

卢琪, 薛淑静, 杨德, 等. 不同加工方式对大球盖菇水提液挥发性风味成分和抗氧化能力的影响 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(23): 41-48. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021020072

LU Qi, XUE Shujing, YANG De, et al. Effects of Different Processing Methods on the Volatile Components and Antioxidant Ability of the Water Extracts from *Stropharia rugosoannulata*[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(23): 41-48. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021020072

不同加工方式对大球盖菇水提液挥发性 风味成分和抗氧化能力的影响

卢琪, 薛淑静, 杨德, 王少华, 李露*

(湖北省农业科学院农产品加工与核农技术研究所, 湖北武汉 430064)

摘要:为对比研究热加工(70、90℃)和非热加工(室温、超声、均质和超高压)对不同粒径大球盖菇水提液风味品质的影响。本文采用气相色谱-质谱联用和电子鼻对大球盖菇水提液进行挥发性成分对比研究,未经超微粉碎的菇粉风味最浓郁,对应的加工工艺排序为:超声>超高压>室温>均质>70℃>90℃。18种大球盖菇水提液中共鉴定出47种挥发性成分,其中己醇、1-辛烯-3-醇和己醛是主要挥发性成分,三者之和占总挥发性成分的75.02%~95.70%。热加工大球盖菇水提液中挥发性成分总峰面积为 $819.96 \times 10^6 \sim 4727.72 \times 10^6$,而非热加工挥发性成分总峰面积为 $4063.37 \times 10^6 \sim 8772.13 \times 10^6$,风味更加浓郁。加工方法和粒径均对大球盖菇水提液的抗氧化能力有显著影响($P < 0.001$),热加工结合超微粉碎降低了大球盖菇水提液的自由基清除能力,但提升了其铁离子还原能力。本研究为大球盖菇在调味市场的精深加工提供了参考。

关键词:大球盖菇,水提液,热加工,非热加工,挥发性风味成分,抗氧化能力

中图分类号:TS219

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2021)23-0041-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021020072



本文网刊:

Effects of Different Processing Methods on the Volatile Components and Antioxidant Ability of the Water Extracts from *Stropharia rugosoannulata*

LU Qi, XUE Shujing, YANG De, WANG Shaohua, LI Lu*

(Institute of Agro-Products Processing and Nuclear-Agricultural Technology,
Hubei Academy of Agricultural Science, Wuhan 430064, China)

Abstract: This study was aimed to compare the effects of thermal treatment (70, 90 °C) and non-thermal treatment (room temperature, ultrasound treatment, homogenization and high hydrostatic pressure) on the volatile flavor of water extracts of *Stropharia rugosoannulata* with different particle sizes. Gas chromatography-mass spectrometry and electronic nose were applied to compare these volatile components, and the results indicated that the original mushroom powder without superfine grinding displayed the strong volatile flavor, and the sequence of the corresponding processing technology was followed as: Ultrasound treatment>high hydrostatic pressure>room temperature>homogenization>70 °C>90 °C. There were 47 volatile components were identified in those water extracts of 18 *S. rugosoannulata*. Among them, hexanol, 1-octen-3-ol and hexanal were dominantly existed, and the sum of these three accounted for 75.02%~95.70% of the total volatile components. Under thermal treatment, the peak area of total volatiles in the water extracts of *S. rugosoannulata* ranged from 819.96×10^6 to 4727.72×10^6 , while they were accounted for $4063.37 \times 10^6 \sim 8772.13 \times 10^6$ in these non-thermal treated extracts, displayed more intense flavor. Both processing method and the particle size had a significant impact on the antioxidant capacity of the water extract of *S. rugosoannulata* ($P < 0.001$). Thermal treatment combined with superfine pulverization reduced the free radical scavenging ability (DPPH, ABTS) of the water extract of *S. rugosoannulata*, but

收稿日期: 2021-02-09

基金项目: 珍稀食用菌高效栽培与健康食品加工关键技术研发(2019ABA110);湖北省技术创新重大专项。

作者简介: 卢琪(1986-),女,博士,助理研究员,研究方向:农产品加工与贮藏,E-mail:luqihzau@126.com。

*通信作者: 李露(1962-),女,本科,研究员,研究方向:功能食品,E-mail:Lululu2662@163.com。

improved its iron ion reduction (FRAP) ability. This research might provide useful reference for the intensive processing of *S. rugosoannulata* in the seasoning market.

Key words: *Stropharia rugosoannulata*; water extracts; thermal treatment; non-thermal treatment; volatile flavor components; antioxidant ability

大球盖菇(*Stropharia rugosoannulata* Farl.)又称皱球盖菇、酒红球盖菇,在世界范围内广泛种植^[1]。大球盖菇不仅产量高,其口感清爽宜人,具有较高的经济价值,因此联合国粮农组织推荐其在发展中国家种植,并公认为其是国际市场上的十大蘑菇之一^[2-3]。大球盖菇能够在户外种植,并以秸秆为培养基,分解秸秆,同时大球盖菇收获后的残渣又能为大田提供养分,实现农业种植的绿色循环。我国于1992年引进大球盖菇,目前已在全国范围内大量推广种植^[4-5],大球盖菇产量大,成熟期相对集中,而新鲜的大球盖菇贮藏期短,因此大球盖菇加工技术的研发迫在眉睫。

除了干燥、腌渍和罐藏外,调味料的加工也是食用菌的加工方向之一^[6]。大球盖菇被证实富含各类营养和抗氧化成分,具有预防心脏病、高血糖、腹水癌等作用,同时其中含有丰富的氨基酸、核苷酸、有机酸、可溶性糖等,是理想的功能型调味料加工原料^[2,7]。目前,食用菌调味料可通过喷雾干燥、溶剂提取、蒸馏等方式获得,也可直接粉碎后复合到其它调味料中^[8-9]。如何使大球盖菇呈味成分分散溶解是加工的关键,挥发性风味成分也是食用菌呈味的关键。食用菌的热处理,如漂烫、高压蒸汽、微波处理等均对其风味有所影响,而非热加工对其挥发性风味成分的影响尚未研究。超微粉碎技术在茶产业中的应用,可以改善茶液的颜色、风味和营养^[10-11],而其对大球盖菇风味品质的影响尚未研究。本文基于热加工(70、90℃)和非热加工(室温、超声、均质和超高压),对比各工艺对不同粒径大球盖菇水提液风味品质的影响,以期为大球盖菇在调味市场的精深加工提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

大球盖菇(*Stropharia rugosoannulata*) 于2019年12月采收于湖北武汉;正构烷烃(C₆~C₂₅) 色谱纯,美国Sigma-Aldrich公司;Folin-Ciocalteu试剂、抗坏血酸、2,2-二苯基-1-苦基肼基(DPPH)、1,3,5-三(2-吡啶基)-2,4,6-三嗪(TPTZ) 源叶生物科技有限公司;ABTS⁺试剂盒 上海碧云天生物技术有限公司。

PEN3电子鼻 德国Airsense公司;7890A-5975C气相色谱-质谱联用设备 美国Agilent公司;50/30 μm (DVB/CAR/PDMS)萃取头 美国Supelco公司;手动固相微萃取进样器 美国Supelco公司;Multiskan GO酶标仪 美国Thermo Fisher公司;XHF-DY高速均质机 宁波新芝生物技术有限公司;KQ5200DE超声波清洗仪 昆山市超声仪器有

限公司;HPP-650超高压设备 天津华泰森森生物工程股份有限公司;YR-6L超微粉碎机 济南银润包装机械有限公司;winner 3003激光粒度分析仪 济南微纳科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 不同粒径菇粉的制备 新鲜的大球盖菇,采收后清洗、切片后45℃热泵干燥12h。经粉碎机粗粉过80目筛后分别进行超微粉碎10min和30min^[12],进一步对过筛及超微粉碎后的菇粉进行粒径检测,对应的菇粉粒径分别为(181.25±1.46)、(36.63±0.45)和(7.06±0.08) μm。分别用P1、P2和P3代表上述粒径的菇粉。

1.2.2 大球盖菇水提液的制备 将上述不同粒径的菇粉分别采用热加工和非热加工的手段制备大球盖菇水提液。1.0g菇粉中加入30mL蒸馏水(1:30 w/v),浸泡0.5h,然后进行以下处理:a.热处理,将上述混合物至于磁力搅拌器上以700 r/min的速度搅拌1h,温度设置为70℃和90℃。处理结束后样品立即用冷水冷却;b.超声处理(UT),将上述混合物至于超声清洗仪,于40kHz下于室温下提取1h;c.均质(HG),将混合物置于均质机,采用18000 r/min的转速,室温3min,处理两次;d.超高压处理(HHP),上述混合物置于超高压装置内,室温条件下,500MPa保持10min;e.室温(RT),700 r/min的速度下搅拌1h。

1.2.3 电子鼻分析 采用PEN3便携式电子鼻对大球盖菇挥发性成分进行分析^[13]。将10mL大球盖菇水提液置于顶空瓶中,30℃水浴及磁力搅拌条件下平衡30min后插入Luer-lock针,电子鼻系统以300 mL/min的流速吸收顶空瓶中的挥发性气体成分,送入传感器。传感器进行气味分析,每秒采集一次进行测量,采集时间为180s。

1.2.4 GC-MS分析 采用GC-MS对大球盖菇挥发性成分进行分析^[14-15]。10mL大球盖菇水提液置于螺口瓶中,加入NaCl 4g,于40℃平衡10min后,采用DVB/CAR/PDMS 50/30 μm萃取头,顶空吸附35min。萃取结束后将萃取头立即插入GC进样口,250℃条件下解吸5min^[16]。GC参数为:程序升温的起始温度为40℃,保持1min;以10℃/min的速率升温至70℃,保持2min;再以3℃/min的速率升温至105℃,保持1min;再以10℃/min的速率升温至180℃,保持2min;最后以10℃/min的速率升温至220℃,保持3min;MS参数设置为:EI离子源,电离温度,230℃;电子能量,70eV;四极杆温度,150℃;质谱扫描范围(m/z)35~400。挥发性成分通

过质谱数据和比对(Wiley7.0 和 NIST05 数据库),列出匹配度大于 80% 的成分,并对同一色谱条件下正链烷烃($C_6 \sim C_{25}$)标准品的出峰时间,参考前人的研究,对各挥发性成分进行定性分析,各挥发性成分用 GC-MS 峰面积来横向对比^[16]。

1.2.5 抗氧化能力分析

1.2.5.1 DPPH 自由基清除能力 大球盖菇水提液 DPPH 自由基清除能力参照之前的研究略有改动^[17-18]:65 $\mu\text{mol/L}$ 的 DPPH 乙醇溶液 280 μL 与 20 μL 的大球盖菇水提液混合,置于 96 孔板中,室温放置 30 min 后于 517 nm 下测量吸光值。以 Vc 作为阳性对照进行相对定量($y=0.0012x+0.0438, R^2=0.997$) 大球盖菇水提液 DPPH 自由基清除能力的结果以每毫升大球盖菇水提液中抗坏血酸当量表示($\mu\text{mol AAE/mL}$)。

1.2.5.2 FRAP 铁离子还原能力的测定 大球盖菇水提液 FRAP 铁离子还原能力参照之前的研究略有改动^[17-18]:280 μL 的 Ferric-TPTZ 试剂中加入 20 μL 大球盖菇水提液,置于 96 孔板中,室温放置 30 min 于 593 nm 处测量吸光度。以 Vc 作为阳性对照进行相对定量($y=0.0029X+0.114, R^2=0.998$)。大球盖菇水提液 FRAP 铁离子还原能力表示为每毫升大球盖菇水提液中抗坏血酸当量($\mu\text{mol AAE/mL}$)。

1.2.5.3 ABTS 自由基清除能力测定 大球盖菇水提液 ABTS 自由基清除能力参照试剂盒说明书进行操作:200 μL 的 ABTS $^{\bullet+}$ 溶液中加入 10 μL 大球盖菇水提液,置于 96 孔板中,室温放置 6 min 于 734 nm 处测量吸光度。以 Trolox 作为阳性对照进行相对定量($y=0.3025X+0.076, R^2=0.996$)。大球盖菇水提液 ABTS 自由基清除能力表示为每毫升大球盖菇水提液中 Trolox 当量表示($\mu\text{mol TE/mL}$)。

1.3 数据处理

以上实验数据均重复三次取平均值。采用 Duncan 分析进行样本差异性分析(IBM SPSS Statistics 20.0), $P < 0.05$ 为显著性差异。XLSTAT 2014 进行主成分和聚类分析。

2 结果与分析

2.1 电子鼻分析

采用电子鼻能够高效、快速的区分挥发性成分的气味信号^[19]。图 1 显示了同一粒径条件下各加工方式对大球盖菇水提液挥发性成分的影响。很显然 P1 与 P2 条件下,各处理中大球盖菇水提液主要挥发性风味成分的电子鼻响应程度均表现为:超声>超高压>室温>均质>70 $^{\circ}\text{C}$ >90 $^{\circ}\text{C}$ 。虽然热处理能促进食用菌呈味核苷酸的溶出,增加其鲜度^[20],但同时极大程度削减了其挥发性成分。非热处理超声和超高压能够丰富大球盖菇挥发性成分。室温条件下,甲基类成分(W1S)的电子鼻响应略高于其它处理,可能是由于此类物质比较不稳定,任何加工方式均能降低其电

子鼻响应。P3 条件下,除了两种热处理外,其它处理对大球盖菇挥发性成分电子鼻响应的差距不大,说明超微粉碎到一定程度已经削弱了大球盖菇挥发性成分。

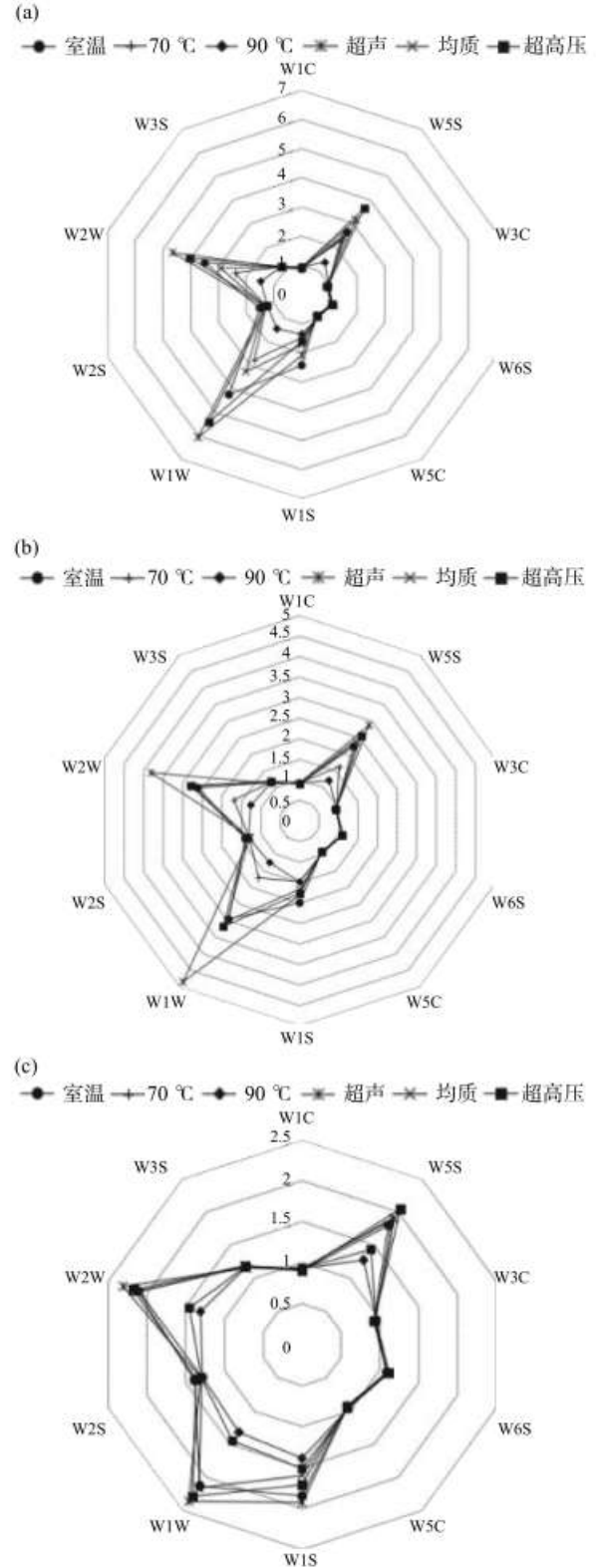


图 1 不同粒径条件下各处理条件下大球盖菇提取液电子鼻雷达图

Fig.1 Radar image of electronic nose obtained from *S. rugosum* extracts processed by different methods

注: a: P1; b: P2; c: P3。

对比同一处理条件下(室温、70 ℃、90 ℃、超声、均质及超高压)三种粒径大球盖菇水提液电子鼻响应值,除 90 ℃ 加热处理外,其它各组处理中大球盖菇水提液挥发性风味成分的电子鼻响应程度均表现为 P1>P2>P3,说明粒径的减小直接破坏大球盖菇挥发性风味成分。超微粉碎能够增加物料的面积,对于农产品的营养成分和植物化学物质含量有直接的影响,可用于开发相关衍生食品^[20-21]。然而,超微粉碎过程中的剧烈碾压破碎可能直接破坏了大球盖菇挥发性成分。非热加工的超声和超高压处理,使得大球盖菇水提液中硫化物和萜烯类成分(W1W)、芳香成分及有机硫化物(W2W)和氮氧化物(W5S)格外丰富。其它处理中除上述成分外,甲基类成分(W1S)亦占有一定比重。90 ℃ 加热处理下,三种粒径大球盖

菇挥发性相近,且均小于其它处理,可能由于高温处理对挥发性成分具有进一步的破坏作用。

2.2 GC-MS 分析

如表 1 所示,18 种大球盖菇水提液中共鉴定出 47 种挥发性成分,主要包含醇类、醛类、酮类、酯类、烷烃类及少量的杂环类。在六种处理方式中超微粉(P3)的挥发性成分含量最低,说明超微粉碎过程破坏了大球盖菇挥发性成分。菇粉 P1 的挥发性成分含量最高,对应各处理对挥发性成分的排序为:超声>超高压>室温>均质>70 ℃>90 ℃,与电子鼻实验结果一致。超声处理条件下,大球盖菇水提液挥发性成分不仅含量高,挥发性成分个数最为丰富。己醇、1-辛烯-3-醇和己醛是大球盖菇水提液中的重要成分,三者之和占总挥发性成分的 75.02%~95.70%。

表 1 不同加工条件下大球盖菇提取液挥发性成分分析

Table 1 Comparison of volatile compositions of *S. rugosoannulata* extracts processed by different methods

化合物	保留时间 (min)	峰面积(×10 ⁶)																	
		室温(RT)			70 ℃			90 ℃			超高压(HHP)			超声(UT)			均质(HG)		
		P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3
己基甲胺 (Hexylmethylamine)	1.85	-	-	-	-	0.19	3.95	1.25	-	-	-	-	-	-	-	-	3.56	2.16	0.99
环丁醇 (Cyclobutanol)	2.07	0.86	0.54	-	-	0.42	2.23	3.54	7.53	-	-	-	0.36	0.15	-	-	-	-	-
戊醛 (Pentanal)	3.13	4.58	2.14	0.46	-	-	2.61	2.03	1.12	-	-	-	8.78	6.23	-	-	-	-	-
异戊醛(3-methyl-butanal)	3.17	3.18	2.25	0.15	-	-	-	-	0.85	-	-	-	3.03	-	-	-	-	-	-
戊醇 (Pentanol)	3.97	21.93	7.44	-	-	-	-	-	0.73	-	-	-	1.98	0.45	-	-	-	-	-
己醛 (Hexanal)	4.28	2352.88	2412.32	2719.67	2615.92	2045.22	1951.44	481.03	452.11	323.53	2452.55	2230.18	2026.91	2555.76	2536.95	2797.66	1251.62	1324.25	1560.29
己醇 (Hexanol)	5.68	1451.09	843.77	639.75	462.58	344.15	223.44	377.32	258.94	139.79	2193.14	1567.84	1337.80	2240.37	1256.31	483.22	2899.54	2047.36	1510.84
庚醇 (Heptanol)	6.29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35.28	33.22	29.10
庚醛 (Enanthal)	6.31	17.69	16.56	15.37	-	-	-	-	-	-	33.37	28.59	22.05	210.45	108.33	-	-	-	-
苯甲醛 (Benzaldehyde)	7.71	11.92	36.87	62.60	49.35	46.25	43.07	29.33	31.25	39.57	-	-	45.44	-	-	49.21	34.86	45.78	55.89
2-环己烯-1-酮 (2-cyclohexen-1-one)	8.21	-	-	-	-	-	-	1.73	12.44	13.41	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-辛烯-3-醇 (1-octene-3-ol)	8.85	1609.97	1146.26	605.69	1296.09	1031.45	707.89	456.86	273.22	152.34	1528.41	1234.22	791.31	3001.40	1754.37	895.73	1030.38	886.32	759.06
2-正戊基呋喃 (2-pentyl-furan)	9.38	36.58	16.42	-	-	-	-	19.24	17.26	18.94	-	-	-	-	-	-	-	-	-
辛烯 (Octene)	9.42	-	-	-	11.73	8.54	-	-	-	-	14.77	13.25	12.93	58.9	30.07	-	-	-	-
己酸乙酯 (Ethyl hexanoate)	9.49	11.34	-	-	-	-	-	-	-	-	14.31	10.28	-	-	-	10.81	-	-	-
乙酸己酯 (Hexyl acetate)	9.99	-	-	4.74	5.31	5.39	8.04	-	-	-	-	-	15.36	15.20	4.85	-	1.23	-	-
2-乙基己醇 (2-ethyl-hexanol)	10.66	15.21	14.03	12.08	-	-	-	-	-	-	7.32	4.21	-	13.25	10.33	9.54	5.89	-	-
苯乙醛 (Benzeneacetaldehyde)	10.34	28.46	22.36	18.06	-	15.25	14.94	-	15.23	14.98	7.36	7.38	8.04	22.51	27.26	30.73	10.46	11.23	12.25
2-辛烯醛 (2-octenal)	11.29	36.08	28.33	17.16	16.27	14.36	13.44	6.14	3.25	-	15.22	10.26	-	77.86	43.22	38.26	-	-	-
2-辛烯醇 (2-octenol)	11.91	-	-	-	53.03	35.42	29.88	-	-	-	50.73	20.35	-	155.44	75.26	27.37	-	-	-
2-甲氧基呋喃 (2-methoxy-furan)	11.92	33.28	28.93	24.62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22.25	10.35	-	-	-	-
3,4-二甲基戊烯 (3,4-dimethyl-pentene)	11.95	-	-	-	9.00	10.22	11.41	-	-	-	-	-	-	7.98	-	-	-	-	-
辛醇 (Octanol)	12.25	53.74	25.98	-	-	-	10.86	30.06	16.25	-	40.11	28.05	17.85	64.75	40.56	9.66	38.08	31.54	28.27
四甲基吡嗪 (Tetramethyl-pyrazine)	12.50	9.71	6.25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	51.46	18.97	-	10.44	5.13	-
壬醛 (Nonanal)	13.35	40.69	-	-	27.23	-	33.14	15.80	-	16.17	21.36	-	23.58	64.25	-	25.30	18.95	-	33.23
2,6,10-三甲基十二烷(2,6,10-trimethyldodecane)	14.32	-	-	-	2.90	3.68	5.84	-	-	-	-	-	-	10.35	7.54	-	-	-	-
3,6-二甲基癸烷 (3,6-dimethyl-decane,)	14.55	-	-	-	18.79	19.45	25.2	-	-	-	-	-	-	4.54	5.88	7.05	-	-	-
壬醇 (Nonanol)	16.46	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20.27	10.24	-	11.10	10.55	9.29
2,4-二甲基-苯甲醛 (2,4-dimethyl-benzaldehyde)	17.43	-	-	-	19.13	22.15	23.47	13.69	12.36	16.26	-	-	8.81	36.61	25.69	11.73	5.74	-	-
辛酸乙酯 (Ethyl caprylate)	17.57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.73	3.45	3.22	13.60	5.78	-	4.04	1.05	-

续表 1

化合物	保留时间 (min)	峰面积($\times 10^6$)																	
		室温(RT)			70 °C			90 °C			超高压(HHP)			超声(UT)			均质(HG)		
		P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3
十二烷 (Dodecane)	18.48	-	-	-	8.91	6.55	7.66	28.17	26.45	18.56	-	-	-	16.16	7.65	3.82	-	-	12.78
2,6-二甲基十一烷 (2,6-dimethylundecane)	19.19	-	-	-	11.92	7.04	6.22	-	-	-	-	-	3.94	-	-	-	-	-	-
乙酸苯乙酯 (Phenethyl acetate)	19.43	6.03	4.01	-	-	-	3.98	1.04	-	4.98	2.05	-	25.24	7.55	-	8.81	3.14	-	-
4,8-二甲基十一烷 (4,8-dimethylundecane)	19.50	-	-	-	11.92	8.77	7.37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-甲基十二烷 (4-methyl-dodecane)	19.51	-	-	-	-	-	-	-	8.69	10.08	-	-	-	15.93	8.23	-	-	-	8.82
4,6-二甲基十二烷 (4,6-dimethyl-dodecane)	20.71	-	-	-	7.49	4.59	3.13	-	-	-	-	-	-	9.36	6.73	3.62	-	-	-
2-十一酮 (2-Undecone)	21.12	7.94	6.23	4.63	6.07	4.25	4.71	-	-	-	3.12	3.33	3.83	-	-	-	3.10	4.11	5.28
2-甲基十一烷 (2-methyl-undecane)	21.46	-	-	-	7.57	5.49	4.41	-	-	7.04	-	-	10.85	-	-	-	-	-	5.84
戊基丁内酯 (Amyl butyrolactone)	22.15	5.60	4.87	4.69	7.83	7.21	8.37	5.18	6.15	6.92	4.41	2.11	-	23.49	10.25	6.44	6.69	7.33	10.02
2-丁基-2-辛烯醛 (2-butyl-2-octenal)	23.10	8.23	5.29	3.85	37.80	36.54	-	2.45	1.32	-	7.48	4.23	-	20.89	15.49	9.96	6.35	6.77	6.79
十四烷 (Tetradecane)	23.99	3.15	4.85	8.34	8.49	7.29	6.26	7.38	6.07	4.56	4.40	1.25	-	-	-	8.69	2.87	3.08	3.99
丙位癸内酯 (Hexyldihydro-furanone)	24.35	10.25	7.19	-	-	-	-	2.97	4.11	9.15	-	-	-	-	4.66	3.43	9.96	7.25	5.41
2,4-二叔丁基苯酚 (2,4-dimethyl-ethyl-Phenol)	25.46	7.88	6.34	5.46	15.57	12.59	9.65	4.37	3.11	-	-	-	-	-	-	-	4.20	4.55	4.08
十五烷 (Pentadecane)	25.62	1.4	0.29	1.49	-	-	3.77	3.92	5.69	6.16	5.23	2.48	-	9.67	5.63	-	3.11	2.05	1.15
邻苯二甲酸二乙酯 (Diethyl phthalate)	26.29	7.27	4.27	4.06	8.03	15.14	26.60	5.36	6.48	7.94	34.09	12.37	-	-	-	0.41	16.65	12.41	-
二十五烷 (Pentacosane)	26.57	-	-	3.33	-	-	-	4.27	4.87	5.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-
十六烷 (Hexadecane)	27.08	-	-	-	8.79	5.78	2.43	-	-	-	4.38	2.13	-	-	-	-	-	-	-
峰面积合计		5775.01	4646.35	4156.20	4727.72	3722.77	3193.25	1508.04	1173.11	819.96	6450.47	5188.01	4339.90	8772.13	6044.53	4432.64	5422.91	4449.28	4063.37
挥发性成分个数		27	25	20	25	25	28	23	24	22	21	20	16	30	29	20	24	20	20

注: “-”表示未检出。

大球盖菇水提液挥发性成分的 PCA 分析如图 2 所示。本文以加工方式及挥发性成分为原始变量进行 PCA 分析, 取其中 2 个主要成分 $F_1=30.76\%$, $F_2=22.15\%$ 。由图 2a 可知, 主要成分己醛和 1-辛烯-3-醇在第一象限, 与主成分 1 和主成分 2 呈正相关, 由图 2b 可知, 与此类成分相关的处理为 UT-P1、UT-P2 和 HHP-P1。2-十一酮、苯甲醛、十四烷、十六烷、邻苯二甲酸二乙酯、2,4-二叔丁基苯酚、2-甲基十一烷、2,6-二甲基十一烷、4,8-二甲基十一烷、3,4-二甲基戊烯、戊基丁内酯和 3,6-二甲基癸烷在 PCA 图中的第二象限, 与主成分 1 负相关, 与主成分 2 正相关, 与此类成分对应的加工手段为 70 °C-P1、70 °C-P2、70 °C-P3 和 HHP-P3。2-环己烯-1-酮、N-己基甲胺、环丁醇、庚醇、2-正戊基咪唑和二十五烷在 PCA 图中的第三象限, 与主成分 1 和主成分 2 呈负相关, 与此类成分对应的加工手段为 90 °C-P1、90 °C-P2、90 °C-P3、HG-P3、HG-P2、HHP-P2、UT-P3 和 RT-P3。十二烷、4-甲基十二烷、壬醇、戊醛、己酸乙酯、戊醛、丙位癸内酯、甲基壬基甲酮、2-甲氧基咪唑、辛醇、丙位壬内酯和己醇与主成分 1 正相关, 与主成分 2 负相关, 与此类成分对应的加工手段为 HG-P1、

RT-P1 和 RT-P2。图 3 基于挥发性成分对大球盖菇加工方式进行聚类分析, 除 UT-P3 外, 其它加工手段下的 3 种粒径聚为一类, 说明加工手段决定着大球盖菇挥发性成分组成。上述加工方式可分为四类即超声处理 P1、P2 中挥发性成分丰富, 含量高, 聚为一类。热处理减少了其中挥发性的成分, 且处理温度越高, 挥发性成分丧失严重, 所以 70 °C 和 90 °C 处理的大球盖菇各聚为一类。其它的非热处理(室温、均质和超高压)得到的大球盖菇挥发性成分数量和含量居中, 合并聚为一类。

2.3 抗氧化能力分析

通过 DPPH、ABTS 和 FRAP 法综合评价 18 种加工方法中大球盖菇水提液的抗氧化能力(表 2), 并进一步通过双因素方差分析对比加工方式和菇粉粒径对大球盖菇水提液抗氧化性能影响(表 3、表 4、表 5)。抗氧化机理可分为单电子转移机制(SET)和氢原子转移机制(HAT)^[22-23]。DPPH 抗氧化原理是基于自由基清除作用, 反应时间短, 操作简单^[24]。本研究中热处理显著降低了大球盖菇水提液的 DPPH 自由基清除能力, 非热加工的各处理中, 大球盖菇水提液的抗氧化能力均随着大球盖菇粒径的

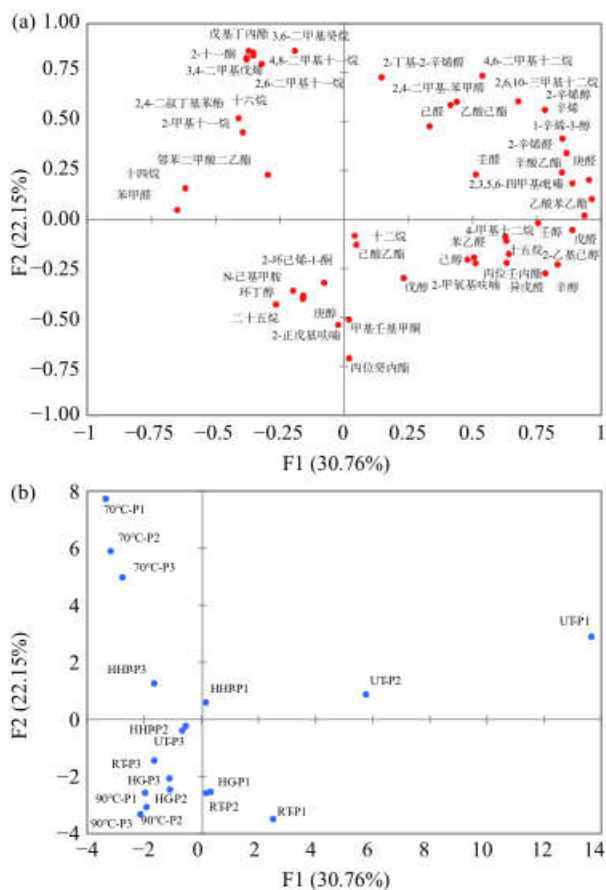


图2 大球盖菇水提液挥发性成分主成分分析图

Fig.2 Principal component analysis (PCA) of volatile compounds in *S. rugosoannulata* water extracts

注: HHP, 超高压; UT, 超声处理; RT, 室温处理; HG, 均质, 图3同; a. 主成分1、2得分图; b. 主成分1、2变量图。

减少而减弱。RT-P1的大球盖菇水提液 DPPH 清除能力最强。由表3可知, 加工方法和粒径均对大球

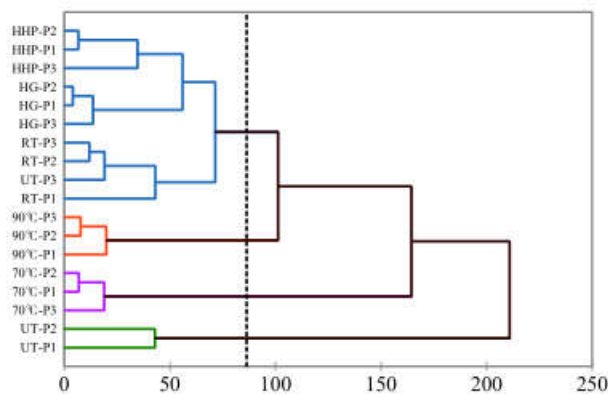


图3 基于挥发性成分的不同大球盖菇水提液加工方式聚类分析图

Fig.3 Representation of volatile compounds of *S. rugosoannulata* extracts resulting from agglomerative hierarchical clustering (AHC)

盖菇水提液的 DPPH 值有显著影响 ($P < 0.001$), 且两者交互作用显著 ($P = 0.001$)。

ABTS 法的抗氧化原理为抗氧化剂存在时能够将抑制 ABTS 自由基的形成, 降低体系颜色, 此法体现了体系的总抗氧化能力, 同 DPPH 法, ABTS 法同时兼具 SET 和 HAT 原理^[25]。除 70 °C 热处理外, 其它大球盖菇水提液的 ABTS 离子清除能力随着大球盖菇粒径的减少而降低。RT-P1 的 ABTS 离子清除能力最强。由表4, 加工方法和粒径均对大球盖菇水提液的 ABTS 值有显著影响 ($P < 0.001$), 但两者交互作用不显著 ($P = 0.102$)。

FRAP 属于单电子转移 (SET) 反应原理, 体现抗氧化剂的还原性^[26]。本研究各处理得到的大球盖菇水提液的 FRAP 值均随着菇粉粒径的减少而增大, 且热处理所得大球盖菇水提液铁离子还原能力要

表2 不同处理条件下大球盖菇提取液抗氧化能力对比

Table 2 The comparison of antioxidant abilities of *S. rugosoannulata* extracts processed by different methods

处理条件	DPPH自由基清除能力(μmol/mL)	ABTS阳离子自由基清除能力(μmol/mL)	FRAP铁离子还原能力(μmol/mL)
RT-P1	662.04±52.39 ^a	5.57±0.14 ^a	274.22±14.25 ^{fg}
RT-P2	615.00±34.01 ^a	5.03±0.21 ^{bcd}	297.41±17.07 ^{fg}
RT-P3	420.21±23.54 ^{cd}	4.12±0.19 ^{efg}	378.02±10.61 ^d
70 °C-P1	173.13±16.23 ^f	4.54±0.09 ^{de}	480.25±52.39 ^{ab}
70 °C-P2	107.08±15.84 ^{fg}	4.07±0.17 ^{efg}	507.58±21.45 ^a
70 °C-P3	129.37±14.23 ^{fg}	4.11±0.23 ^{efg}	498.36±10.58 ^{ab}
90 °C-P1	102.29±12.44 ^{fg}	4.21±0.17 ^{ef}	509.56±15.24 ^a
90 °C-P2	113.75±16.45 ^{fg}	4.09±0.12 ^{efg}	514.65±22.67 ^a
90 °C-P3	46.87±10.31 ^g	3.88±0.15 ^{fg}	532.50±17.92 ^a
UT-P1	613.13±60.21 ^a	4.79±0.08 ^{cd}	298.19±16.68 ^{fg}
UT-P2	510.65±15.23 ^{bc}	4.16±0.18 ^{efg}	340.60±6.22 ^{def}
UT-P3	440.65±40.14 ^{cd}	3.81±0.21 ^{fg}	369.57±18.16 ^{de}
HG-P1	579.79±50.86 ^{ab}	4.62±0.19 ^{de}	311.98±13.52 ^{efg}
HG-P2	380.21±22.09 ^d	3.98±0.05 ^{fg}	394.57±9.14 ^{cd}
HG-P3	271.87±19.74 ^e	3.64±0.28 ^g	439.39±8.17 ^{bc}
HHP-P1	653.54±21.51 ^a	5.53±0.04 ^{ab}	281.46±8.90 ^{fg}
HHP-P2	646.46±12.06 ^a	5.19±0.04 ^{abc}	337.58±13.41 ^{defg}
HHP-P3	398.33±17.26 ^d	4.60±0.15 ^{de}	387.07±18.52 ^{cd}

注: 同列小写字母不同表示差异显著, $P < 0.05$ 。

表 3 不同加工方法和粒径处理条件下大球盖菇水提液 DPPH 值方差分析结果

Table 3 Variance analysis of DPPH value of *S. rugosoannulata* extracts under various processing methods with different particle sizes of *S. rugosoannulata*

差异来源	离差平方和	自由度	均方	F	P
加工方法	1409028.09	5	281805.62	163.18	<0.001
粒径	196799.87	2	98399.94	56.98	<0.001
加工方法×粒径	90783.07	10	9078.31	5.257	0.001
误差	31085.62	18	1726.98		
总变异	6963205.04	54			

表 4 不同加工方法和粒径处理条件下大球盖菇水提液 ABTS 值方差分析结果

Table 4 Variance analysis of ABTS value of *S. rugosoannulata* extracts under various processing methods with different particle sizes of *S. rugosoannulata*

差异来源	离差平方和	自由度	均方	F	P值
加工方法	6.07	5	1.21	22.70	<0.001
粒径	4.34	2	2.17	40.62	<0.001
加工方法×粒径	1.05	10	0.11	1.97	0.102
误差	0.96	18	0.53		
总变异	722.47	54			

表 5 不同加工方法和粒径处理条件下大球盖菇水提液 FRAP 值方差分析结果

Table 5 Variance analysis of FRAP value of *S. rugosoannulata* extracts under various processing methods with different particle sizes of *S. rugosoannulata*

差异来源	离差平方和	自由度	均方	F	P
加工方法	232463.18	5	46492.64	163.18	<0.001
粒径	33670.16	2	16835.08	56.98	<0.001
加工方法×粒径	12589.36	10	1258.94	5.257	0.151
误差	13145.77	18	730.32		
总变异	5976850.34	54			

显著高于非热处理, 90 °C-P3 得到的大球盖菇水提液铁离子还原能力最强。由表 5 可知, 加工方法和粒径均对大球盖菇水提液的 ABTS 值有显著影响 ($P<0.001$), 但两者交互作用不显著 ($P=0.151$)。超微粉碎和热加工均能降低大球盖菇水提液的 DPPH 和 ABTS 自由基清除能力, 而超微粉碎结合热处理却增加了大球盖菇水提液的铁离子还原能力, 可能是由于高强度的处理释放了大球盖蛋白螯合金属, 增强了体系的还原性, 与之相关的原理有待进一步研究。

3 结论

采用热处理(70、90 °C)和非热处理(室温、均质、超声和超高压)加工不同粒径的大球盖菇(P1、P2、P3), 获得对应的大球盖菇水提液, 对比各水提液的挥发性成分和抗氧化性能, 得到以下结论: 己醇、1-辛烯-3-醇和己醛是大球盖菇水提液的重要成分, 占总挥发性成分的 75.02%~95.70%。超微粉碎对大球盖菇挥发性成分有破坏作用, 粉碎粒度越细挥发性成

分丧失越严重。P1 条件下大球盖菇挥发性成分最强, 与之对应的各处理条件排序为: 超声>超高压>室温>均质>70 °C>90 °C。UT-P1 条件下, 大球盖菇水提液挥发性成分含量高、种类多。RT-P1 条件下, 大球盖菇水提液表现出最优的自由基清除能力, 而 90 °C-P3 得到的大球盖菇水提液铁离子还原能力最强。加工方法和粒径均对大球盖菇水提液的抗氧化能力有显著影响。本研究为大球盖菇在调味市场的精深加工提供参考。

参考文献

- [1] WU J, SUZUKI T, CHOI J, et al. An unusual sterol from the mushroom *Stropharia rugosoannulata*[J]. Tetrahedron Letters, 2013, 54(36): 4900-4902.
- [2] HU S, FENG X, HUANG W, et al. Effects of drying methods on non-volatile taste components of *Stropharia rugosoannulata* mushrooms[J]. LWT- Food Science and Technology, 2020, 127: 109428.
- [3] YAN P S, JIANG J H, CUI W S. Characterization of protoplasts prepared from the edible fungus, *Stropharia rugosoannulata*[J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2004, 20(2): 173-177.
- [4] 于慧萍, 胡思, 黄文, 等. 干制方式对大球盖菇滋味物质的影响[J]. 食品工业科技, 2021, 42(9): 251-256. [YU H P, HU S, HUANG W, et al. Effects of drying process on the tasty components in *Stropharia rugosoannulata*[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(9): 251-256.]
- [5] 陈君琛, 周学划, 赖谱富, 等. 大球盖菇漂烫液喷雾干燥制营养精粉工艺优化[J]. 农业工程学报, 2012, 28(21): 272-279. [CHEN J S, ZHOU X H, LAI P F, et al. Optimization of processing nutrient powder from blanching liquid of *Stropharia rugosoannulata* with spray drying technology[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2012, 28(21): 272-279.]
- [6] LI Q, ZHANG H H, CLAVER I P, et al. Effect of different cooking methods on the flavour constituents of mushroom (*Agaricus bisporus* (Lange) Sing) soup[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2011: 46.
- [7] SONG Z, JIA L, XU F, et al. Characteristics of se-enriched mycelia by *Stropharia rugosoannulata* and its antioxidant activities *in vivo*[J]. Biological Trace Element Research, 2009, 131(1): 81.
- [8] 张良洁. 食用菌复合调味料加工现状与发展趋势[J]. 现代食品, 2020(12): 36-38. [ZHANG L J. The current situation and development trend of edible fungi in compound seasoning[J]. Modern Food Science and Technology, 2020(12): 36-38.]
- [9] 李娜. 食用菌功能型复合调味品的工艺开发[J]. 现代食品, 2017(7): 23-24. [LI N. Process development of functional compound condiment for edible fungi[J]. Modern Food Science and Technology, 2017(7): 23-24.]
- [10] HU J, CHEN Y, NI D. Effect of superfine grinding on quality and antioxidant property of fine green tea powders[J]. LWT-Food Science and Technology, 2012, 45(1): 8-12.
- [11] XIAO W, ZHANG Y, FAN C, et al. A method for producing

- superfine black tea powder with enhanced infusion and dispersion property[J]. *Food Chemistry*, 2017, 214: 242–247.
- [12] HUANG X, LIANG K H, LIU Q, et al. Superfine grinding affects physicochemical, thermal and structural properties of *Moringa oleifera* leaf powders[J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 151: 112472.
- [13] 卢琪, 薛淑静, 杨德, 等. 不同干燥条件下福白菊花茶风味品质的比较分析[J]. *食品科学*, 2020, 41(20): 249–255. [LU Q, XUE S J, YANG D, et al. Comparative analysis of flavor quality of chrysanthemum tea (*Chrysanthemum morifolium* cv. "Fubaiju") processed by different drying methods[J]. *Food Science*, 2020, 41(20): 249–255.]
- [14] YIN C M, FAN X Z, Fan Z, et al. Comparison of non-volatile and volatile flavor compounds in six *Pleurotus* mushrooms[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2018, 99(4): 1691–1699.
- [15] YAO Y Z, PAN S Y, FAN G, et al. Evaluation of volatile profile of Sichuan dongcai, a traditional salted vegetable, by SPME-GC-MS and E-nose[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2015, 64(2): 528–535.
- [16] 张莉会, 刘杜娟, 廖李, 等. 真空冷冻-热风联合干燥对草莓品质的影响[J]. *现代食品科技*, 2018, 34(4): 188–197. [ZHANG L H, LIU D J, LIAO L, et al. Effects of vacuum freezing combined with hot air drying on the quality of strawberry[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2018, 34(4): 188–197.]
- [17] WANG Q, REHMEN M, PENG D X, et al. Antioxidant capacity and α -glucosidase inhibitory activity of leaf extracts from ten ramie cultivars[J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 122: 430–437.
- [18] LU Q, LV S Y, PENG Y, et al. Characterization of phenolics and antioxidant abilities of red navel orange "Cara Cara" harvested from five regions of China[J]. *Int J Food Prop*, 2018, 21(1): 1107–1116.
- [19] FEDOROV F S, YA Q A, KRASNIKOV D V, et al. Detecting cooking state of grilled chicken by electronic nose and computer vision techniques[J]. *Food Chemistry*, 2021, 345: 128747.
- [20] LIU T, HOU G G, LEE B, et al. Effects of particle size on the quality attributes of reconstituted whole-wheat flour and tortillas made from it[J]. *Journal of Cereal Science*, 2016, 71: 145–152.
- [21] MEMON A A, MAHAR I, MEMON R, et al. Impact of flour particle size on nutrient and phenolic acid composition of commercial wheat varieties[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2019, 86: 103358.
- [22] POLIAK P, SKORNA P, KLEIN E, et al. Thermodynamics of radical scavenging of symmetric carotenoids and their charged species[J]. *Food Chemistry*, 2018, 268(DEC.1): 542–549.
- [23] KATARINA N M. Mechanistic studies of phenolic antioxidants in reaction with nitrogen- and oxygen-centered radicals[J]. *Journal of Molecular Structure THEOCHEM*, 2007, 818(1): 141–150.
- [24] LI H, DENG Z, WU T, et al. Microwave-assisted extraction of phenolics with maximal antioxidant activities in tomatoes[J]. *Food Chemistry*, 2012, 130(4): 928–936.
- [25] MILOEVI M D, MARINKOVI A D, PETROVI P, et al. Synthesis, characterization and SAR studies of bis(imino)pyridines as antioxidants, acetylcholinesterase inhibitors and antimicrobial agents[J]. *Bioorganic Chemistry*, 2020, 102: 104073.
- [26] DU B, XU B. Oxygen radical absorbance capacity (ORAC) and ferric reducing antioxidant power (FRAP) of β -Glucans from different sources with various molecular weight[J]. *Bioactive Carbohydrates & Dietary Fibre*, 2014, 3(1): 11–16.