	1 035.4	846.504	1.19724	278.62 ±	252.00 ±	910.63 ±	3.77 ^c	7.18 ^b	14.60 ^{ed}	19.84 ^e	7.65 ^c	22.72 ^b	15.41 ^d
2-戊酮	1 043.7	863.839	1.11192	514.00 ±	1 379.02 ±	1 076.37 ±	338.38 ±	578.54 ±	455.67 ±	479.91 ±	1 564.26 ±	1 600.19 ±	
薄荷酮(M)	1 110.1	1 016.648	1.30515	80.13 ±	274.59 ±	284.95 ±	103.51 ±	121.08 ±	198.59 ±	270.76 ±	65.68 ±	74.55 ±	
薄荷酮(D)	1 109.7	1 015.815	1.74435	64.04 ±	257.11 ±	313.53 ±	67.17 ±	87.82 ±	170.00 ±	257.04 ±	10.33 ^a	2.56 ^e	13.55 ^e
L-薄荷酮	1 121.7	1 046.034	1.28289	75.13 ±	260.73 ±	320.78 ±	78.04 ±	186.20 ±	194.90 ±	116.99 ±	73.42 ±	5.82 ^c	3.45 ^c
6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮	-	1 132.9	1 075.308	1.18274	494.93 ±	587.53 ±	479.45 ±	551.04 ±	436.85 ±	419.31 ±	510.40 ±	579.11 ±	540.33 ±
(E)-3-壬基-2-酮	-	1 139.4	1 092.825	1.80703	197.53 ±	432.01 ±	694.63 ±	405.65 ±	1 258.80 ±	680.89 ±	1 064.97 ±	807.41 ±	347.99 ±
烯-2-酮		10.05 ^e	27.78 ^e	21.61 ^d	16.88 ^e	26.43 ^a	21.61 ^d	16.88 ^e	62.8 ^d	4.69 ^b	10.66 ^e	24.41 ^f	13.06 ^b

(续表 2)

分类	中文名	RI	R _i /s	D _i /ms	峰体积									
					DQ	KM	NL	ML	NH	NJ	SM	TH	YM	
	2-庚酮	1 176.7	1 198.118	1.23326	109.98 ± 3.30 ^c	150.89 ± 5.32 ^b	132.48 ± 4.18 ^{cd}	153.55 ± 2.59 ^b	125.44 ± 2.01 ^d	135.03 ± 11.20 ^c	145.40 ± 3.37 ^b	166.54 ± 2.04 ^a	171.36 ± 5.06 ^a	
	2-甲基四氢 呋喃-3-酮	1 247.1	1 425.966	1.06444	555.98 ± 19.18 ^b	613.68 ± 15.87 ^a	528.35 ± 19.93 ^{ce}	507.12 ± 20.01 ^c	288.93 ± 9.47 ^f	391.61 ± 15.77 ^e	395.84 ± 27.31 ^e	439.17 ± 14.11 ^{bc}	437.12 ± 13.64 ^d	
	1-辛烯-3-酮	1265.0	1 490.619	1.23984	418.64 ± 69.07 ^{ab}	400.12 ± 40.21 ^{bc}	328.81 ± 26.89 ^c	448.71 ± 67.13 ^{ab}	428.59 ± 35.95 ^{ab}	380.66 ± 39.45 ^{bc}	405.80 ± 510.16 ±	496.90 ± 308.07 ±	455.27 ± 564.22 ±	
	仲辛酮(M)	1 268.1	1 502.382	1.29409	501.63 ± 44.71 ^b	265.18 ± 3.21 ^e	513.69 ± 3.82 ^b	397.08 ± 8.46 ^c	402.40 ± 7.20 ^e	510.16 ± 18.53 ^b	19.15 ^d	23.05 ^a	529.83 ± 34.65 ^{ab}	
	仲辛酮(D)	1 310.0	1 666.720	1.29756	288.47 ± 11.04 ^d	251.60 ± 9.52 ^e	255.80 ± 12.91 ^e	166.46 ± 6.68 ^c	356.73 ± 5.40 ^b	261.29 ± 12.77 ^e	299.69 ± 4.25 ^d	432.34 ± 27.51 ^a	325.71 ± 15.89 ^c	
酯类	甲基庚烯酮	1 326.5	1 735.840	1.15842	1 163.24 ± 12.22 ^a	1 200.61 ± 7.96 ^a	1 113.34 ± 17.72 ^b	1 028.43 ± 43.04 ^c	776.93 ± 13.31 ^e	1 102.76 ± 43.28 ^b	997.86 ± 6.82 ^c	731.76 ± 108.32 ±	863.87 ± 94.69 ±	
(M)	乙酸甲酯	833.6	519.489	1.16860	49.59 ± 6.10 ^f	202.59 ± 5.95 ^a	146.17 ± 3.41 ^b	36.57 ± 5.9 ^g	154.00 ± 4.35 ^b	79.64 ± 3.79 ^e	108.32 ± 9.01 ^e	94.69 ± 2.72 ^d	52.79 ± 1.30 ^f	
	乙酸甲酯(D)	8 10.3	491.407	1.19310	603.71 ± 16.00 ^a	553.55 ± 10.84 ^{cd}	607.95 ± 2.78 ^a	512.50 ± 6.79 ^e	551.92 ± 1.34 ^{el}	533.14 ± 13.34 ^{be}	486.79 ± 13.33 ^f	577.56 ± 28.43 ^b	559.98 ± 28.43 ^b	
	乳酸乙酯	823.2	506.798	1.11669	7 498.30 ± 484.09 ^b	7 910.20 ± 106.21 ^{ab}	7 497.79 ± 67.77 ^b	8 325.45 ± 30.41 ^a	7 961.97 ± 176.74 ^{ab}	6 939.5 ± 178.46 ^c	8 397.06 ± 151.19 ^a	8 067.58 ± 408.13 ^a	8 011.94 ± 382.46 ^a	
	丙二醇甲醚	869.0	565.508	1.13024	513.14 ± 32.09 ^{ge}	405.89 ± 33.66 ^c	485.88 ± 15.37 ^{el}	548.06 ± 15.74 ^b	452.89 ± 0.78 ^d	410.69 ± 2.91 ^e	462.12 ± 10.53 ^d	589.51 ± 33.1 ^a	493.04 ± 20.46 ^{ed}	
	醋酸酯													
	己酸甲酯	953.8	693.919	1.26003	91.73 ± 13.29 ^{ke}	464.93 ± 41.82 ^b	440.50 ± 10.09 ^{kc}	465.05 ± 19.90 ^p	381.51 ± 11.58 ^d	606.02 ± 19.30 ^{ia}	403.95 ± 26.79 ^{el}	456.45 ± 13.68 ^b	454.68 ± 26.36 ^b	366.52 ± 14.98 ^d
	己酸甲酯(D)													
	丁酸乙酯	999.4	775.299	1.17950	304.16 ± 31.17 ^{ed}	476.61 ± 9.72 ^a	422.70 ± 4.35 ^b	327.81 ± 6.33 ^g	355.05 ± 10.65 ^{de}	364.33 ± 7.61 ^e	263.13 ± 20.53 ^e	98.08 ± 14.64 ^{el}	109.38 ± 14.64 ^{el}	
	2-糠酸甲酯	980.4	740.283	1.13123	54.97 ± 8.19 ^e	300.64 ± 14.73 ^a	153.41 ± 8.75 ^c	33.46 ± 8.35 ^f	130.43 ± 6.98 ^d	67.93 ± 5.53 ^e	171.12 ± 19.86 ^b	59.58 ± 1.40 ^e	24.23 ^d ± 351.39 ±	
	乙酰丙酸乙 酯	1 077.6	938.684	1.16947	64.08 ± 20.10 ^f	240.11 ± 8.09 ^b	111.62 ± 6.07 ^{al}	282.09 ± 4.52 ^a	69.58 ± 4.69 ^f	91.31 ± 2.44 ^e	208.06 ± 2.85 ^c	87.90 ± 1.40 ^e	56.07 ± 1.03 ^e	
	醋酸丁酯	1 074.0	930.553	1.55585	2 817.89 ± 137.71 ^a	1 659.96 ± 28.36 ^c	2 166.72 ± 34.67 ^b	1 118.93 ± 77.40 ^d	2 290.05 ± 97.87 ^b	1 591.00 ± 208.69 ^e	2 156.55 ± 61.82 ^b	2 956.48 ± 99.34 ^a	2 811.76 ± 170.46 ^a	

(续表 2)

分类	中文名	RI	R _t /s	D _t /ms	峰体积								
					DQ	KM	NL	ML	NH	NJ	SM	TH	
	丁酸戊酯	1 087.8	962.444	1.35040	1 008.91 ± 67.67 ^f	2 806.42 ± 43.77 ^e	3 209.06 ± 12.97 ^b	1 481.53 ± 20.02 ^e	3 971.33 ± 59.43 ^a	2 398.00 ± 168.63 ^d	2 286.47 ± 40.64 ^d	4 005.72 ± 109.55 ^a	2 845.05 ± 64.79 ^c
	丙酸糠酯	1 084.0	953.483	1.42430	731.32 ± 42.70 ^a	476.76 ± 1.43 ^d	307.01 ± 21.94 ^f	337.23 ± 19.47 ^f	402.86 ± 7.65 ^e	308.36 ± 35.41 ^f	520.24 ± 7.58 ^e	567.36 ± 13.66 ^b	303.18 ± 24.07 ^f
(M)	丙酸叶醇酯	1 115.9	1 031.288	1.33594	468.04 ± 38.90 ^f	2 139.05 ± 0.59 ^a	1 870.28 ± 14.01 ^b	331.87 ± 447.93 ±	1 628.08 ± 405.03 ±	1 152.21 ± 383.13 ±	1 417.37 ± 502.87 ±	1 852.41 ± 465.84 ±	1 814.15 ± 454.09 ±
(D)	正己酸乙酯	1 214.7	1 316.122	1.30280	155.85 ± 20.14 ^f	546.46 ± 5.31 ^b	447.93 ± 18.98 ^d	1 005.28 ± 4.40 ^a	7.28 ^e 4.82 ^e	30.98 ^e 18.95 ^e	67.78 ^e 3.46 ^c	63.91 ^d 14.12 ^d	25.88 ^b 18.08 ^d
(D)	正己酸乙酯	1 214.4	1 315.219	1.71528	77.27 ± 13.12 ^f	652.58 ± 10.00 ^b	430.30 ± 18.53 ^d	2 184.02 ± 40.37 ^a	607.8 ± 13.22 ^c	428.74 ± 25.75 ⁱ	610.07 ± 16.73 ^c	594.79 ± 31.90 ^c	381.74 ± 25.03 ^c
	丙酸苄酯	1 237.5	1 392.405	1.32547	295.76 ± 13.55 ^s	1 564.90 ± 30.18 ^b	1 939.40 ± 1.44 ^a	946.91 ± 23.09 ^e	991.79 ± 34.78 ^{de}	827.20 ± 73.51 ^f	1 451.68 ± 8.34 ^c	1 031.13 ± 29.81 ^d	1 013.91 ± 7.69 ^d
	乙酸芳樟酯	1 258.7	1 467.775	1.57301	103.22 ± 65.73 ^{ab}	127.01 ± 72.15 ^a	61.26 ± 2.30 ^{ab}	110.00 ± 16.82 ^{ab}	52.60 ± 1.39 ^b	63.69 ± 11.18 ^b	60.60 ± 7.18 ^{ab}	66.85 ± 10.05 ^{ab}	88.83 ± 29.75 ^{ab}
	4-甲基苯甲酸乙酯	1 267.8	1 500.936	1.74361	546.80 ± 36.48 ^c	209.99 ± 2.75 ^s	1 649.60 ± 37.08 ^b	316.41 ± 4.81 ^f	2 928.88 ± 56.39 ^a	1 342.18 ± 39.98 ^c	308.07 ± 0.98 ^f	1 610.26 ± 61.66 ^b	822.34 ± 13.27 ^d
	庚酸乙酯	1 320.5	1 710.468	1.81354	115.14 ± 1.84 ^f	118.43 ± 12.00 ^f	134.23 ± 15.34 ^{ef}	185.45 ± 3.86 ^d	427.52 ± 10.29 ^b	112.37 ± 7.56 ^f	166.68 ± 7.25 ^{ab}	383.02 ± 25.81 ^c	547.81 ± 52.61 ^a
	乙酸壬酯	1 326.3	1 734.998	1.51603	1 385.15 ± 37.13 ^c	1 112.14 ± 16.73 ^f	1 558.30 ± 18.76 ^c	841.24 ± 15.99 ^g	2 540.35 ± 36.90 ^a	1 499.26 ± 61.62 ^d	1 612.15 ± 14.47 ^c	1 769.35 ± 37.26 ^b	1 161.50 ± 31.05 ^c
	癸酸甲酯	1 335.1	1 773.224	1.49769	170.64 ± 3.47 ^g	411.64 ± 32.43 ^d	476.11 ± 8.86 ^c	600.01 ± 14.16 ^a	373.40 ± 9.70 ^e	207.47 ± 3.75 ^f	499.19 ± 14.17 ^c	534.67 ± 19.18 ^b	553.03 ± 34.59 ^b
	异丁酸苯乙酯	1 393.5	2 049.322	1.36440	200.62 ± 26.17 ^f	1 135.36 ± 137.19 ^e	3 847.00 ± 201.39 ^a	580.95 ± 81.59 ^f	3 253.16 ± 33.03 ^b	3 737.49 ± 172.42 ^a	1 729.11 ± 355.42 ^d	364.63 ± 103.59 ^f	2 637.30 ± 346.05 ^c
	3-甲基-1-戊醇	869.0	565.508	1.27788	430.73 ± 27.20 ^{de}	282.07 ± 37.22 ^e	600.66 ± 14.41 ^d	1 050.36 ± 23.46 ^b	839.00 ± 22.86 ^c	301.82 ± 136.43 ^e	427.83 ± 6.40 ^{ab}	909.56 ± 56.22 ^c	1 709.95 ± 241.77 ^a
	3-庚醇	894.9	601.949	1.28771	370.34 ± 16.82 ^d	1 426.79 ± 32.64 ^b	1 533.45 ± 22.24 ^a	261.74 ± 27.24 ^e	1 376.98 ± 6.03 ^b	878.13 ± 105.88 ^c	1 510.79 ± 42.94 ^a	405.69 ± 14.27 ^d	411.36 ± 8.04 ^d
	2-庚醇(M)	1 276.3	1 533.190	1.32790	522.56 ± 29.72 ^b	519.38 ± 21.88 ^b	365.21 ± 12.34 ^e	574.20 ± 4.45 ^a	434.13 ± 6.00 ^d	292.22 ± 18.96 ^c	425.45 ± 13.75 ^d	463.31 ± 5.41 ^c	480.33 ± 10.13 ^c

(续表2)

分类	中文名	RI	Rt/s	Dt/ms	DQ	KM	NL	ML	NH	NJ	SM	TH	YM	峰体积
2-庚醇(D)	918.2	636.711	1.34099	539.68 ^a	694.21 ^a	636.09 ^a	453.03 ^a	641.71 ^a	279.45 ^a	654.74 ^a	636.61 ^a	461.38 ^a	461.38 ^a	
2-庚醇(T)	1 275.9	1 531.670	1.63955	185.98 ^a	212.55 ^a	106.92 ^a	222.81 ^a	172.93 ^a	78.23 ^a	144.88 ^a	184.77 ^a	40.67 ^a	26.09 ^c	
2-庚醇(P)	1 327.5	1 740.401	1.64259	303.69 ^a	422.27 ^a	312.45 ^a	280.80 ^a	450.87 ^a	349.99 ^a	372.73 ^a	513.32 ^a	305.19 ^a	7.63 ^b	
仲丁醇	976.5	733.237	1.29521	431.83 ^a	579.42 ^a	568.95 ^a	175.26 ^a	498.43 ^a	349.29 ^a	580.61 ^a	349.29 ^a	327.10 ^a	45.85 ^c	
2-己醇	988.6	755.211	1.50660	2 820.93 ^a	2 230.62 ^a	2 557.49 ^a	3 147.96 ^a	2 373.07 ^a	1 357.33 ^a	2 482.57 ^a	2 996.49 ^a	2 166.65 ^a	41.41 ^d	
苏合香醇	1 058.6	896.119	1.16697	71.36 ^a	554.75 ^a	367.72 ^a	508.11 ^a	287.86 ^a	258.73 ^a	557.58 ^a	252.06 ^a	104.85 ^a	128.61 ^{el}	
(Z)-3-辛烯-	1 051.3	880.075	1.26912	125.65 ^a	268.72 ^a	203.62 ^a	50.42 ^a	238.93 ^a	166.16 ^a	174.48 ^a	174.44 ^a	106.80 ^a	13.10 ^c	
1-醇				6.18 ^c	16.13 ^a	6.49 ^c	2.76 ^f	7.04 ^b	17.26 ^d	3.07 ^d	18.32 ^d	12.64 ^c	9.48 ^b	
仲戊醇	1 130.1	1 068.099	1.39217	953.05 ^a	1 859.82 ^a	1 386.27 ^a	810.19 ^a	1 488.21 ^a	887.28 ^a	1 400.56 ^a	2 144.70 ^a	1 846.86 ^a	80.61 ^{el}	
(E,Z)-2,6-	1 162.6	1 157.057	1.65688	321.60 ^a	375.83 ^a	383.05 ^a	326.87 ^a	432.05 ^a	333.47 ^a	308.01 ^a	498.80 ^a	420.99 ^a	5.49 ^c	
壬二烯醇(M)				5.54 ^d	6.65 ^c	8.85 ^c	3.09 ^a	11.99 ^b	37.56 ^d	7.80 ^d	31.65 ^a	5.20 ^b	6.19 ^c	
(E,Z)-2,6-	1 163.0	1 158.174	1.69070	254.66 ^a	371.39 ^a	327.07 ^a	293.10 ^a	361.39 ^a	241.79 ^a	267.32 ^a	557.65 ^a	628.68 ^a	11.76 ^{el}	
壬二烯醇(D)				11.76 ^{el}	2.95 ^c	9.16 ^d	7.24 ^e	9.63 ^c	18.87 ^c	6.29 ^f	13.79 ^b	7.00 ^a	23.31 ^{de}	
(Z)-3-壬烯-	1 163.0	1 158.244	1.33655	313.27 ^a	347.45 ^a	320.69 ^a	357.29 ^a	284.59 ^a	265.23 ^a	293.80 ^a	399.28 ^a	464.48 ^a	14.85 ^c	
1-醇				23.31 ^{de}	14.85 ^c	12.96 ^d	6.25 ^c	6.87 ^{fg}	7.85 ^g	5.28 ^{ef}	10.54 ^b	19.59 ^a	12.24 ^e	
环辛醇	1 179.2	1 205.542	1.50768	1 189.28 ^a	6 013.25 ^a	4 214.96 ^a	2 512.08 ^a	3 527.28 ^a	2 841.32 ^a	4 693.86 ^a	3 622.04 ^a	2 045.09 ^a	5.41 ^a	
正戊醇(M)	1 246.6	1 424.178	1.22697	145.59 ^a	190.29 ^a	109.23 ^a	120.53 ^a	36.74 ^a	67.93 ^a	62.18 ^a	76.41 ^a	60.55 ^a	9.33 ^b	
正戊醇(D)	1 246.3	1 423.224	1.45056	195.03 ^a	226.31 ^a	163.19 ^a	217.73 ^a	151.74 ^a	165.63 ^a	177.89 ^a	228.43 ^a	223.12 ^a	9.66 ^b	
2-己烯醇	1 387.0	2 016.917	1.15697	406.87 ^a	47.13 ^a	4.66 ^c	6.32 ^f	141.96 ^a	268.59 ^a	105.76 ^b	39.48 ^a	33.27 ^a	25.88 ^a	
桉叶油素	1 209.9	1 300.456	1.25263	908.51 ^a	674.71 ^a	754.30 ^a	656.81 ^a	700.02 ^a	714.07 ^a	753.08 ^a	839.29 ^a	748.18 ^a	48.98 ^a	

(续表 2)

分类	中文名	RI	Rt/s	Dt/ms	峰体积								
					DQ	KM	NL	ML	NH	NJ	SM	TH	YM
酸类	正己酸	1 033.6	842.892	1.26490	760.93 ± 110.85 ^g	3 791.51 ± 43.4 ^a	2 441.48 ± 49.27 ^e	396.51 ± 15.30 ^b	1 211.46 ± 64.85 ^e	1 302.76 ± 532.49 ±	2 782.10 ± 32.91 ^{de}	1 897.39 ± 552.08 ±	1 016.15 ± 48.77 ^d
辛酸		1 086.3	958.921	1.39619	728.89 ± 61.40 ^c	1 160.61 ± 9.84 ^a	759.68 ± 5.32 ^c	1 004.68 ± 2.35 ^e	532.49 ± 5.49 ^b	552.08 ± 22.30 ^b	1 047.12 ± 372.90 ±	587.04 ± 415.63 ±	521.56 ± 367.74 ±
烃类	2,2,4,6,6-五甲基庚烷(M)	920.7	640.524	1.28462	289.95 ± 19.95 ^d	422.77 ± 9.15 ^a	335.93 ± 5.32 ^c	179.00 ± 70.73 ±	387.04 ± 27.66 ^a	372.90 ± 316.71 ±	320.95 ± 301.97 ±	150.22 ± 32.26 ^a	126.65 ± 10.39 ^a
	2,2,4,6,6-五甲基庚烷(D)	991.1	759.884	1.32701	16.08 ± 22.52 ^e	315.65 ± 3.92 ^a	228.60 ± 11.10 ^b	6.28 ^e	27.66 ^a	38.26 ^a	10.39 ^a	8.19 ^{ad}	18.25 ^d
邻二甲苯		899.6	608.699	1.05933	986.46 ± 17.36 ^e	633.15 ± 12.49 ^c	577.21 ± 9.21 ^d	991.53 ± 18.70 ^e	574.84 ± 25.76 ^d	487.56 ± 46.17 ^c	585.74 ± 46.17 ^c	921.24 ± 10.18 ^{ed}	962.77 ± 36.26 ^b
β -罗勒烯		1 035.8	847.307	1.22275	236.91 ± 42.73 ^f	480.63 ± 16.54 ^{ke}	563.26 ± 24.68 ^a	150.06 ± 2.57 ^g	403.76 ± 9.93 ^d	331.17 ± 54.52 ^e	525.73 ± 35.57 ^b	467.10 ± 29.02 ^c	284.33 ± 25.52 ^{ef}
β -蒎烯		1 076.9	937.159	1.26756	406.00 ± 15.74 ^{ke}	393.03 ± 20.42 ^e	349.37 ± 3.91 ^d	600.68 ± 13.95 ^a	229.22 ± 6.77 ^f	322.84 ± 29.74 ^{de}	343.87 ± 18.00 ^{el}	294.41 ± 11.20 ^c	424.07 ± 5.38 ^e
柠檬烯(M)		1 160.4	1 150.918	1.26086	496.58 ± 5.99 ^c	388.28 ± 4.55 ^c	252.10 ± 13.23 ^f	459.00 ± 11.27 ^b	220.58 ± 7.51 ^g	281.89 ± 11.20 ^c	386.16 ± 20.47 ^c	339.98 ± 14.55 ^d	353.87 ± 22.14 ^b
柠檬烯(D)		1 159.8	1 149.237	1.62171	1 889.34 ± 45.81 ^{ke}	1 952.38 ± 38.03 ^{il}	2 555.86 ± 60.24 ^b	1 799.53 ± 26.82 ^{ef}	3 142.01 ± 32.40 ^a	2 630.24 ± 121.88 ^b	1 845.14 ± 17.51 ^{el}	2 422.37 ± 17.51 ^{el}	1 743.36 ± 63.73 ^c
酚类	茴香脑	1 245.6	1 420.610	1.67337	214.36 ± 7.42 ^c	290.14 ± 25.28 ^{el}	213.85 ± 19.91 ^e	647.03 ± 22.60 ^b	674.57 ± 30.83 ^b	275.26 ± 9.49 ^{de}	576.58 ± 29.57 ^c	689.52 ± 95.10 ^b	947.52 ± 30.72 ^a
邻苯二甲醚		1 209.6	1 299.671	1.51427	737.16 ± 26.82 ^b	479.19 ± 16.24 ^c	551.59 ± 4.96 ^d	366.19 ± 12.91 ^f	681.10 ± 31.14 ^c	517.52 ± 49.37 ^{de}	553.97 ± 16.94 ^d	820.30 ± 48.87 ^a	514.72 ± 10.80 ^{ke}
杂环类	糠醇	884.6	587.090	1.33678	1 776.28 ± 170.68 ^d	6 342.47 ± 63.76 ^a	6 354.51 ± 74.53 ^a	236.42 ± 27.28 ^e	5 921.22 ± 86.47 ^b	5 333.62 ± 552.98 ^c	6 375.03 ± 88.80 ^a	1 777.40 ± 83.88 ^d	1 857.41 ± 101.76 ^d
	2-丁酰呋喃		1 128.8	1 064.621	1.17994	323.90 ± 5.03 ^e	214.22 ± 11.53 ^e	197.82 ± 3.64 ^d	174.42 ± 8.17 ^e	242.81 ± 1.53 ^e	214.75 ± 7.69 ^b	215.03 ± 5.13 ^c	257.37 ± 8.74 ^c
其它类	十氢化萘	1 065.0	910.156	1.23765	74.28 ± 15.10 ^e	201.42 ± 11.89 ^e	181.46 ± 5.93 ^b	77.65 ± 4.26 ^e	104.57 ± 6.37 ^{al}	101.90 ± 18.21 ^{el}	176.04 ± 14.03 ^b	86.89 ± 3.55 ^{ke}	112.32 ± 5.74 ^e

注: RI 表示保留指数; Rt 表示保留时间; Dt 表示迁移时间; 同一指标肩标的小写字母不同表示差异显著($P < 0.05$)。

质相辅相成使食用菌呈现不同的风味，而烯烃类物质是构成食用菌风味的主要 VOCs^[28]。如 β -蒎烯具有清香、果甜及特有的松节油香气,柠檬烯具有柑橘和柠檬的香气, β -罗勒烯具有壤香,果甜及清香。

通过对不同产地美味牛肝菌 VOCs 进行检测分析发现,乙醛、丙醛(M)、2,4-己二烯醛、2-甲基丁醛、对甲氨基苯甲醛、乳酸乙酯、丁酸戊酯、2-己醇、环辛醇等 VOCs 在不同产地中均具有较高的含量。 (E,E) -2,4-癸二烯醛、糠醇等 VOCs 在某些产地具有较高含量,而其它产地含量较小。除此之外,绝大多数 VOCs 在各个产地的含量都存在细微或显著差异,这可能是各产地不同的气候条件及土壤环境等因素所致。

2.3 不同产地美味牛肝菌 VOCs 主成分分析

利用 PCA 分析 9 个不同产地美味牛肝菌 VOCs 的样品相关性,结果如图 4 所示。3 个平行样品之间距离较近,且聚集集中,而不同产地的样品间既存在相对差异性也具有一定的相似性。从图中可以直观看出,TH 与 YM 美味牛肝菌的 VOCs 最为接近,相关性最强,结合表 1 分析可知,可能是由于两地地理位置较为接近,气候与土壤等环境条件差异较小,导致形成相似的风味;SM、NJ 及 KM 的 VOCs 较为接近,相关性较强,可能是由于 3 个产地的纬度趋于一致;DQ、ML、NH、NL 与其它产地均无明显相关性,风味差异较大。不同产地的地理位置与海拔差异形成了多样的气候与生态环境,使得美味牛肝菌呈现出不同的风味特征,而要进一步阐明不同产地对风味的影响还需扩大样本数量进行深入的研究。

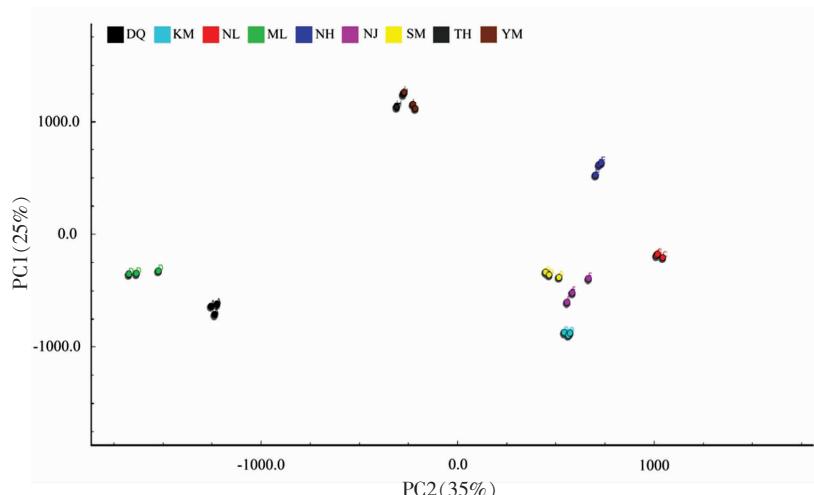


图 4 不同产地美味牛肝菌 VOCs 的 PCA 图

Fig.4 PCA diagram of VOCs of *Boletus edulis* from different origins

2.4 不同产地美味牛肝菌 VOCs 聚类分析

对不同产地美味牛肝菌 VOCs 进行聚类分析,结果如图 5 所示,Y 轴为 GC-IMS 定性的 VOCs 名称,X 轴为产地编号。由图可知,9 个产地美味牛肝菌 VOCs 聚为 2 大类:NH、NL、NJ、SM、KM 为一类,YM、TH、DQ、ML 为一类。其中,NH 和 NL 风味相似为一组,SM 和 KM 为一组,YM 和 TH 为一组。聚类分析结果与 PCA 结果一致,由此可见,地理生态环境、气候条件等因素可能影响美味牛肝菌 VOCs 的形成。

2.5 美味牛肝菌 VOCs 指纹图谱分析

为更加直观地对比分析不同产地的美味牛肝菌中所含 VOCs 的差异性,选取所有 VOCs 的峰,绘制指纹图谱,结果如图 6 所示。通过指纹图谱,可以直观地比较不同产地美味牛肝菌中所含 VOCs 的差异,同时构建美味牛肝菌 VOCs 的数据库,为其产地鉴别奠定理论基础。图中 X 轴为样品定性分析结果,Y 轴为样品名称,信号峰颜色的明暗分别代表物质浓度的高低。

对指纹图谱进行初步对比分析可以看出,9

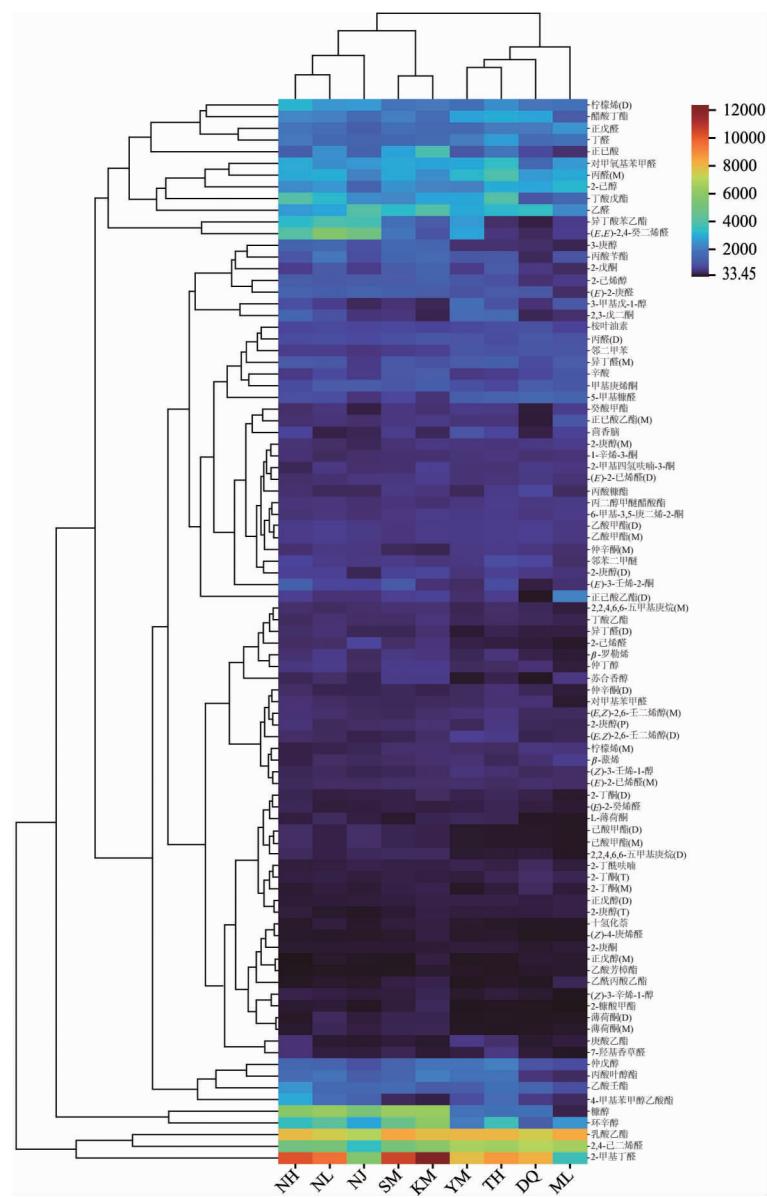


图 5 不同产地美味牛肝菌 VOCs 的聚类分析热图

Fig.5 Cluster analysis of volatile flavor components of *Boletus edulis* from different origins

个不同产地的美味牛肝菌 VOCs 既有共有峰区域,也存在特征峰,表明不同产地的美味牛肝菌风味的组成与含量之间既存在相似性也存在差异性。其中,共有峰中的 VOCs 主要包括 2-甲基四氢呋喃-3-酮、1-辛烯-3-酮、(E)-2-己烯醛(M)、乙醛、正戊醛、(E,Z)-2,6-壬二烯醇(M)、柠檬烯(D)、(Z)-3-壬烯-1-醇、2-丁酰呋喃、6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮、丙二醇甲醚醋酸酯、丙醛(M)、丙醛(D)、乳酸乙酯等,这些 VOCs 在各个产地中均具有较高的含量。根据指纹图谱,结合表 2 分析可

知,1-辛烯-3-酮、乙醛、正戊醛、柠檬烯、乳酸乙酯、丙醛在美味牛肝菌风味的形成中发挥了重要作用,是美味牛肝菌的特征 VOCs。

根据指纹图谱综合分析 9 个不同产地美味牛肝菌的风味差异可知,各产地无明显的特征峰区域,但绝大部分 VOCs 在不同产地的含量不同。如糠醇、己酸甲酯、2,2,4,6,6-五甲基庚烷在 NH、NJ、SM、NL 的含量远高于其它产地;β-蒎烯、十氢化萘在 SM、KM、NL 的含量较高。(Z)-4-庚烯醛在 KM 含量最高,可作为 KM 美味牛肝菌的特

征 VOCs;2-己烯醛是 NJ 的特征 VOCs,其含量远高于其它产地;3-甲基-1-戊醇在 YM 的含量最高,可作为其特征 VOCs;正己酸乙酯是 ML 的特征 VOCs。此外,通过指纹图谱分析发现,DQ、ML、

TH、YM 美味牛肝菌中部分 VOCs 的含量低于其它 5 个产地,此分析结果在热图聚类分析中也有所体现,但具体成因还有待进一步的深入研究。

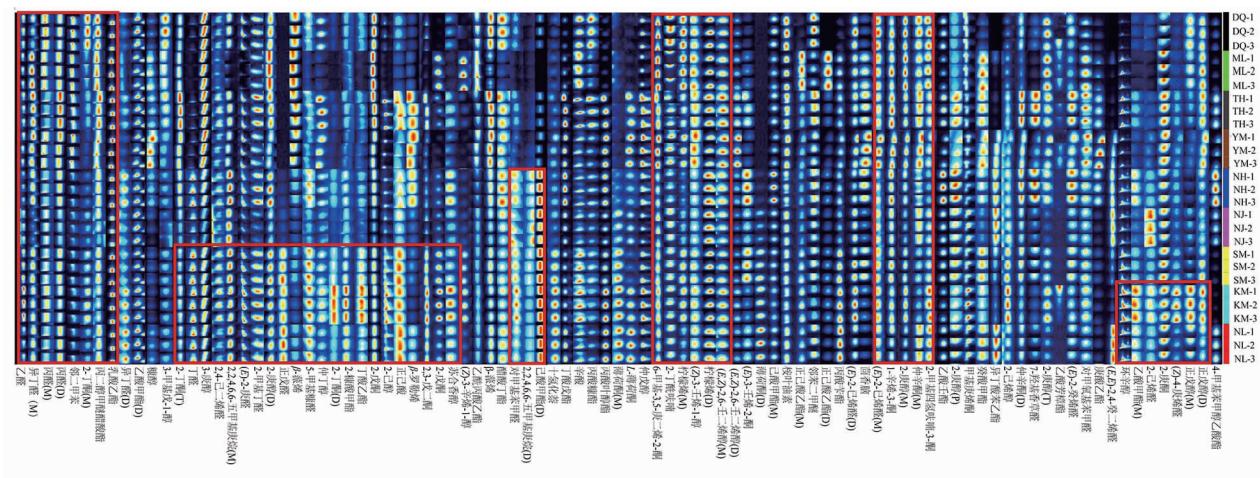


图 6 不同产地美味牛肝菌 VOCs 指纹图谱

Fig.6 Fingerprint of VOCs of *Boletus edulis* from different origins

3 结论

采用 GC-IMS 对 DQ、KM、NL、ML、NH、NJ、SM、TH、YM 采集的美味牛肝菌 VOCs 进行分析,共鉴定出 91 种 VOCs,包括一些 VOCs 的二聚体、三聚体及多聚体,化合物种类包含醛类、酮类、酯类、醇类、酸类、烃类、醚类等,其中,醛类、酮类、酯类、醇类化合物数量较多,酸类、烃类、醚类较少。结合 GC-IMS 谱图、PCA 及热图聚类分析发现,各个产地的 VOCs 之间既有差异性也有相似性,差异性表现为同一 VOCs 在各产地的含量具有不同程度的区别。总体来看,TH 与 YM 的风味最为相似,KM 与 SM 的风味也极为接近,其它产地 VOCs 间没有显著的相似性,推测是由于地理位置与海拔高度不同形成了多样的生态环境与气候条件综合作用的结果,而具体成因有待进一步的深入研究。通过指纹图谱分析发现,1-辛烯-3-酮、乙醛、正戊醛、柠檬烯、乳酸乙酯、丙醛是美味牛肝菌的特征 VOCs,其它 VOCs 因产地不同含量存在差异。本研究不仅对美味牛肝菌特征 VOCs 进行了鉴定分析,还为其产地鉴别提供了一种基于 GC-IMS 的新技术,构建了不同产地美味牛肝菌 VOCs 的指纹图谱,为美味牛肝菌的产地鉴别提供了理

论基础与技术支撑。

参 考 文 献

- [1] 张利平,薛燕,郭翔,等.川西高原山地美味牛肝菌气候生态适宜性及潜在分布[J].应用生态学报,2020,31(11): 3823-3832.
ZHANG L P, XUE Y, GUO X, et al. Climatic ecological suitability and potential distribution for *Boletus edulis* in mountainous areas of Western Sichuan Plateau, China[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2020, 31(11): 3823-3832.
- [2] CHEN F X, YANG T W, LI J Q, et al. Traceability of *Boletus edulis* origin by multispectral analysis combined with mineral elements from different parts[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(12): 3839-3846.
- [3] FOGARASI M, SOCACIU M I, SĂLĂGEAN C D, et al. Comparison of different extraction solvents for characterization of antioxidant potential and polyphenolic composition in *Boletus edulis* and *Cantharellus cibarius* mushrooms from romania [J]. Molecules, 2021, 26(24): 7508.
- [4] ZHANG Y, LIU F, NG T B. Interrelationship among

- paraptosis, apoptosis and autophagy in lung cancer A549 cells induced by BEAP, an antitumor protein isolated from the edible porcini mushroom *Boletus edulis* [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 188: 313–322.
- [5] KAPLAN Ö, TOSUN N G, ÖZGÜR A, et al. Microwave-assisted green synthesis of silver nanoparticles using crude extracts of *Boletus edulis* and *Coriolus versicolor*: Characterization, anticancer, antimicrobial and wound healing activities [J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2021, 64: 102641.
- [6] GUO L, LI X M, ZHANG J, et al. Optimization of extraction and macroporous resin purification processes of total triterpenoid from *Boletus edulis* Bull.: Fr.[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2021, 45(4): 15292.
- [7] MENG T, YU S S, JI H Y, et al. A novel acid polysaccharide from *Boletus edulis*: Extraction, characteristics and antitumor activities *in vitro*[J]. Glycoconjugate Journal, 2021, 38: 13–24.
- [8] 郭磊, 张绍英, 刘家奇, 等. 美味牛肝菌蛋白质的超声波辅助提取工艺及功能性质研究[J]. 农产品加工, 2019(3): 36–40.
- GUO L, ZHANG S Y, LIU J Q, et al. Study on Ultrasonic-assisted extraction technology and functional properties of proteins from *Boletus edulis* [J]. Farm Products Processing, 2019(3): 36–40.
- [9] GUO L, KONG D X, YAO K, et al. Optimization and characterization of pigment production from *Boletus edulis* Bull.: Fr. by ultrasonic-assisted extraction[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2020, 44(7): 14534.
- [10] GUO L, TAN D C, BAO R J, et al. Purification and antioxidant activities of polyphenols from *Boletus edulis* Bull.: Fr. [J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2020, 16: 649–657.
- [11] 李巧珍, 李晓贝, 吴迪, 等. 不同杏鲍菇菌株工厂化栽培子实体的挥发性风味成分分析及其香气评价[J]. 食品科学, 2019, 40(6): 265–270.
- LI Q Z, LI X B, WU D, et al. Analysis and evaluation of volatile compounds in different strains of industrially cultivated *Pleurotus eryngii*[J]. Food Science, 2019, 40(6): 265–270.
- [12] WANG Z L, YUAN Y X, HONG B, et al. Characteristic volatile fingerprints of four chrysanthemum teas determined by HS-GC-IMS [J]. Molecules, 2021, 26(23): 7113.
- [13] CHEN Y P, CAI D D, LI W Q, et al. Application of gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) and ultrafast gas chromatography electronic-nose (uf-GC E-nose) to distinguish four Chinese freshwater fishes at both raw and cooked status[J]. Journal of Food Biochemistry, 2021, 46 (6): 13840.
- [14] WANG S Q, CHEN H T, SUN B G. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS)[J]. Food Chemistry, 2020, 315: 126158.
- [15] 王兆明, 马云昊, 浦馨源, 等. 基于 GC-IMS 的符离集烧鸡挥发性物质指纹图谱分析[J]. 中国食品学报, 2022, 22(11): 343–354.
- WANG Z M, MA Y H, PU X Y, et al. The Fingerprint analysis of violate flavor compounds in Fuliji-braised chicken by gas chromatography-ion mobility spectroscopy[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2022, 22 (11): 343–354.
- [16] 金文刚, 刘俊霞, 孙海燕, 等. 基于 GC-IMS 结合化学计量学鉴别大鲵油掺伪不同比例花生油挥发性有机物特征[J]. 食品科学, 2023, 44(10): 368–376.
- JIN W G, LIU J X, SUN H Y, et al. Characterization of volatile organic compounds of giant salamander (*Andrias davidianus*) oil adulterated with different amount of peanut oil by gas chromatography-ion mobility spectrometry combined with chemometrics[J]. Food Science, 2023, 44(10): 368–376.
- [17] CHEN D, QIN L, GENG Y, et al. The aroma fingerprints and discrimination analysis of shiitake mushrooms from three different drying conditions by GC-IMS, GC-MS and DSA[J]. Foods, 2021, 10 (12): 2991.
- [18] 丁习林, 王桂瑛, 邹颖玲, 等. 基于气相色谱-离子迁移谱结合多元统计学分析 KCl 部分替代 NaCl 对宣威火腿挥发性风味化合物的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(24): 190–198.
- DING X L, WANG G Y, ZOU Y L, et al. Influence of partial replacement of NaCl with KCl on the volatile compounds of Xuanwei ham investigated by gas chromatography-Ion mobility spectrometry combined with multivariate statistical analysis[J]. Food Science, 2020, 41(24): 190–198.

- [19] ZHANG H Y, PU D D, SUN B G, et al. Characterization and comparison of key aroma compounds in raw and dry porcini mushroom (*Boletus edulis*) by aroma extract dilution analysis, quantitation and aroma recombination experiments[J]. Food Chemistry, 2018, 258(30): 260–268.
- [20] 陈谦, 傅舒, 杨敏, 等. $^{60}\text{Co}-\gamma$ 辐照对美味牛肝菌挥发性成分的影响[J]. 食品工业科技, 2018, 39(21): 212–217.
- CHEN Q, FU S, YANG M, et al. Effect of $^{60}\text{Co}-\gamma$ irradiation on volatile components of *Boletus edulis* [J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(21): 212–217.
- [21] 张宪臣, 刘恭源, 张静, 等. 五种食用菌挥发性成分比较分析[J]. 现代食品科技, 2019, 35(8): 226–235.
- ZHANG X C, LIU G Y, ZHANG J, et al. Comparative analysis of volatile components of five kinds of edible fungi[J]. Modern Food Science and Technology, 2019, 35(8): 226–235.
- [22] 徐宁, 陆欢, 冯立国, 等. HS-SPME-GC-MS 法分析卵孢小奥德蘑子实体不同部位挥发性成分及营养成分分析[J]. 菌物学报, 2020, 39(10): 1933–1947.
- XU N, LU H, FENG L G, et al. Volatile components analysed by HS-SPME-GC-MS in different parts of fruiting bodies and nutritional composition of *Oudemansiella raphanipes*[J]. Mycosistema, 2020, 39(10): 1933–1947.
- [23] 樊艳. SPME-GC-MS 结合 ROAV 分析腐乳中的主体风味物质[J]. 食品工业科技, 2021, 42(8): 227–234.
- FAN Y. Analysis of main flavor substances in fermented soybean curd by SPME-GC-MS and ROAV [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(8): 227–234.
- [24] 于文龙, 郝楠, 吴凯晋, 等. HS-SPME-GC-MS-O 联用分析不同加工工艺亚麻籽油特征香气成分[J]. 食品科学, 2019, 40(18): 266–272.
- YU W L, HAO N, WU K J, et al. Analysis of characteristic aroma components of flaxseed oils obtained by different processing techniques by HS-SPME-GC-MS-O[J]. Food Science, 2019, 40(18): 266–272.
- [25] 朱文政, 刘薇, 季明勇, 等. 不同肥瘦比和烹制时间对狮子头猪肉丸特征挥发性风味成分的影响[J]. 现代食品科技, 2022, 38(6): 159, 257–266.
- ZHU W Z, LIU W, JI M Y, et al. Effects of different fat-to-lean ratio and cooking time on characteristic volatile flavor components of Shi-Zi-Tou Pork Meatball[J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(6): 159, 257–266.
- [26] 黄刚骅, 李沅达, 邓秀娟, 等. 四种干燥方式云南白茶的香气组分分析[J]. 食品工业科技, 2022, 43(18): 283–292.
- HUANG G H, LI Y D, DENG X J, et al. Analysis of aroma compounds of Yunnan white tea by four drying methods[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(18): 283–292.
- [27] 彭秋菊, 严江, 陈国平, 等. 牛肝菌挥发性风味物质的研究进展[J]. 食品科技, 2022, 47(6): 127–132.
- PENG Q J, YAN J, CHEN G P, et al. Research on volatile flavor compounds of *Boletus*[J]. Food Science and Technology, 2022, 47(6): 127–132.
- [28] 贾哲, 陈晓婷, 潘南, 等. 双斑东方鲀在冷藏保鲜过程中挥发性风味物质的变化[J]. 食品科学, 2021, 42(20): 188–196.
- JIA Z, CHEN X T, PAN N, et al. Changes of volatile flavor compounds in *Takifugu bimaculatus* during refrigeration storage[J]. Food Science, 2021, 42(20): 188–196.

Analysis of Volatile Components of *Boletus edulis* from Different Areas in Yunnan Based on GC-IMS Fingerprint

Li Weilan¹, Xu Ningmeng¹, Yang Jingjing², Zi Luxi¹, Guo Lei^{1*}

¹College of Biological Science and Food Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224

²Guangxi South Subtropical Agricultural Sciences Research Institute, Longzhou 532415, Guangxi)

Abstract To explore the characteristics and differences of volatile flavor compounds in *Boletus edulis* from different

habitats, GC-IMS was used to detect and analyze the volatile flavor compounds in *Boletus edulis* from 9 habitats in Yunnan and establish fingerprints. The results showed that 91 volatile compounds were identified by GC-IMS, mainly including aldehydes, ketones, esters, alcohols, acids, hydrocarbons, ethers, etc. However, there were differences in the volatile flavor compounds of *Boletus edulis* from different habitats. Principal component analysis combined with heat map cluster analysis found that the differences in flavor substances of Tonghai (TH) and Yimen (YM), Kunming (KM) and Songming (SM) were the smallest in statistical analysis, which may be the result of the comprehensive effects of ecological and climatic conditions formed by geographical locations and altitude. The specific causes need to be further studied. Fingerprint analysis showed that 1-octen-3-one, ethanol, pentanal, limonene, ethyl lactate, propanal were the characteristic flavor substances of *Boletus edulis*. The results of this study laid a theoretical foundation for the flavor recognition and origin identification of *Boletus edulis*.

Keywords *Boletus edulis*; GC-IMS; volatile compounds; principal component analysis; heat map clustering; fingerprint