DOI:10.12441/spyswjs.20240604003 [文章编号] 1673-1689(2024)12-0010-10

植物源有机硫化物对食品风味影响的研究进展

许 真[1,2] 王芯媛[1,2] 徐贵华[3] 郭得平[4]

(1. 鹤壁职业技术学院食品与化工学院,河南 鹤壁 458030; 2. 鹤壁市绿色食品精深加工重点实验室,河南 鹤壁 458030; 3. 河南科技学院食品学院,河南 新乡 453003; 4. 浙江大学农业与生物技术学院,浙江 杭州 310058)

摘要:有机硫化物通常具有强烈的气味,是构成植物性食品风味的重要成分,也是具有保健作用的生物活性化合物。许多蔬菜(尤其是葱属和芸薹属蔬菜)和水果的特殊风味主要由有机硫化物决定。植物中重要的有机硫化物包括硫化物、多硫化物、异硫氰酸酯(isothiocyanates,ITCs)、腈、环硫腈、硫醇、硫代亚磺酸酯类,以及存在于香菇或松露中的杂环硫化物。作者综述了主要含硫植物中有机硫化物在食品风味中的作用,以及在不同条件下代谢转化的最新研究进展,并对有机硫化物未来的研究方向进行了展望。

关键词:有机硫化物;植物;硫代亚磺酸酯类;异硫氰酸酯;硫醇;代谢

Research Progress in Influences of Plant-Derived Organic Sulfur Compound on Food Flavor

XU Zhen[1,2] *WANG Xinyuan*[1,2] *XU Guihua*[3] *GUO Deping*[4]

(1. School of Food and Chemistry Engineering, Hebi Polytechnic, Hebi 458030, China; 2. Hebi Key Laboratory of Green Food Deep Processing, Hebi 458030, China; 3. School of Food Science, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China; 4. College of Agriculture and Biotechnology, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Organic sulfur compounds are often potent odorants, being key flavor components of plant-based foods and bioactive compounds with pro-health functions. In many vegetables and fruits, especially *Brassica* and *Allium* vegetables, sulfur compounds determine their specific flavors. Main groups of sulfur compounds in plants include sulfides, polysulfides, isothiocyanates (ITCs), nitriles, epithethriles, thiols, thiosulfinates, as well as heterocyclic sulfur compounds found in shiitake or truffle. The author summarized the roles of major organic sulfur compounds in flavors of plants, reviewed the recent progress in metabolism and transformation of these organic sulfur compounds under various processing conditions, and made an outlook on the future research directions of organic sulfur compounds.

Keywords: organic sulfur compound; plant; thiosulfinates; isothiocyanate; thiol; metabolism

有机硫化物广泛存在于多种植物性食物中,包括水果(如榴莲(*Durio zibethinus*))、葱属蔬菜(如大蒜(*Allium sativum*)、洋葱(*A. cepa*)、韭菜(*A. tuberosum*))、芸薹属蔬菜(如青花菜(*Brassica oleracea* var. *italica*)、甘蓝(*B. oleracea* var. *capitata*)和花椰菜(*B. oleracea* var. *botrytis*))、豆科和辣木科蔬菜、食用菌等。这些有机硫化物在食品调味和营养上具有独特的特性,并具有许多生理功能,如抗氧化、预防心血管疾病、预防癌症、降低胆固醇等[1-2]。与其他次生代谢物(如类黄酮和皂苷)相比,有机硫化物具有高度反应性,

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(31201304);鹤壁职业技术学院科技重点项目(2023-KJZD-004);鹤壁市2024年科技惠民项目(202404)。

通信作者:许真(1982—),女,硕士,副教授,主要从事功能性食品的开发与应用研究。E-mail:42160427@qq.com

收稿日期:2024-06-04 **修回日期:**2024-09-16

能在酶和热的触发下发生复杂的反应并转化为不同的产物。

有机硫化物可分为ITCs、腈、环硫腈、环戊四烯、多硫化物、硫醇，以及一些杂环硫化物。在完整的植物组织中，有机硫化物主要以非挥发性亲水前体的形式存在，如硫代葡萄糖苷（glucosinolates，GLSs）和蒜氨酸。当组织被破坏后，水解酶将它们转化为亲脂性易挥发的有机硫化物，如ITCs、大蒜素、硫醇等。这些代谢产物可在食品加工过程中进一步转化并产生复合（多）硫化物，从而赋予蔬菜等植物性食品特有的风味。食用菌的香味通常与8种不饱和醇和酮有关，但有机硫化物也是一些食用菌（特别是香菇和松露）的重要风味组成部分（尤其是杂环硫化物[3-4]）。

硫化物是一类非常独特的植物代谢物，具有多样性、低气味阈值、不稳定性和高度反应性等特点。在食品中，有机硫化物是仅次于酯类的第二大挥发性成分，尽管它们在植物性食品中的含量极低，但对食品香气的形成有重要作用。作者综述了有机硫化物在植物性食品香气形成过程中的基本作用，并探讨了一些香气化合物的形成途径。

1 有机硫化物与食品风味

有机硫化物化学结构类型多样，且相对分子质量、稳定性、极性和挥发性各不相同，在加工或贮存过程中还可能由于酶促等化学反应而发生变化。加热、烟熏、煎炸或烘烤等过程可能引发一系列复杂的反应，包括氧化、降解、水解、脱水、缩合和脱羧，从而产生具有不同结构的有机硫化物。有机硫化物的多样性与硫原子能够呈现不同的氧化状态密切相关。食物中的有机硫化物的功能类别[5]见表1。其中硫醇包括多种化合物，巯基官能团是其重要的特征之一。由于甲硫醇容易被氧化成其他硫化物（如二甲硫醚、二甲基二硫化物和二甲基三硫化物），因此被视为母体化合物。有机硫化物经进一步氧化可能会形成亚砜或砜。

食物中的有机硫化物也与令人不快和难以接受的气味有关。例如，花椰菜含有二甲基三硫化物和二甲硫醚等气味物质，导致有些人不喜欢食用。此外，有机硫化物还与许多产品（如饮用水、酒精饮料和果汁等[6-7]）的异味有关。

有机硫化物在食品的感官特性中也起着至关重要的作用。许多合成硫化物（超过80种单硫化物和多硫化物）[8]常用作食品香料添加剂。这些有机硫化物的感官特性基本相似，通常具有刺激气味和辛辣味。

除了上述有机硫化物外，另一类重要的化合物是杂环硫化物。如在食品加热过程中，特别是食品中含有高质量分数的半胱氨酸时产生的具有烟熏、硫磺和烘烤香气的噻吩类物质；通过美拉德反应形成的与食物烘烤香味有关的噻唑类化合物，如噻唑啉和噻唑。其中，2-乙酰基-2-噻唑啉是一种重要的风味化合物，具有令人愉悦的爆米花及烘烤坚果香味。

2 有机硫化物的种类

2.1 单硫化物和多硫化物

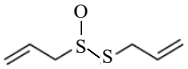
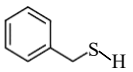
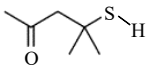
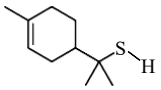
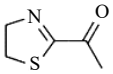
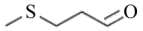
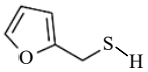
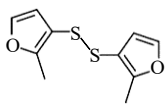
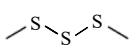
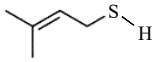
葱属和芸薹属蔬菜中含有大量的有机硫化物[9]。葱属蔬菜中有机硫化物的种类多达30余种，其中半胱氨酸和谷胱甘肽衍生物是主要的有机硫化物，占植物干质量的1%~5%。这些风味化合物不仅是葱属蔬菜中的特殊成分，也是其主要的生物活性成分。

葱蒜类蔬菜的风味物质主要是挥发性的有机硫化物，包括硫代亚磺酸酯类和脂溶性有机硫化物等[10]。硫代亚磺酸酯类主要包括大蒜素、异硫代亚磺酸酯、二甲基硫代亚磺酸酯等。这些化合物不稳定，能够进一步重新排列形成其他有机硫化物。脂溶性有机硫化物根据含硫原子数量可分为一硫化物、二硫化物、三硫化物和四硫化物。一硫化物主要包括二烯丙基硫醚、烯丙基甲基硫醚和二甲基硫醚；二硫化物主要包括二烯丙基二硫化物、烯丙基甲基二硫化物、二甲基二硫化物、二丙基二硫化物、丙基甲基二硫化物、*E*,*Z*-阿霍烯、2-乙烯基-4H-1,3-二噻烯、3-乙烯基-4H-1，2-二噻烯和3-乙烯基-6H-1，2-二噻烯；三硫化物主要包括二烯丙基三硫化物、烯丙基甲基三硫化物和二甲基三硫化物；四硫化物主要包括二烯丙基四硫化物和烯丙基甲基四硫化物。

在大蒜中，大蒜素、二烯丙基硫醚、二烯丙基二硫化物、二烯丙基三硫化物、阿霍烯等有机硫化物含量较高。S-甲基半胱氨酸亚砜（S-methyl cysteine sulfoxide，MCSO）不仅存在于葱属蔬菜中，也存在于芸薹属蔬菜中。加热后，这些化合物

表 1 食品中重要的含硫气味物质

Table 1 Key sulfur-containing odorants in food

名称	结构	气味阈值	气味描述	食物
二烯丙基硫代亚磺酸酯（大蒜素）			新鲜破碎的大蒜	大蒜、洋葱
苯甲基硫醇		0.01 μg/L（体积分数 67% 的乙醇水溶液）	类似烤水芹种子	牛肉、红酒
1,2,4-三硫环戊烷		1.27 μg/L（水）	类似香菇味、硫磺、洋葱	香菇、松露、臭豆
4-巯基-4-甲基-2-戊酮		0.000 1 μg/L（水）	类似黑醋栗味、硫磺	绿茶
1-*p*-薄荷烯-8-巯基		0.000 2 μg/L（水）	类似葡萄、硫磺	葡萄、柑橘、蜜柚
2-乙酰基-2-噻唑啉		1 μg/L（水）	烤糊味、爆米花	肉、米、香菇
3-甲硫基丙醛		1.3 μg/L（水）	煮熟的土豆	牛肉、松露、咖啡、奶酪
2-呋喃甲硫醇		0.004 μg/kg（体积分数 67% 的乙醇水溶液）	硫磺、烧焦	爆米花、咖啡、肉、芝麻种子
1,2-双（2-甲基-3-呋喃基）二硫化物		0.000 02 μg/L（水）	类似肉	牛肉、咖啡、糙米、茶、球茎甘蓝
二甲基三硫化物		0.009 μg/L（水）	硫磺、类似甘蓝	芸薹属蔬菜、葡萄酒、奶酪、咖啡
甲硫醇		0.59 μg/L（水）	硫磺、类似甘蓝	咖啡、奶酪、土豆、菠菜、榴莲
3-甲基-2-烯-1-硫醇		0.000 76 μg/L（水）	类似啤酒	啤酒、咖啡、榴莲

赋予葱属和芸薹属蔬菜独特的辛辣和刺鼻气味。

2.2 ITCs

ITCs与芸薹属蔬菜的辛辣味密切相关。它是由非挥发性和无味的硫化物——GLSs经黑芥子酶分解产生的，是十字花科蔬菜中含量最多的硫化物之一[11]。不同种类蔬菜中ITCs的取代基（R-NCS）有所差异，如青花菜富含萝卜硫苷，而水芹和豆瓣菜分别富含苄基ITC和苯乙基ITC。

ITCs存在于复杂的食物基质中，数量庞大并具有特定香气。在所有已知的气味描述中，ITCs最常见的气味描述是硫磺味、大蒜味和辛辣味[12]，见图1。ITCs也表现出一些不太明显的气味特征，如甜味、水果味、花香味、草药味、蘑菇味、鱼腥味，甚至有部分化合物与苦味有关[13]。研究表明，GLSs的化学结构（如脂肪链的饱和度、苯环、是否分支、环状等）与其气味阈值之间存在一定的关系：随着脂肪族分子中碳原子数量的增加，气味阈值降低，唯一例外的是乙基ITC的气味阈值高于甲基ITC。ITCs的化学结构不仅决定气味阈值，还影响气味品质。目前关于ITCs气味感官评价的研究较少，尚无法确切地将其自身的香气和味道结合起来，以描述其在食品风味形成中的作用机制。

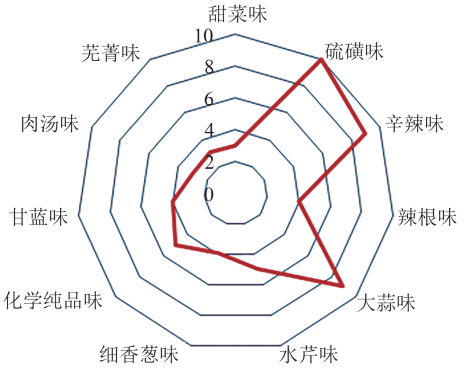


图 1　蔬菜中 ITCs 气味特征描述

Fig. 1　Odor descriptors of ITCs in vegetables

2.3　腈和环硫腈

在特定的辅因子如腈特异性蛋白（nitrile specifier protein，NSP）和环硫特异性蛋白（epithiospecific protein，ESP）存在或特定环境条件下，不稳定的 GLSs 降解糖苷配基并通过分子重排形成腈和环硫腈[14]。

在蔬菜中发现的腈和环硫腈呈现出各种各样的气味，从令人愉悦的青草味和肉汤味到不可接受的辛辣味、硫磺味或汗味，见图 2。目前还没有数据显示腈和环硫腈具有苦味[13]。由于腈化合物气味具有可变性，因此腈衍生物如何影响一些蔬菜的主要气味还无法确定。

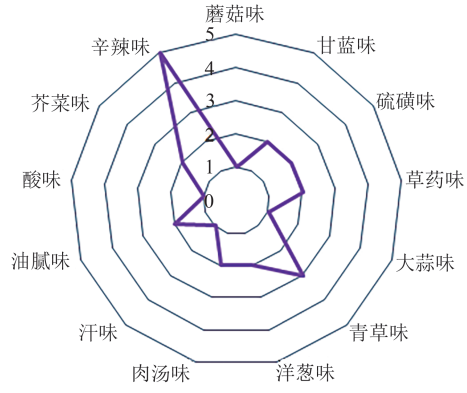


图 2　蔬菜中腈和环硫腈气味特征描述

Fig. 2　Odor descriptors of nitriles and epithionitriles in vegetables

腈和环硫腈的含量与芸薹属植物的可食部分及其生长阶段密切相关。ITCs 是 GLSs 最丰富的水解产物，存在于蔬菜的可食用部位，例如甘蓝、皱叶甘蓝（*B. oleracea* var. *bullata*）或抱子甘蓝（*B. oleracea* var. *gemmifera*）的叶片，而腈和环硫腈主要存在于芽和种子中[15]。与对 ITCs 及其生物活性的了解相比，研究者对腈和环硫腈的了解相对较少。

2.4　硫醇和其他硫化物

硫醇是蔬菜（特别是芸薹属蔬菜）气味的重要组成部分。挥发性硫醇也是各种食品和饮料中异味来源的主要物质。在新鲜青花菜中，甲硫醇和 1-戊硫醇是 2 种主要的芳香活性物质。硫醇也存在于幼嫩芜菁甘蓝（*B. napus* var. *napobrassica*）中，但不是主要的风味活性物质[16]，且可被氧化成相应的有机硫化物[17]。

在香菇和松露中还存在一种特别的风味化合物——3-甲硫基丙醛。3-甲硫基丙醛具有令人愉悦的、类似于煮土豆的气味，并且可以进一步转化为一硫化物和二硫化物[18]。

食物的香味是由一系列的化学物质构成的，这些化学物质包括硫化物、醛类、酯类、萜类和酚类等。在食品中的主要挥发性气味物质中，硫化物占比为 16%，醛类、酯类和硫化物共占 45%[19]，见图 3。

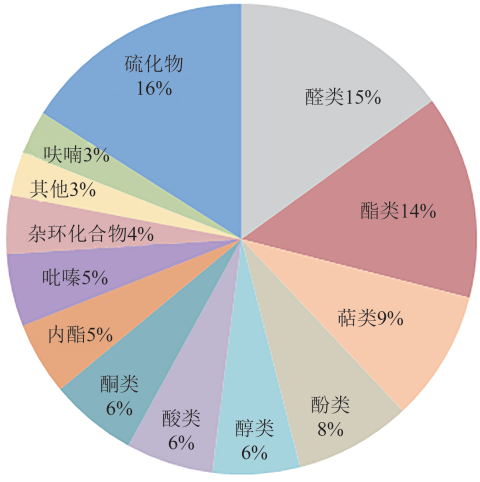


图 3　食物中检测到的主要气味成分及占比

Fig. 3　Proportions of major volatile compounds detected in food

3　有机硫化物的代谢和转化

3.1　葱属蔬菜

自然界生长着 700 多种葱属植物，其中洋葱和大蒜由于具有独特的风味最受欢迎。葱属蔬菜风味的形成包括以下 3 种途径：非挥发性前体物质的酶解；初级风味化合物的次级代谢转化；前体物质的热解。葱属蔬菜中的（+）-S-烃基半胱氨酸亚砜（S-alk（en）yl cysteine sulfoxides，ACSOs）是主要的

非挥发性无味硫化物[10]，主要包括S-2-烯丙基-*L*-半胱氨酸亚砜（蒜氨酸）、S-（*E*）-1-丙烯基-*L*-半胱氨酸亚砜（异蒜氨酸）、MCSO和S-丙基-*L*-半胱氨酸亚砜（芸薹属蔬菜中也存在），这4种化合物是风味物质合成的前体[10]。不同种类葱属蔬菜风味的差异是由于这些前体物质的含量不同所致。

蒜氨酸酶是挥发性风味物质形成的关键酶。细胞破坏后，存在于液泡中的蒜氨酸酶与位于细胞质中的ACSOs发生反应，形成亚磺酸、丙酮酸和氨。不稳定的亚磺酸经过一系列非酶途径和酶催化途径发生反应，产生的有机硫化物是形成葱属植物特殊风味和生物活性的基础[10]。

大蒜素是形成大蒜风味的关键物质，是新鲜大蒜破碎后特有气味和味道的基础，占大蒜破碎过程中硫代亚磺酸酯化合物总量的70%[20]。大蒜素极其不稳定，对温度、pH（>11）及溶剂敏感，易转化为多种硫化物[21]。当环境温度超过50 ℃时会迅速分解。大蒜素主要的挥发性物质包括二甲基硫醚，MCSO降解产物——二甲基二硫化物、二甲基三硫化物、二甲基硫代亚磺酸酯、二甲基硫代磺酸盐，S-丙基半胱氨酸亚砜的主要降解产物——二丙基二硫化物、二丙基三硫化物、丙基硫醇，蒜氨酸的降解产物——二烯丙基硫化物、甲基硫化物、2-乙酰噻唑以及其他环状化合物（如2，5-二甲基-1，4-二噻烷等）[22]。其中，二丙烯基二硫化物和二丙烯基三硫化物是大蒜最主要的风味物质。

陈化会影响大蒜风味物质的合成。在陈化超过10个月的大蒜乙醇提取物中，主要的气味物质是2-乙烯基-4H-1，3-二硫化物，其次是新鲜大蒜中不存在的酚类化合物。而新鲜大蒜含有的主要硫化物是2-乙烯基-4H-1，3-二硫化物，其次是S-甲基硫代亚磺酸盐、3-乙烯基-4H-1，2-二硫化物、二烯丙基二硫化物、烯丙基甲基三硫化物和烯丙基硫醇[23]。发酵也会影响大蒜中有机硫化物的转化[24]。参与大蒜发酵的酿酒酵母、红曲霉和植物乳植杆菌会增加S-烃基-l-半胱氨酸的水平，同时降低γ-谷氨酰基肽的水平，这可能是由于肽酶的作用导致的[25]。在黑蒜中，共检测到52种香气成分，其中9种是有机硫化物，如烯丙基甲基三硫化物、2-乙烯基-4H-1，3-二硫化物、二烯丙基四硫化物、3-乙烯基-1，2-二硫环己烯和3-甲硫基丙醛等[24]。

洋葱中的异蒜氨酸可在蒜氨酸酶和催泪因子合成酶（LFS）的作用下转化为丙烯基亚磺酸酯，同时还有少量的二硫化物和多硫化物生成。虽然LFS会将1-丙烯磺酸异构为丙硫醛-S-氧化物，但该氧化物可进一步转化为其他有机硫化物，如异大蒜素、β-蒎烯、双硫醚和硫醇类。不同热处理方式（如煮、炸、蒸和微波等）对洋葱中ACSOs的分布有不同的影响。油炸、蒸煮或微波处理可使ACSOs质量分数增加500%以上，但煮沸则会使其质量分数降低33%~69%[26]。煮熟的洋葱散发出的香味主要来源于二丙基二硫化物和1-丙烯基硫化物。当洋葱经过加热煎炒后，会形成具有明显油炒洋葱香味的二甲基噻吩。

蒜氨酸酶的活性受到处理条件（如温度、时间、pH和食物基质状态等）的影响，进而影响大蒜素的产生。经过热处理后，大蒜素会转化为非环状硫化物。当大蒜中的异蒜氨酸在蒜氨酸酶的作用下裂解为1-丙烯基次磺酸时，会自缩合成异大蒜素，并经过异构化和环加成等一系列反应，最终形成硫烷[27]。除了酶促转化，蒜氨酸在加热条件下还可能通过脱氧和二硫键的形成，生成许多有机硫化物。这些不易挥发的多硫化物对大蒜的风味和生物活性有很大影响。另外，加工条件对这些化合物的浓度有很大影响，如较短的煮沸时间（6~10 min）会增加链状多硫化物的含量，但煮沸时间延长至30 min则会降低其含量[28]。同时，煮沸过程中烯类和环状硫化物的含量也逐渐下降。

3.2 芸薹属蔬菜

芸薹属蔬菜中的挥发性硫化物主要来源于GLSs的水解和降解过程。反应条件对GLSs的分解有显著影响：在中性或微酸性（pH 5~7）条件下，GLSs易分解成ITCs；而在碱性条件下，其主要产物是硫脲。

当生食芸薹属蔬菜时，GLSs会在口腔和胃肠道被消化，并最终转化为ITCs。有研究表明，烹饪时间能够影响ITCs的产生：短时间（2~3 min）的低温（<50 ℃）烹饪可以激活黑芥子酶的活性，从而提高ITCs水平；长时间（>5 min）的高温（>80 ℃）烹饪会使黑芥子酶失活，阻止ITCs的进一步形成，并导致已生成的ITCs热降解为硫醇、硫化物、二硫化物、二硫醇、二硫氨基甲酸酯和硫脲。此外，高温还可能引起ITCs发生副反应。

烹调过程中ITCs的产生还受到原料品种的影

响。与新鲜蔬菜相比，煮熟的绿色和紫色花椰菜中ITCs质量分数下降了11.0%~42.4%，而煮熟的球茎甘蓝（*B. oleracea* var. *gongylodes*）中ITCs质量分数则增加了300%。此外，蒸制白菜中的ITCs含量也有所升高[29]。

甘蓝破碎后，在酶的作用下MCSO首先形成甲基磺酸，随后脱水转化为更稳定的二甲基硫代亚磺酸酯，是甘蓝破碎后的主要有机硫化物。二甲基硫代亚磺酸酯或甲基磺酸可能通过与H_2S反应形成二甲基三硫化物[30]。此外，还可能通过其他机制形成硫化物，如在空气中将甲硫醇氧化成二甲基二硫化物。

在生的和煮熟的芜菁甘蓝中，共检测到55种气味活性物质，其中5种是有机硫化物，分别是二甲基三硫化物、甲基2-甲基3-呋喃基二硫化物以及3种ITCs——1-异硫氰酸-3-（甲基磺酰基）丙烷、苄基异硫氰酸盐和1-异硫氰酸-4-（甲基磺酰基）丁烷。

在新鲜花椰菜中发现的30种气味物质中，有19种为硫化物，如甲硫醇、1-戊硫醇、二甲硫醚、二甲基三硫化物、2-甲基甲硫基磺酸盐、4-甲基戊基异硫氰酸酯、异硫氰酸己酯、二甲基四硫化物和3-甲基硫代丙基异硫氰酸酯等。而煮熟的花椰菜中仅含有9种气味物质，包括二甲硫醚和二甲基三硫化物等[17]。

小白菜（*B. rapa*）的50种挥发性化合物中有12种气味物质，其中8种是硫化物，如二甲基四硫化物、3-苯基丙腈、3-甲硫基丙醛和二甲基三硫化物等[31]。

腌制前后的芸薹属蔬菜在硫化物种类上也存在不同，如传统韩国泡菜的主要原料是大白菜（*B. campestris* var. *pekinensis*），次要成分有红辣椒（*Capsicum chinense*）、大蒜、生姜和鱼露，泡菜的160种挥发性化合物中有23种硫化物。这些硫化物包括二烯丙基二硫化物、二烯丙基四硫化物、甲基烯丙基二硫化物、二甲基三硫化物和二甲基二硫化物等，其中二甲基三硫化物、二烯丙基二硫化物和二烯丙基四硫化物的气味强度最高[32]。

3.3 香菇和松露

有机硫化物在香菇和松露的香气形成中也起着重要的作用。香菇和松露的香气化合物是由蛋氨酸在蛋氨酸裂解酶的作用下形成的[33]。香菇的香气成分通过脂肪酸途径和氨基酸途径合成。其中亚麻酸和亚油酸是脂肪酸途径的前体物质，它们在脂氧合酶、脂氢过氧化物裂解酶和乙醇脱氢酶的作用下转化为醛和醇；含硫氨基酸则通过多步氧化和聚合形成前体物质，即香菇酸（半胱氨酸亚砜前体），然后在酶（特别是γ-谷氨酰转肽酶和ACSOs裂解酶）的作用下形成具有挥发性的杂环硫化物[34]。

在新鲜香菇中共鉴定出18种有机硫化物，其中1-丙硫醇、1,2,4,5-四噻烷、1,2,3,5-四噻烷和1,2,4-三硫环戊烷的含量较高[33]。香菇的挥发性硫化物具有独特的硫香味，这主要与1,2,4-三硫环戊烷、1,2,4,6-四硫环庚烷和1,2,3,5,6-五硫杂环庚烷（香菇素）有关。其中，1,2,4-三硫环戊烷是关键的香气化合物，它赋予了香菇特有的木材香味[1]。松露中挥发性硫化物的来源较复杂，其香气活性化合物可能既来源于松露本身，也来源于其周围的微生物群落，具体机制尚不明确。

干燥过程会促使香菇产生一些在新鲜香菇中不存在的有机硫化物，如1,2,4,5-四硫烷，这在改善风味方面起着至关重要的作用[1,33]。在干燥初期（0.5~1.5 h），香菇素、二甲基三硫化物（新鲜洋葱味）、硫苯甲醚、2,3,5-三硫己烷（大蒜味）等硫化物和环硫化物的含量明显增加[1]；随着干燥时间（2.5~12.0 h）的延长，2-（甲基硫）乙醇、甲基烯丙基二硫化物、二甲基五硫化物和二甲基三硫化物等直链硫化物的含量急剧下降，这可能是由于蒸发或转化为环状硫化物（如香菇素）所致。这些环状硫化物可进一步降解为硫化物和硫醚化合物。当干蘑菇泡水后，1,2,4-三噻烷的含量会显著增加，并生成1,2,4,5-四噻烷和1,2,3,5,6-五噻烷[33]。

松露中已分离出56种香气化合物，其中5种为有机硫化物，包括2,4-二硫环戊烷、双（甲硫基）甲烷、二甲基三硫化物、3-甲硫基丙醛和3-甲硫基丙醇，是其主要的香气化合物[35-36]。在新鲜松露中，2-甲基噻吩和3-甲基噻吩的中间产物可能分别是2-甲基-4,5-二氢噻吩和3-甲基-4,5-二氢噻吩。其中，2-甲基-4,5-二氢噻吩可由*E*-2-戊烯通过与H_2S环化形成，而3-甲基-4,5-二氢噻吩可由3-甲基-3-丁烯-1-醇通过类似反应生成。松露中的二硫化物由3-甲基丁醇或2-甲基丁醇生成，形成双-3-甲基丁基二硫化物及其异构体。这些化合物在低温（0 ℃）下会大量释放。当温度为25 ℃时，这些硫化物的生成表明松露中释放了大量的H_2S，但松露中H_2S的产生机制尚不明确，可能是由含硫氨基酸降解而来[37]。

关于松露烹饪过程中有机硫化物变化的报道

较少，而贮藏条件（如包装材料、贮藏时间和温度等）则会显著影响松露中有机硫化物的分布和含量。在储存过程中，2,4-二硫戊烷的含量逐渐降低，但仍显著高于大米。新鲜松露中2种主要的硫化物（2-甲基噻吩和3-甲基噻吩）在0 ℃储存时相对稳定，而储存12 d后，许多挥发性有机硫化物（如双-3-甲基丁基二硫化物、2-甲基-4,5-二氢噻吩、3-甲基-4,5-二氢噻吩等）会逐渐产生[38]。

3.4 臭豆和金可豆

臭豆和金可豆是具有强烈臭味的木本植物，其未成熟的果实含有大量的臭豆酸，即3,3'-（亚甲二硫）双丙胺酸，这是一种有机硫化物。在成熟臭豆中，臭豆酸及其衍生物——N-乙酰基臭豆酸在C—S裂解酶催化下氧化形成甲二硫醇，进而生成环状多硫化物（如1,2,4-三硫环戊烷、1,3,5-三噻烷、1,2,4,6-四硫环庚烷、1,2,3,5,6-五硫环庚烷等）。这些硫化物是成熟臭豆刺鼻气味的主要成分[39-40]。臭豆中还含有其他微量的挥发性有机硫化物，如3,5-二甲基-1,2,4-三硫环戊烷、1,2,4,5-四嗪、1,2,4,5-四硫环己烷、1,2,3,4,5,6-六硫环庚烷和1,2,4,5,7,8-六硫环壬烷等。未成熟的臭豆没有难闻的气味，可能是由于其缺乏臭豆酸裂解酶。

有研究表明，水煮可以显著增加臭豆酸形成的噻唑烷-4-羧酸（一种硫代脯氨酸）水平。烹调还会使臭豆产生一些在生臭豆中不存在的直链多硫化物，如1,3-二甲硫基丁烷、2,4-二甲硫基戊烷、2,3,5-三甲硫基己烷和2,4,6-三甲硫基庚烷等[39]。

3.5 榴莲

榴莲的独特气味与其成熟期间产生的挥发性有机硫化物（硫醇和硫化物）密切相关。尽管不同榴莲品种中的有机硫化物占总挥性化合物的比例差异较大，但榴莲中主要的有机硫化物基本均为1-丙硫醇、二乙基二硫化物、二乙基三硫化物、乙基异丙基二硫化物、二丙基二硫醚和3,5-二甲酰基-1,2,4-三硫环戊烷。乙硫醇、甲硫醇和H_2S可能是榴莲气味的主要组成成分[41]。这些挥发性有机硫化物的前体是含硫氨基酸（如蛋氨酸、乙硫氨酸、半胱氨酸）。蛋氨酸γ-裂解酶可通过催化*L*-蛋氨酸降解产生甲硫醇[42]；而催化乙硫氨酸和半胱氨酸则可产生乙硫醇和H_2S[43]，且硫醇可被进一步氧化成具有气味的多硫化物。此外，榴莲果肉还积累了γ-谷氨酰半胱氨酸和谷胱甘肽[44]。然而，这些代谢物与蛋氨酸γ-裂解酶之间的关系以及它们在挥发性有机硫化物产生过程中的作用尚不清楚。蛋氨酸γ-裂解酶在甜瓜和芒果产生挥发性有机硫化物中也发挥了重要作用[45-46]。

榴莲经过酵母和/或细菌发酵后，其挥发性有机硫化物水平显著下降，甚至可下降到痕量或检测不到的水平。其中，挥发性硫醇的减少可能与其被氧化为二硫化物有关，或通过与多酚类化合物反应生成非挥发性硫醇，又或者通过与邻醌反应生成巯基取代对苯二酚。酵母细胞壁中的甘露蛋白也能够去除挥发性硫醇，其中半胱氨酸残基可与游离硫醇反应形成二硫化物；而二硫化物和三硫化物的减少可能是由于酵母或细菌在厌氧条件下将它们还原为相应的硫醇，也可能是酵母细胞利用它们产生H_2S来合成自身生长所需的含硫氨基化合物。

3.6 芦笋

芦笋中有许多含硫有机酸，是芦笋香气化合物的前体，包括1,2-二硫环戊烷-4-羧酸（芦笋酸）、3,3-二巯基异丁酸（二氢芦笋酸）和乙酰二氢芦笋酸[47]。与其他通过酶促反应形成有机硫化物的植物不同，芦笋中的硫化物是在完整的植物细胞中形成的。在芦笋中共检测到13种含硫有机酸（以芦笋酸为主）和3种酯（以甲基-1,2-二硫环戊烷-4-羧酸酯为主）。研究证明，缬氨酸可通过相应的氧代酸、异丁酸和甲基丙烯酸转化为3-巯基异丁酸、3-甲基硫代异丁酸以及少量的芦笋酸。

芦笋中含有S-甲基蛋氨酸，它在储存或热处理过程中会分解为二甲硫醚。在烹煮过程中，芦笋会产生不同种类的化合物，如硫化物、吡咯、吡啶、吡嗪、呋喃、醛、酮、醇、酚、内酯、酸，以及二甲硫醚和甲基1,2-二硫环戊烷-4-羧酸酯等[47]。除了煮熟的芦笋，二甲硫醚也存在于番茄、玉米加工过程以及啤酒酿造中。在番茄、甘蓝、芜菁、甜菜根、芹菜和韭菜中均发现了S-甲基蛋氨酸。煮熟芦笋中的风味物质主要是3-甲硫基丙醛和S-甲基硫代乙酸酯，其次是2-甲氧基-3-异丙基吡嗪[48]。而煮熟芦笋中主要含有的物质是二甲硫醚和1,2-二硫杂环烷-4-羧酸甲酯，但它们在芦笋味道形成中的作用尚不明确。

3.7 其他植物源食品

我国的传统发酵食品——永川豆豉中存在49种芳香化合物。在20种主要气味物质中，二甲基

三硫化物和3-甲硫基丙醛发挥着重要作用[49]。发酵1 d和5 d的大豆所制成的豆豉共有21种气味物质，其中3种是含硫化合物，即二甲基硫化物、二甲基三硫化物和3-甲硫基丙醛。发酵5 d后，3-甲硫基丙醛和二甲基三硫化物成为7种主要气味物质中最为重要的2种[50]。

二甲基三硫化物也是干甜椒（*C. annuum*）的气味活性成分。尽管匈牙利甜椒粉中存在3-甲硫基丙醛，但其最强的气味物质却是*β*-紫罗兰酮、呋喃醇、2-甲基丁酸和3-甲基丁酸。甲硫氨酸是摩洛哥甜椒粉中的主要气味活性成分[51]。另外，红甜椒中还含有2-庚硫醇等硫化物[52]。

4 展望

新鲜蔬菜水果，尤其是葱属和芸薹属蔬菜中存在的有机硫化物是其风味形成的主要物质。这些有机硫化物主要是甲硫氨酸及半胱氨酸的衍生物，是食物中最有效的气味之一。由于它们的气味阈值极低，成为许多食物的特有风味。有机硫化物对食品加工方法以及与食品基质的反应高度敏感，因此其化学性质极为复杂。鉴于有机硫化物的生物活性取决于各化合物的特定结构，未来应研究单独的化合物，而不是在混合物中探究结构和活性之间的关系。体外细胞试验和化学模型构建是研究有机硫化物功能的必要技术手段。对于蔬菜，尤其是芸薹属蔬菜，目前相关的气味或味觉阈值的研究较少，需要进一步利用感官组学充分挖掘其风味潜力。

参考文献

[1] QIN L，GAO J X，XUE J，et al. Changes in aroma profile of shiitake mushroom（*Lentinus edodes*）during different stages of hot air drying[J]. Foods，2020，9(4)：444.

[2] YEH Y Y，LIU L J. Cholesterol-lowering effect of garlic extracts and organosulfur compounds：human and animal studies[J]. The Journal of Nutrition，2001，131(3)：989-993.

[3] SPLIVALLO R，EBELER S E. Sulfur volatiles of microbial origin are key contributors to human-sensed truffle aroma[J]. Applied Microbiology and Biotechnology，2015，99：2583-2592.

[4] LUO D S，WU J H，MA Z，et al. Production of high sensory quality Shiitake mushroom（*Lentinus edodes*）by pulsed air-impingement jet drying（AID）technique[J]. Food Chemistry，2021，341(2)：128290.

[5] SHANKARANARAYANA M L，RAGHAVAN B，ABRAHAM K O，et al. Volatile sulfur compounds in food flavors[J]. Critical Reviews in Food Technology，1974，4(3)：395-435.

[6] WU J H，LIU Y，ZHAO H，et al. Recent advances in the understanding of off-flavors in alcoholic beverages：generation，regulation，and challenges[J]. Journal of Food Composition and Analysis，2021，103：104117.

[7] ABOSHI T，MUSYA S，SATO H，et al. Changes of volatile flavor compounds of watermelon juice by heat treatment[J]. Bioscience，Biotechnology，and Biochemistry，2020，84(10)：2157-2159.

[8] MUNDAY R. Harmful and beneficial effects of organic monosulfides，disulfides，and polysulfides in animals and humans[J]. Chemical Research in Toxicology，2012，25(1)：47-60.

[9] OH J，CHO I H. The aroma profile and aroma-active compounds of *Brassica oleracea*（kale）tea[J]. Food Science and Biotechnology，2021，30：1205-1211.

[10] 许真，严永哲，卢钢，等. 葱属蔬菜植物风味前体物质的合成途径及调节机制[J]. 细胞生物学杂志，2007，29(4)：508-512.
XU Z，UM Y C，LU G，et al. The biosynthetic pathways of flavor precursors and its control in alliums[J]. Chinese Journal of Cell Biology，2007，29(4)：508-512.（in Chinese）

[11] BERTÓTI R，BÖSZÖRMÉNYI A，ALBERTI Á，et al. Variability of bioactive glucosinolates，isothiocyanates and enzyme patterns in horseradish hairy root cultures initiated from different organs[J]. Molecules，2019，24(15)：2828.

[12] MARCINKOWSKA M A，JELEŃ H H. Role of sulfur compounds in vegetable and mushroom aroma[J]. Molecules，2022，27(18)：6116.

[13] BELL L，OLOYEDE O O，LIGNOU S，et al. Taste and flavor perceptions of glucosinolates，isothiocyanates，and related compounds[J]. Molecular Nutrition & Food Research，2018，62(18)：1700990.

[14] HANSCHEN F S，SCHREINER M. Isothiocyanates，nitriles，and epithionitriles from glucosinolates are affected by genotype and developmental stage in *Brassica oleracea* varieties[J]. Frontiers in Plant Science，2017，8：1095.

[15] KOŁODZIEJSKI D，PIEKARSKA A，HANSCHEN F S，et al. Relationship between conversion rate of glucosinolates to isothiocyanates/indoles and genotoxicity of individual parts of *Brassica* vegetables[J]. European Food Research and Technology，2019，245：383-400.

[16] MARCINKOWSKA M，FRANK S，STEINHAUS M，et al. Key odorants of raw and cooked green kohlrabi（*Brassica oleracea* var. *gongylodes* L.）[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry，2021，69(41)：12270-12277.

[17] WIECZOREK M N, MAJCHER M A, JELEŃ H H. Identification of aroma compounds in raw and cooked broccoli [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2021, 36(5): 576-583.

[18] SINGH K, TRIPATHI S, CHANDRA R. Maillard reaction product and its complexation with environmental pollutants: a comprehensive review of their synthesis and impact[J]. Bioresource Technology Reports, 2021, 15: 100779.

[19] DUNKEL A, STEINHAUS M, KOTTHOFF M, et al. Nature's chemical signatures in human olfaction: a foodborne perspective for future biotechnology [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(28): 7124-7143.

[20] MIRON T, RABINKOV A, MIRELMAN D, et al. A spectrophotometric assay for allicin and alliinase (*Alliin lyase*) activity: reaction of 2-nitro-5-thiobenzoate with thiosulfinates[J]. Analytical Biochemistry, 1998, 265(2): 317-325.

[21] 李文清,周华,胡兴鹏,等. 大蒜素水溶液稳定性及分解产物组成研究[J]. 食品与生物技术学报,2016,35(7): 699-703.
LI W Q, ZHOU H, HU X P, et al. Stability and decomposition products of allicin in the aqueous solution [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2016, 35(7): 699-703.(in Chinese)

[22] LI J Y, DADMOHAMMADI Y, ABBASPOURRAD A. Flavor components, precursors, formation mechanisms, production and characterization methods: garlic, onion, and chili pepper flavors [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2022, 62(30): 8265-8287.

[23] ABE K, HORI Y, MYODA T. Characterization of key aroma compounds in aged garlic extract [J]. Food Chemistry, 2020, 312: 126081.

[24] 毛涵涛,李慧,尹世鲜,等. 黑蒜加工过程中风味物质变化研究进展[J]. 食品与机械,2024,40(5):227-233.
MAO H T, LI H, YIN S X, et al. Research progress on the changes in flavor substances during black garlic processing[J]. Food & Machinery, 2024, 40(5): 227-233.(in Chinese)

[25] KIM S Y, PARK S L, LEE S H, et al. UPLC/ESI-MS/MS analysis of compositional changes for organosulfur compounds in garlic (*Allium sativum* L.) during fermentation[J]. Food Chemistry, 2016, 211: 555-559.

[26] KIM S Y, LEE S H, SHIN D B, et al. Change in organosulfur compounds in onion (*Allium cepa* L.) during heat treatment [J]. Food Science and Biotechnology, 2016, 25: 115-119.

[27] BLOCK E, DETHIER B, BECHAND B, et al. Ajothiolanes: 3, 4-dimethylthiolane natural products from garlic (*Allium sativum*)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(39): 10193-10204.

[28] TOCMO R, WU Y C, LIANG D, et al. Boiling enriches the linear polysulfides and the hydrogen sulfide-releasing activity of garlic[J]. Food Chemistry, 2017, 221: 1867-1873.

[29] KAPUSTA-DUCH J, KUSZNIEREWICZ B, LESZCZYŃSKA T, et al. Effect of cooking on the contents of glucosinolates and their degradation products in selected *Brassica* vegetables [J]. Journal of Functional Foods, 2016, 23: 412-422.

[30] CHIN H W, LINDSAY R C. Mechanisms of formation of volatile sulfur compounds following the action of cysteine sulfoxide lyases[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994, 42(7): 1529-1536.

[31] USAMI A, MOTOOKA R, TAKAGI A, et al. Chemical composition, aroma evaluation, and oxygen radical absorbance capacity of volatile oil extracted from *Brassica rapa* cv. "yukina" used in Japanese traditional food[J]. Journal of Oleo Science, 2014, 63(7): 723-730.

[32] CHA Y J, KIM H, CADWALLADER K R. Aroma-active compounds in Kimchi during fermentation[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998, 46(5): 1944-1953.

[33] SCHMIDBERGER P C, SCHIEBERLE P. Changes in the key aroma compounds of raw shiitake mushrooms (*Lentinula edodes*) induced by pan-frying as well as by rehydration of dry mushrooms[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(15): 4493-4506.

[34] LI W, CHEN W C, WANG J B, et al. Screening candidate genes related to volatile synthesis in shiitake mushrooms and construction of regulatory networks to effectively improve mushroom aroma[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2021, 101(13): 5618-5626.

[35] SCHMIDBERGER P C, SCHIEBERLE P. Characterization of the key aroma compounds in white Alba truffle (*Tuber magnatum* Pico) and Burgundy truffle (*Tuber uncinatum*) by means of the sensomics approach[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(42): 9287-9296.

[36] MUSTAFA A M, ANGELONI S, NZEKOUE F K, et al. An overview on truffle aroma and main volatile compounds[J]. Molecules, 2020, 25(24): 5948.

[37] BELLESIA F, PINETTI A, TIRILLINI B, et al. Temperature-dependent evolution of volatile organic compounds in *Tuber borchii* from Italy[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2001, 16(1): 1-6.

[38] PENNAZZA G, FANALI C, SANTONICO M, et al.

Electronic nose and GC-MS analysis of volatile compounds in *Tuber magnatum* Pico: evaluation of different storage conditions[J]. Food Chemistry, 2013, 136(2): 668-674.

[39] IZZAH A N, RAHMAN S A, LEONG Y H, et al. A review on the phytochemicals of *Parkia speciosa*, stinky beans as potential phytomedicine[J]. Journal of Food Science and Nutrition Research, 2019, 2(3): 151-173.

[40] GREENBERG D M, MASTALERZ P, NAGABHUSHANAM A. Mechanism of djenkolic acid decomposition by cystathionase [J]. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Specialized Section on Enzymological Subjects, 1964, 81(1): 158-164.

[41] LI J X, SCHIEBERLE P, STEINHAUS M. Insights into the key compounds of durian (*Durio zibethinus* L. 'monthong') pulp odor by odorant quantitation and aroma simulation experiments [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(3): 639-647.

[42] FISCHER N S, STEINHAUS M, et al. Identification of an important odorant precursor in durian: first evidence of ethionine in plants[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(38): 10397-10402.

[43] PINSORN P, SANACHAI K, RUNGROTMONGKOL T, et al. Sulfur metabolism in durian pulps: factors contributing to the production of volatile sulfur compounds during fruit ripening[J]. Postharvest Biology and Technology, 2023, 206: 112533.

[44] PINSORN P, OIKAWA A, WATANABE M, et al. Metabolic variation in the pulps of two durian cultivars: unraveling the metabolites that contribute to the flavor [J]. Food Chemistry, 2018, 268: 118-125.

[45] GONDA I, LEV S, BAR E, et al. Catabolism of *L*-methionine in the formation of sulfur and other volatiles in melon (*Cucumis melo* L.) fruit[J]. The Plant Journal, 2013, 74(3): 458-472.

[46] CHIN C F, TEOH E Y, CHEE M J Y, et al. Comparative proteomic analysis on fruit ripening processes in two varieties of tropical mango (*Mangifera indica*)[J]. The Protein Journal, 2019, 38: 704-715.

[47] TRESSL R, BAHRI D, HOLZER M, et al. Formation of flavor components in asparagus. 2. Formation of flavor components in cooked asparagus [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1977, 25(3): 459-463.

[48] ULRICH D, HOBERG E, BITTNER T, et al. Contribution of volatile compounds to the flavor of cooked asparagus [J]. European Food Research and Technology, 2001, 213(3): 200-204.

[49] WANG S Q, CHANG Y, LIU B, et al. Characterization of the key aroma-active compounds in Yongchuan Douchi (fermented soybean) by application of the sensomics approach[J]. Molecules, 2021, 26(10): 3048.

[50] JELEŃ H, MAJCHER M, GINJA A, et al. Determination of compounds responsible for tempeh aroma[J]. Food Chemistry, 2013, 141(1): 459-465.

[51] ZIMMERMANN M, SCHIEBERLE P. Important odorants of sweet bell pepper powder (*Capsicum annuum* cv. annuum): differences between samples of Hungarian and Morrocan origin[J]. European Food Research and Technology, 2000, 211(3): 175-180.

[52] SIMIAN H, ROBERT F, BLANK I. Identification and synthesis of 2-heptanethiol, a new flavor compound found in bell peppers[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(2): 306-310.

（责任编辑：刘冬梅）