

# GC-MS 分析 3 个大球盖菇菌株脂肪酸组成及含量

## Analysis of fatty acid composition and content in three strains of

## *Stropharia rugoso-annulata* by GC-MS

赵妍<sup>1,2,3</sup> 任昀霏<sup>1,2</sup> 陈明杰<sup>1,2</sup> 查磊<sup>1,2</sup>

ZHAO Yan<sup>1,2,3</sup> REN Yun-fei<sup>1,2</sup> CHEN Ming-jie<sup>1,2</sup> ZHA Lei<sup>1,2</sup>

宋晓霞<sup>1,2</sup> 郭力刚<sup>1,2</sup> 王晨光<sup>3</sup>

SONG Xiao-xia<sup>1,2</sup> GUO Li-gang<sup>1,2</sup> WANG Chen-guang<sup>3</sup>

(1. 上海市农业科学院食用菌研究所, 上海 201403; 2. 国家食用菌工程技术研究中心, 上海 201403;

3. 上海百信生物科技有限公司, 上海 201403)

(1. Institute of Edible Fungi, Shanghai Academy of Agricultural Sciences, Shanghai 201403, China;

2. National Engineering Research Center of Edible Fungi, Shanghai 201403, China;

3. Shanghai Baixin Bio-Tech Co., Ltd., Shanghai 201403, China)

**摘要:**以大球盖菇菌株高邨、朝阳、土肥为试验材料,利用GC-MS技术对其脂肪酸组成及含量进行分析。结果表明:在高邨和朝阳的菌丝体中共检测出15种饱和脂肪酸,18种不饱和脂肪酸;在土肥的菌丝体中共检测到11种饱和脂肪酸,17种不饱和脂肪酸。在高邨、朝阳、土肥的菌丝体中,不饱和脂肪酸含量大于饱和脂肪酸含量,分别占各自总脂肪酸含量的77.4%,77.5%,78.7%;在不饱和脂肪酸中,多不饱和脂肪酸亚油酸占主导地位,其含量分别占各自不饱和脂肪酸含量的76.8%,88.5%,72.8%;在饱和脂肪酸中,主要以棕榈酸的形式存在,含量分别占各自饱和脂肪酸含量的64.3%,69.2%,62.5%。

**关键词:**大球盖菇;GC-MS;脂肪酸;亚油酸;棕榈酸

**Abstract:** The fatty acids composition and relative content were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), which were extracted from the mycelia of *Stropharia rugoso-annulata* Farlow apud Murrill strains Gaoyou, Zhaoyang and Tufei. The results showed that 15 kinds of saturated fatty acids and 18 kinds of unsaturated fatty acids were found in Gaoyou and Zhaoyang mycelia. The fatty acids composition in Tufei mycelia consisted of 11 kinds of saturated fatty acids and 17 kinds of unsaturated fatty acids, which were less than those in Gaoyou and Zhaoyang mycelia. The relative content

of unsaturated fatty acids was higher than that of saturated fatty acids in three stains of *Stropharia rugoso-annulata*, accounting for 77.4%, 77.5% and 78.7% of the total fatty acids in Gaoyou, Zhaoyang and Tufei, respectively. Linoleic acid was the main unsaturated fatty acid, which were 76.8%, 88.5% and 72.8% of the total unsaturated fatty acids in mycelia of Gaoyou, Zhaoyang and Tufei, respectively. Palmitic acid was the main saturated fatty acid, which accounted for 64.3%, 69.2% and 62.5% of the total saturated fatty acids in mycelia of Gaoyou, Zhaoyang and Tufei, respectively.

**Keywords:** *Stropharia rugoso-annulata*; GC-MS; fatty acid; linoleic acid; palmitic acid

膳食脂肪是日常饮食中的重要营养成分,除了为人体提供必需脂肪酸(如亚油酸、亚麻酸)外,还是合成某些激素类物质的前体、代谢能量的来源以及构成生物膜的组分<sup>[1]</sup>。脂肪酸分为饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸,其中饱和脂肪酸能促进人体对胆固醇的吸收<sup>[2]</sup>,但容易导致血管硬化<sup>[3]</sup>;不饱和脂肪酸则能降低血液中胆固醇的浓度,起到防治心血管疾病的作用<sup>[4]</sup>,除此之外,不饱和脂肪酸还具有维持生物膜结构与功能、抗炎、抗癌、降血糖、养颜、益寿、健脑益智、减肥、增加动物产仔率和成活率等作用<sup>[5-6]</sup>。前人<sup>[7-8]</sup>的研究指出,饮食中富含的单不饱和脂肪酸是低脂饮食的另一个选择;史刚荣<sup>[9]</sup>的研究表明,单不饱和脂肪酸油酸具有抑制肿瘤生长的作用。多不饱和脂肪酸亚油酸是1-辛烯-3-醇的前体,称为真菌的酒精<sup>[10]</sup>,并且是一种公认的人体不能合成的必需脂肪酸;亚油酸不仅能够降低胆固醇的浓度,预防动脉粥样硬化,而且还能促进副肾皮质激素的分泌,增强人体的应激

**基金项目:**上海市农业科学院“攀高”人才计划;上海市青年科技启明星计划(编号:16QB1400300)

**作者简介:**赵妍,女,上海市农业科学院副研究员,博士。

**通信作者:**宋晓霞(1983—),女,上海市农业科学院助理研究员,博士。E-mail: sxx8866@163.com

**收稿日期:**2017-12-05

能力<sup>[11]</sup>。

食用菌不仅味道鲜美,而且还具有增强人体免疫力、抗肿瘤、降血脂等重要药用功能,成为中国公认的营养保健食品<sup>[12-15]</sup>。食用菌样品中的脂肪酸以亚油酸、油酸、棕榈酸为主<sup>[16]</sup>,是很好的不饱和脂肪酸来源<sup>[17-19]</sup>。可用作食品工业的营养补充剂,供给高血脂患者服用<sup>[20]</sup>。对于不同来源的食用菌,其脂肪酸的种类及含量并不完全相同。大球盖菇(*Stropharia rugoso-annulata* Farlow apud Murrill)是一种色泽艳丽、清香脆甜、肉质滑嫩的食用真菌,隶属于担子菌门(Basidiomycota)、层菌纲(Hymenomycetes)、伞菌目(Agaricales)、球盖菇科(Strophariaceae)、球盖菇属(*Stropharia*)<sup>[21]</sup>。对该种食用菌在营养方面的研究,除了蛋白质、维生素、矿物质和多糖外<sup>[22]</sup>,其所含脂肪酸的种类、含量及功能尚未见详细报道。本研究拟采用GC-MS技术,对大球盖菇3个菌株的脂肪酸组成及含量进行分析,以期为其以后功能产品开发提供基础数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试菌株及液体培养基

大球盖菇菌株高邮、朝阳、土肥:上海市农业科学院食用菌研究所菌种保藏中心;

液体培养基:PDB 24.0 g/L,胰蛋白胨 2.0 g/L,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  3.0 g/L,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  1.5 g/L。

### 1.2 主要仪器与试剂

气质联用仪(GC-MS):7890A-5975型,美国安捷伦科技有限公司;

烘箱:DHG-9023A型,上海精宏实验设备有限公司;

氮气吹干仪:MTN-2800D (220V/50HZ)型,天津奥特赛恩斯仪器有限公司;

振荡仪:H-101型,上海康禾光电仪器有限公司;

离心机:H1650-W型,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;

正己烷:色谱纯( $\geq 98.0\%$ ),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

Methylnonadecanoate(十九烷酸):色谱纯( $> 98\%$ ),美国Sigma公司;

其他试剂均为分析纯。

### 1.3 样品处理

称取0.2 g菌丝,加入1.0 mL 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和5  $\mu\text{L}$ 内标于带螺旋盖的试管中,在加热前每10 s向试管内吹氮气以排除空气,在80  $^{\circ}\text{C}$ 下立即加热90 min,之后在4  $^{\circ}\text{C}$ 下冷藏10 min,转移至玻璃小瓶中,再加入0.5 mL纯水和1.0 mL正己烷,振荡20 s,最后在2 000 r/min下离心10 min,待分层后,取上层液体于进样小瓶中,进行GC-MS分析。

### 1.4 色谱及质谱条件

色谱柱:DB-5ms(30.00 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ );进样量:1.00  $\mu\text{L}$ ;进样口温度:270  $^{\circ}\text{C}$ ;分流比:5:1;载气:氮气(99.999%);柱流量:1 mL/min;色谱柱升温程序:70  $^{\circ}\text{C}$ 保持5 min,以25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至200  $^{\circ}\text{C}$ ,以2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至240  $^{\circ}\text{C}$ ,

以20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至300  $^{\circ}\text{C}$ ,保持7 min;接口温度:280  $^{\circ}\text{C}$ ;离子源温度:230  $^{\circ}\text{C}$ ;四级杆温度:150  $^{\circ}\text{C}$ ;电离方式:EI+, 70 eV;扫描方式:全扫描模式;质谱扫描范围  $m/z$ :33~500。搜索NIST 2014谱库。

## 2 结果与分析

### 2.1 大球盖菇菌株高邮、朝阳、土肥在培养基上的生长形态

大球盖菇菌株高邮、朝阳、土肥在培养基上的生长形态各不相同(图1),因此其菌丝体中脂肪酸的种类及含量也可能存在一定的差异。3个菌株的GC-MS总离子流见图2,采

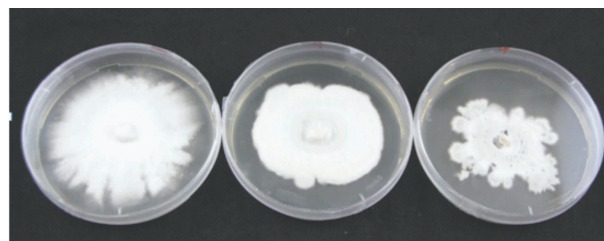


图1 高邮、朝阳、土肥的菌丝体生长形态

Figure 1 Mycelia growth morphology of Gaoyou, Zhaoyang and Tufei

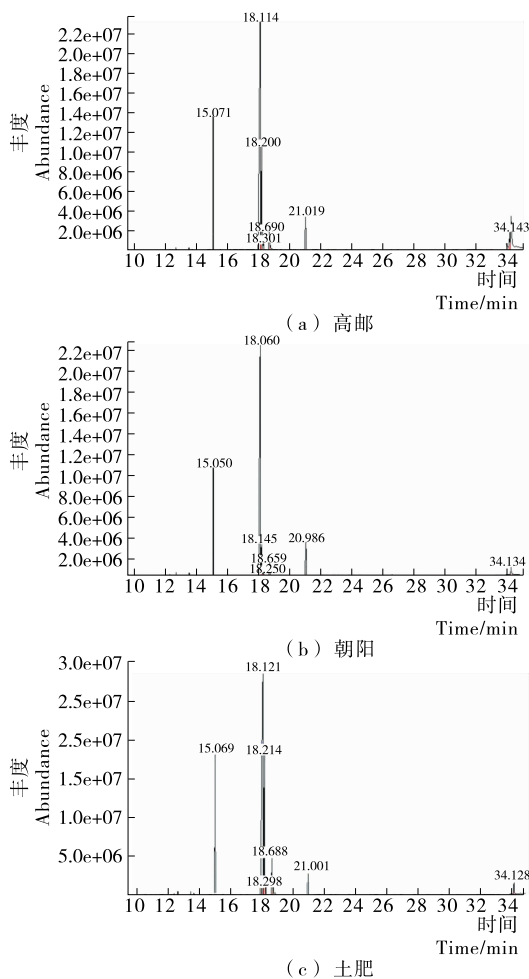


图2 高邮、朝阳、土肥菌丝体中的脂肪酸总离子流  
Figure 2 GC-MS analysis of fatty acids in mycelia of Gaoyou, Zhaoyang and Tufei

用色谱数据处理系统,计算出各脂肪酸的相对含量,并将其分成饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸两部分(图3)。在高邮和朝阳的菌丝体中共检测出15种饱和脂肪酸,18种不饱和脂肪酸;在土肥的菌丝体中共检测到11种饱和脂肪酸,17种不饱和脂肪酸。在大球盖菇的3个菌株中,土肥的饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸的相对含量最高,其不饱和脂肪酸含量占总脂肪酸含量的78.7%;高邮的总脂肪酸相对含量次之,其不饱和脂肪酸含量占总脂肪酸含量的77.4%;朝阳的总脂肪酸相对含量最低,但其不饱和脂肪酸含量也达到了总脂肪酸含量的77.5%。

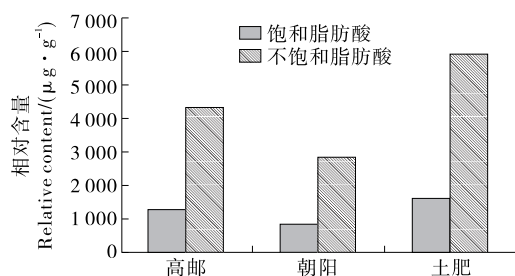


图3 高邮、朝阳、土肥菌丝体中的饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸相对含量

Figure 3 Relative content of saturated and unsaturated fatty acid in mycelia of Gaoyou, Zhaoyang and Tufei

## 2.2 大球盖菇3个菌株中6个相对高表达的脂肪酸分析

在高邮、朝阳、土肥菌丝体所含的脂肪酸中,6种相对高表达的脂肪酸含量之间存在差异(图4)。在这6种相对高表达的脂肪酸中,包含饱和脂肪酸、单不饱和脂肪酸以及多不饱和脂肪酸,主要以棕榈酸( $C_{16:0}$ )、棕榈油酸( $C_{16:1}$ )、硬脂酸( $C_{18:0}$ )、油酸( $C_{18:1}$ )、亚油酸( $C_{18:2}$ )和木焦油酸( $C_{24:0}$ )的形式存在。在大球盖菇的3个菌株中,不饱和脂肪酸以亚油酸的相对含量最高,朝阳菌丝体中2502.2 μg/g,占其不饱和脂肪酸含量的88.5%,占其总脂肪酸含量的68.6%;高邮菌丝体中3324.5 μg/g,占其不饱和脂肪酸含量的76.8%,占其总脂肪酸含量的59.5%;土肥菌丝体中4303.4 μg/g,占其不饱和脂肪酸含量的72.8%,占其总脂肪酸含量的57.2%。饱和脂肪酸以棕榈酸的相对含量最高,朝阳菌丝体中567.3 μg/g,占其饱和脂肪酸含量的69.2%,占其总脂肪酸含量的15.6%;高邮菌丝体中810.5 μg/g,占其饱和脂肪酸含量的

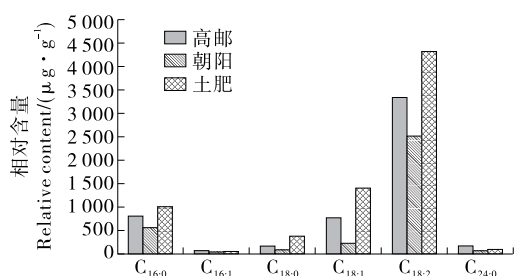


图4 高邮、朝阳、土肥菌丝体中6个高表达的脂肪酸相对含量

Figure 4 Relative content of 6 high-expressed fatty acids in mycelia of Gaoyou, Zhaoyang and Tufei

64.3%,占其总脂肪酸含量的14.5%;土肥菌丝体中1002.8 μg/g,占其饱和脂肪酸含量的62.5%,占其总脂肪酸含量的13.3%。

## 3 结论

本研究详细报道了大球盖菇中所含的脂肪酸种类及含量,发现它是一种低脂肪、高不饱和脂肪酸含量的食用菌。高邮、朝阳、土肥中的不饱和脂肪酸含量分别达到各自总脂肪酸含量的77.4%、77.5%、78.7%,尤其是人体所必需的亚油酸在大球盖菇不饱和脂肪酸中占主导地位。因此经常食用大球盖菇,可以很好地降低中老年人血液中的胆固醇浓度,预防心血管疾病的发生。

## 参考文献

- [1] BURTIS C A, ASHWOOD E R. Tietz fundamentals of clinical chemistry[M]. 4th ed. Philadelphia: W B Saunders Company, 1996: 16-795.
- [2] LÓPEZ ALONSO D, GARCIA MAROTO F. Plants as 'chemical factories' for the production of polyunsaturated fatty acids[J]. Biotechnology Advances, 2000, 18(6): 481-497.
- [3] WANG L, FOLSOM A R, ZHENG Z J, et al. Plasma fatty acid composition and incidence of diabetes in middle-aged adults; the atherosclerosis risk in communities (ARIC) study[J]. The American Journal of Clinical Nutrition, 2003, 78(1): 91-98.
- [4] KOUETA N, BOUCAUD-CAMOU E, NOEL B. Effect of enriched natural diet on survival and growth of juvenile cuttlefish *Sepia officinalis* L.[J]. Aquaculture, 2002, 203(3/4): 293-310.
- [5] 李志军, 刘海良, 黄芳, 等. 樟芝液体发酵菌丝脂肪酸组分分析[J]. 食用菌学报, 2009, 16(2): 60-62.
- [6] PARKER T D, ADAMS D A, ZHOU K, et al. Fatty acid composition and oxidative stability of cold-pressed edible seed oils[J]. Journal of Food Science, 2003, 68(4): 1240-1243.
- [7] HARGROVE R L, ETHEERTON T D, PEARSON T A, et al. Low fat and high monounsaturated fat diets decrease human low density lipoprotein oxidative susceptibility in vitro [J]. The Journal of Nutrition, 2001, 131(6): 1758-1763.
- [8] YAQOUB P. Monounsaturated fatty acids and immune function[J]. European Journal of Clinical Nutrition, 2002, 56(Suppl 3): S9-S13.
- [9] 史刚荣. 姬松茸研究的现状与展望[J]. 江苏食用菌, 1995, 16(4): 21-22.
- [10] VALVERDE M E, HERNÁNDEZ-PÉREZ T, PAREDES-LÓPEZ O. Edible mushrooms: improving human health and promoting quality life [J]. International Journal of Microbiology, 2015, DOI:10.1155/2015/376387.
- [11] 江枝和, 雷锦桂, 李三暑, 等. 虎奶菇菌核和子实体脂肪酸组成分析[J]. 食用菌学报, 2001, 8(2): 42-44.
- [12] 杨松杰, 刘茜. 安康三种主栽食用菌营养成分的测定与分析[J]. 陕西农业科学, 2015, 61(1): 1-2.
- [13] 史琦云, 邵威平. 八种食用菌营养成分的测定与分析[J]. 甘肃农业大学学报, 2003, 38(3): 336-339, 345.
- [14] 白岚. 香菇某些营养成分与药用成分的分析[J]. 周口师范学院学报, 2007, 24(5): 101-102.

(下转第72页)

表 4 特征波长下的 Fisher 判别模型判别准确率

Table 4 The accuracy of Fisher discriminant model under characteristic wavelength

| 实际培育<br>天数/d | 判别培育天数/d |    |    |    |    |        |       |    |    |    |    |        |
|--------------|----------|----|----|----|----|--------|-------|----|----|----|----|--------|
|              | 训练集      |    |    |    |    |        | 测试集   |    |    |    |    |        |
|              | 0        | 2  | 4  | 6  | 8  | 准确率/%  | 0     | 2  | 4  | 6  | 8  | 准确率/%  |
| 0            | 35       | 0  | 0  | 0  | 0  | 100.00 | 15    | 0  | 0  | 0  | 0  | 100.00 |
| 2            | 0        | 35 | 0  | 0  | 0  | 100.00 | 0     | 15 | 0  | 0  | 0  | 100.00 |
| 4            | 0        | 0  | 35 | 0  | 0  | 100.00 | 0     | 0  | 15 | 0  | 0  | 100.00 |
| 6            | 0        | 0  | 0  | 35 | 0  | 100.00 | 0     | 0  | 0  | 14 | 1  | 93.33  |
| 8            | 0        | 0  | 0  | 0  | 35 | 100.00 | 0     | 0  | 0  | 0  | 15 | 100.00 |
| 总体准确率/%      | 100.00   |    |    |    |    |        | 98.67 |    |    |    |    |        |

及 Fisher 判别的高光谱鉴别玉米霉变程度是可行、有效的;而且进行特征波长的提取也是必要的,可减少计算量、提高检测精度及减少信息的冗余现象。该研究也为高光谱鉴别其他物品提供重要的理论依据。

参考文献

[1] 殷勇, 郝银凤, 于慧春. 基于多特征融合的电子鼻鉴别玉米霉变程度[J]. 农业工程学报, 2016, 32(12): 254-260.

[2] 高秀芬, 计融, 李燕俊, 等. 高效液相色谱法测定玉米中的黄曲霉毒素[J]. 中国食品卫生杂志, 2007, 19(2): 105-108.

[3] 黄海泉. 实时荧光定量 PCR 技术在植物检疫中应用的研究进展[J]. 湖北农业学, 2012, 51(1): 5-8.

[4] 梁颖, 张春晖, 刘邻渭. 液相色谱-质谱测定小麦中 B 类单端孢霉烯族毒素[J]. 中华预防医学杂志, 2006, 40(4): 293-295.

[5] JONES J L. Application of DNA probes in the food industry[J]. Trends Food Science Technology, 1991, 2(6): 28-32.

[6] 王俊双, 许定花, 孙秀兰. 食品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇三种检测方法的比较研究[J]. 食品工业科技, 2008(2): 287-290.

[7] 邓舜洲, 何庆华, 章英, 等. 竞争间接 ELISA 检测饲料中脱氧雪腐镰刀菌烯醇和玉米赤霉烯酮[J]. 江西农业大学学报, 2006, 28(2): 289-292.

[8] 姜庆虎, 童芳, 余明珠, 等. 高光谱技术—生态学领域研究的新方法[J]. 植物科学学报, 2015, 33(5): 633-640.

[9] YIN Yong, XIAO Yu-juan, YU Hui-Chun. An image selection method for tobacco leave grading based on image information[J]. Engineering in Agriculture, Environment and Food, 2015, 8: 148-154.

[10] 于慧春, 王润博, 殷勇, 等. 基于不同波段的枸杞多糖及总糖高光谱成像检测[J]. 食品科学, 2017, 38(8): 191-197.

[11] 马菁, 张学俭. 枸杞 4 大病虫害的遥感近地高光谱特征[J]. 贵州农业科学, 2016, 44(3): 65-68.

[12] NAKARIYAKUL S, CASASSENT D P. Classification of internally damaged almond nuts using hyperspectral imagery[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 103(1): 62-67.

[13] LORENTE D, ALEIXOS N, GOMEZ-SANCHIS J, et al. Selection of optimal wavelength features for decay detection in citrus fruit using the ROC curve and neural networks[J]. Food Bioprocess Technol, 2013, 6(2): 530-541.

[14] 褚璇, 王伟, 赵昕, 等. 近红外光谱和特征光谱的山茶油掺假鉴别方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(1): 75-79.

[15] KAMRUZZAMAN M, MAKINO Y, OSHITA S. Parsimonious model development for real-time monitoring of moisture in red meat using hyperspectral imaging[J]. Food Chemistry, 2016, 196: 1 084-1 091.

[16] 田卫新, 何丹丹, 杨东, 等. 一种基于高光谱图像的熟牛肉 TVB-N 含量预测方法[J]. 食品与机械, 2016, 32(12): 70-74.

[17] 袁莹, 王伟, 褚璇, 等. 光谱特征波长的 SPA 选取和基于 SVM 的玉米颗粒霉变程度定性判别[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(1): 226-230.

[18] 张楠楠, 刘伟, 王伟, 等. 玉米霉变及黄曲霉毒素的图像处理检测方法[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(2): 82-88.

[19] 张若宇. 番茄可溶性固形物和硬度的高光谱成像检测[D]. 杭州: 浙江大学, 2014: 51-52.

[20] 季江, 高鹏飞, 贾南南, 等. 自适应多尺度窗口平均光谱平滑[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(5): 1 445-1 449.

[21] 谢安国. 冷冻冷藏过程中猪肉的光谱特性研究及其品质的快速检测[D]. 广州: 华南理工大学, 2016: 77-78.

(上接第 67 页)

[15] 荣瑞芬, 李鸿玉, 叶磊, 等. 杏鲍菇营养及功能成分分析测定[J]. 亚太传统医药, 2007(5): 85-87.

[16] BARROS L, BAPTISTA P, CORREIA D M, et al. Fatty acid and sugar compositions, and nutritional value of five wild edible mushrooms from Northeast Portugal[J]. Food Chemistry, 2007, 105(1): 140-145.

[17] 李书倩, 辛广, 张博, 等. 红蘑、猴头菇、香菇三种食用菌中脂肪酸的气相色谱-质谱分析[J]. 食品工业科技, 2012, 33(8): 56-58.

[18] GOYAL R, GREWAL R B, GOYAL R K. Fatty acid composition and dietary fibre constituents of mushrooms of North India[J].

Emirates Journal of Food and Agriculture, 2015, 27(12): 927-930.

[19] ERGÖNÜL P G, AKATA I, KALYONCU F, et al. Fatty acid compositions of six wild edible mushroom species[J]. The Scientific World Journal, 2013, DOI:10.1155/2013/163964.

[20] RIBEIRO B, DE PINHO P G, ANDRADE P B, et al. Fatty acid composition of wild edible mushrooms species: a comparative study[J]. Microchemical Journal, 2009, 93(1): 29-35.

[21] 许峰. 大球盖菇富硒液体培养条件优化及抗氧化能力初步研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2006: 5-8.

[22] 闫培生, 李桂舫, 蒋家慧, 等. 大球盖菇菌丝生长的营养需求及环境条件[J]. 食用菌学报, 2001, 8(1): 5-9.