

# 大蒜含硫化合物及风味研究进展

王 瑜, 邢效娟, 景 浩\*

(中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

**摘 要:** 大蒜是生活中必不可少的食品, 也是中药材, 具有抗菌等多种功能性。含硫化合物是大蒜中的主要活性成分, 也是大蒜具有刺激性气味的主要原因。蒜氨酸作为这些含硫化合物的前体物质, 在蒜氨酸酶的酶解催化下生成大蒜素, 随后大蒜素降解为其他含硫化合物。本文介绍了大蒜中与风味相关的含硫化合物, 含硫化合物转化的关系及其具有的生物活性。介绍了不同加工处理方法对大蒜中含硫化合物及风味的影响, 以及黑蒜的制备及风味改变。

**关键词:** 大蒜; 风味; 黑蒜; 含硫化合物; 生物活性; 加工处理

## Advances in sulfur compounds and garlic flavor research

WANG Yu, XING Xiao-Juan, JING Hao\*

(College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

**ABSTRACT:** Garlic has been used as foods and herbal remedy, which has many biological activities such as inhibition of bacteria growth. Sulfur compounds are the major bioactive compounds in garlic, and also contribute to garlic pungent flavor. Alliin, precursor of these sulfur compounds, could be transformed to allicin by allinase. Allicin is very unstable and easy to be converted to other sulfur compounds. This article describes the sulfur compounds associated with garlic flavor, transformations between sulfur compounds, and biological activity of sulfur compounds. The influences of different processing technologies on sulfur compounds and garlic flavor have also been addressed, especially the processing for black garlic and associated flavor change.

**KEY WORDS:** garlic; flavor; black garlic; sulfur compounds; biological activity; processing methods

## 1 引 言

大蒜又称葫或麝香草(*Allium sativum* L.), 属百合科葱属植物蒜的鳞茎。我国是大蒜的主要生产国, 年产量 400 万吨左右(约占世界总产量的 1/4)<sup>[1]</sup>。大蒜的碳水化合物含量较高, 为 23.6%~28.3%, 蛋白质含量为 4.4%~7.7%<sup>[2]</sup>。大蒜中主要的生物活性物质是含硫化合物, 在鲜蒜中蒜氨酸含量为 0.5%~1.4%, 二烯丙基三硫醚(diallyl trisulfide, DATS)含量为 0.2%~0.3%<sup>[3,4]</sup>。大蒜具有很多功能, 例如抗菌作用、降低血压血脂<sup>[5]</sup>、抗癌抗肿瘤作用<sup>[6]</sup>都与大蒜中的含硫化合物有关。同时, 这些含硫化合物也是大蒜的主

要风味物质, 赋予了大蒜独特的刺激性风味<sup>[7]</sup>。大蒜的特殊风味吸引了研究者的广泛关注, 不同加工方法得到的大蒜制品其风味也有所不同。大蒜风味的研究促进了大蒜相关制品的发展。

## 2 大蒜风味相关化合物及测定方法

### 2.1 大蒜风味相关化合物

蒜氨酸(*S*-烯丙基半胱氨酸亚砷, *S*-allyl-*L*-cysteine, alliin,  $C_6H_{11}O_3NS$ )是完整、未受损大蒜里含量最丰富的含硫化合物(约 0.5%~1.4%)。Alliin 易溶于水, 不溶于无水乙醇、氯仿、丙酮、乙醚和苯, 固体状态下稳定、无臭<sup>[8]</sup>。大蒜

\*通讯作者: 景浩, 博士, 教授, 主要研究方向为分子营养与食品安全。E-mail: haojing@cau.edu.cn

\*Corresponding author: JING Hao, Professor, College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, P.O. Box 113, No. 17, Tsing Hua East Road, Haidian District, Beijing 100083, China. E-mail: haojing@cau.edu.cn

中还含有少量的 alliin 同分异构体和衍生物, 同分异构体包括异蒜氨酸 (*S*-丙烯基-*L*-半胱氨酸亚砷, isoalliin,  $C_6H_{11}O_3NS$ )、环蒜氨酸(cycloalliin,  $C_6H_{11}O_3NS$ )、衍生物包括甲基蒜氨酸 (*S*-甲基-*L*-半胱氨酸亚砷, methiin,  $C_4H_9O_3NS$ )、丙基蒜氨酸(*S*-丙基-*L*-半胱氨酸亚砷, propiin,  $C_6H_{13}O_3NS$ ) (见图 1)。Alliin、isoalliin、methiin、propiin 不具有挥发性、无臭, 但它们是特征风味化合物的前体物质, 如 alliin 是大蒜风味物质的前体, isoalliin、propiin 是洋葱风味物质的前体, methiin 是葱蒜风味物质的前体<sup>[9]</sup>。

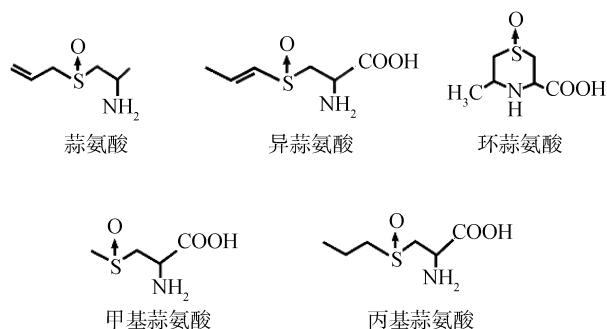


图 1 蒜氨酸及其同分异构体和衍生物名称及分子结构

Fig. 1 The names and molecular structures of alliin and its isomers and derivatives

蒜氨酸酶(allinase)是蒜中最重要的酶, 它催化蒜氨酸生成大蒜素。蒜氨酸酶由 Stoll 和 Seebach 于 1949 年首次发现, 是存在于大蒜中的一种内源酶, 全称为 *S*-烷基-*L*-半胱氨酸亚砷酶(*S*-alkyl-*L*-cysteine sulfoxide enzyme)。保持蒜氨酸酶活性的适宜条件为 37 °C, pH6.7 (pH 5~8)。在 pH 值小于 3.5 时, 蒜氨酸酶活性会受到抑制<sup>[10]</sup>。温度高于 35 °C 时, 酶活力开始下降; 在 50 °C 加热 30 min, 酶活力下降 35% 左右; 在 60 °C 加热 30 min, 酶活力下降 90% 左右; 在 70 °C 加热, 10 min 后蒜氨酸酶完全失活<sup>[11]</sup>。

完整的大蒜经破碎后, 细胞腔室内蒜氨酸酶(allinase)释放, 在很短的时间内(10 s), 即可将 alliin 全部转化, 生成一种活性中间体次磺酸(sulfenic acid)以及副产物丙酮酸(pyruvate,  $CH_3COCOOH$ )和铵离子( $NH_4^+$ ), 同时产生的次磺酸两两结合可生成具有强烈辛辣味的挥发性物质大蒜素<sup>[12]</sup>。Alliin 转化为大蒜素过程如图 2 所示。

大蒜素(diallyl thiosulfinate, alliin)是新鲜制备的大蒜匀浆中的主要化合物, 难溶于水, 是大蒜具有刺鼻气味的主要原因, 结构式为  $CH_2=CHCH=S(O)-SCH_2CH=CH_2$ , 具有广谱杀菌作用<sup>[13]</sup>。大蒜素稳定性较差, 含有不稳定的二硫键, 遇光、热或有机溶剂降解成各种含硫有机化合物, 共同形成大蒜特有的气味<sup>[14]</sup>。当大蒜素在 20 °C 下保持 20 h 后, 会降解为二烯丙基二硫醚(diallyl disulfide, DADS) (66%), 二烯丙基一硫醚(diallyl sulfide, DS) (14%), 二烯丙基三硫醚

(diallyl trisulfide, DATS) (9%),  $SO_2$  等化合物<sup>[15]</sup>。

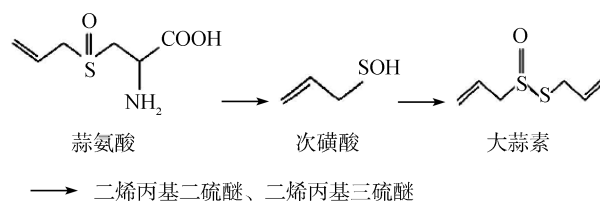


图 2 蒜氨酸转化为大蒜素过程图

Fig. 2 The process of alliin converted to alliin

完整大蒜并无明显刺激性气味<sup>[16]</sup>, 大蒜的气味主要来源于大蒜中的挥发性含硫化合物<sup>[17]</sup>。大蒜中挥发性含硫化合物主要有: 大蒜素, 甲基烯丙基一硫醚(allyl methyl sulfide, AMS), 甲基烯丙基二硫醚(allyl methyl disulfide, AMDS), 甲基烯丙基三硫醚(methyl allyl trisulfide, MATS), DAS, DADS, DATS, 二甲基三硫醚(dimethyl trisulfide, DMTS), 3-乙烯基-4H-1,2-二噻烯(3-vinyl-4H-1,2-dithiin), 2-乙烯基-4H-1,3-二噻烯(2-vinyl-4H-1,3-dithiin)等<sup>[18,19]</sup>。

沈立言<sup>[20]</sup>采用气相色谱仪结合嗅闻法对挥发性成分中的含硫化合物的风味进行了评价, 给出不同含硫化合物对应的风味, 如大蒜素具有特有的大蒜刺激味; DS 具有较微的香味; DADS 具有哈鼻味、刺激味; DATS 具有哈鼻味、刺激味、燃烧味、硫磺味; AMDS 具有较微硫磺味; MATS 具有蒜哈鼻味、硫磺味、甜味、蒜煮熟味; 3-乙烯基-4H-1,2-二噻烯具有蒜中度哈鼻味; 2-乙烯基-4H-1,3-二噻烯(2-vinyl-4H-1,3-dithiin)具有蒜轻微的哈鼻味。另外, 大蒜风味中还有令人不愉快的恶臭味, 其主要成分是硫化氢(hydrogen sulfide, HS), DMTS 等化合物。

大蒜中还含有水溶性硫化物, 主要成分是 *S*-烯丙基-*L*-半胱氨酸(*S*-allyl-*L*-cysteine, SAC,  $C_6H_{11}O_2NS$ ), 是由  $\gamma$ -谷氨酰-*S*-烯丙基-*L*-半胱氨酸( $\gamma$ -glutamyl-*S*-allyl-*L*-cysteine, GSAC,  $C_{11}H_{18}O_5SN_2$ )在  $\gamma$ -谷氨酰转肽酶( $\gamma$ -glutamyl endopeptidase)作用下分解产生的<sup>[21]</sup>。SAC 是无色无味的晶体, 在中性或偏酸的固体或水溶液中保持稳定<sup>[22]</sup>。

## 2.2 含硫化合物的测定方法

2.2.1 气相色谱法(gas chromatography, GC)与气质联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)

大蒜中的含硫化合物多为挥发性物质, 适用于 GC 方法进行分析, 尤其是 GC-MS 方法<sup>[23]</sup>。大蒜用乙醚萃取得到大蒜油<sup>[24]</sup>, 可用 GC-MS 法检测到 21 种含硫有机化合物, 包括 DAS(10.66%), DADS(17.57%), DATS(9.49%), 2-乙烯基-4H-1,3-二噻烯(2-vinyl-4H-1,3-dithiin)(15.01%), 3-乙烯基-4H-1,2-二噻烯(3-vinyl-4H-1,2-dithiin)(21.84%)等。

也有报道大蒜用二氯甲烷萃取<sup>[25]</sup>, 可用 GC-MS 法检测到 19 种含硫化合物, 含量最高的是 DATS, 含量为

32.207%；其次为 DADS、MATS、二烯丙基四硫化物(diallyl tetrasulfide)含量依次为 26.414%、13.305%、5.781%。

2.2.2 高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)

蒜氨酸、SAC 等不具有挥发性的含硫化合物, 可采用 HPLC 方法<sup>[26]</sup>。大蒜素具有不稳定性, 不能采用高温的 GC 法进行测定。大蒜素在有机溶剂中很不稳定, 因此常采用 HPLC 方法进行测定<sup>[27]</sup>。测定 alliin、isoalliin、cycloalliin 含量的检测条件为: 柱温 25 °C, 流动相为乙腈:水(84:16, v:v, 含 0.2%的磷酸), 检测波长为 210 nm<sup>[28]</sup>。测定 SAC 含量的检测条件为: 检测波长 340 nm, 流动相 A 为 40 mmol/L 的 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (pH7.8)溶液, 流动相 B 为乙腈:甲醇:水(45:45:10, v:v:v)<sup>[29]</sup>。

2.2.3 分光光度法(spectrophotometry)

DTNB(dithio-bis-nitrobenzoic acid, 二硫代二硝基苯甲酸)方法基于一分子大蒜素能与两分子半胱氨酸定量反应, 过量的半胱氨酸可通过与 DTNB 反应测得。该方法的灵敏度可达微摩尔数量级, 结果与用 HPLC 法测得的结果很一致<sup>[30]</sup>。未含大蒜素的蒜浆提取液不与半胱氨酸反应, 只有含大蒜素的大蒜提取液才能与半胱氨酸发生反应, 其余成分不干扰反应的进行<sup>[31]</sup>。唐辉等<sup>[32]</sup>采用 4-巯基吡啶(4-mercaptopyridine)比色法测定样品中大蒜素含量。4-巯基吡啶是一种商品化发色硫醇试剂, 在一定的缓冲溶液体系中两分子的 4-巯基吡啶与一分子大蒜素中的活性二硫氧键(-S(O)-S-)反应生成二分子的 4-烯丙基巯基吡啶和一分子的水。大蒜素通过此类交换反应非常迅速, 且定量进行。4-烯丙基巯基吡啶与 4-巯基吡啶比较, 光谱吸收发生位移, 在 324 nm 处没有吸收。因此, 可通过测定 4-巯基吡啶在 324 nm 处紫外吸收的下降值来定量计算大蒜素的量。

### 3 加工技术对含硫化合物及大蒜风味的影响

#### 3.1 热加工处理方法对含硫化合物及大蒜风味的影响

在热加工处理过程中, 温度对大蒜主要呈味物质大蒜素的含量影响较大, 温度越高, 加热时间越长, 大蒜素的含量越少<sup>[33]</sup>。在 40 °C 加热 15 min, 大蒜素从 0.070 g/100 mL 降至 0.065 g/100 mL, 可见大蒜素含量下降非常缓慢; 在 80 °C 加热 15 min, 大蒜素从 0.070 g/100 mL 降至 0.060 g/100 mL, 可见大蒜素含量下降仍然缓慢; 在 90 °C 加热 15 min, 大蒜素从 0.070 g/100 mL 降至 0.030 g/100 mL, 可见大蒜素含量下降加快; 在 121 °C 加热 15 min, 大蒜素从 0.070 g/100 mL 降至 0.019 g/100 mL, 可见大蒜素含量下降大大加快。大蒜素的热不稳定性, 可能是由于大蒜素分子的二硫键容易断裂, 发生分解反应, 生成其他含硫化合物<sup>[34]</sup>。在不同酸碱条件下加热处理, 大蒜素会分解产生的含硫化合物量不同, 如在中性或微酸性环境下, 会形成更多的 DATS 和 MATS; 在碱性环境下, DAS、DADS、丙基烯

丙基二硫(allyl propyl disulfide)、丙基硫醇(propylene mercaptan)含量会相对增多<sup>[35]</sup>。

大蒜加热处理后, 挥发性含硫化合物含量降低<sup>[36]</sup>, 如在 121 °C 加热 45 min, DADS 及 DATS 的含量减少, 而 4-庚烯醛(4-heptenal), 2-乙烯基-4-氢-1,3-二噻烯(2-vinyl-4H-1,3-dithiin)等含量增加<sup>[37]</sup>。利用电子鼻测定咀嚼生大蒜和加热大蒜呼出的气味强度(用 S 值表示)可知, 当生大蒜被切碎时产生非常强烈的刺鼻气味(S=39995), 而加热后的大蒜的刺鼻气味则减弱(S=16889)<sup>[38]</sup>。

大蒜经加热处理, alliin 和脱氧蒜氨酸降解, 100 °C 加热 20 min, 大蒜中的 alliin 及脱氧蒜氨酸降解产生烯丙基硫化物(allyl sulfides), 如 SAC, N-乙酰基-S-烯丙基半胱氨酸(N-acetyl-S-allylcysteine), 大蒜吡喃酮(allixin), S-烯丙基巯基半胱氨酸(S-allylmercaptocysteine, SAMC)等含硫化合物<sup>[39,40]</sup>。

#### 3.2 超高压加工处理对含硫化合物及大蒜风味的影响

超高压对食品中酶的活性和空间结构有较大的影响, 一般表现为低压可以使酶激活, 高压使酶失活<sup>[41]</sup>。所以超高压处理可能是通过影响蒜氨酸酶的活性来影响大蒜的风味强度和挥发性物质成分的<sup>[42]</sup>。大蒜样品经超高压处理后, 挥发性风味成分明显减少, 并且随着加热时间的延长, 风味成分减少得更明显<sup>[43]</sup>。不同压力的超高压处理对大蒜样品挥发性风味成分的影响也不同。室温下高压处理 20 min, 在 200、400 和 600 MPa 处理的大蒜可分别鉴定出 27、19 和 12 种挥发性风味成分, 其中对大蒜风味影响较大的高含量的硫醚随着压力的升高而减少, 如 DADS、2-丙基三硫化物(2-propenyl trisulfide)、二烯丙基四硫化物(diallyl tetrasulfide)等, 其硫醚相对含量由未经处理的 54.46% 分别变化为处理后的 59.39%、41.38% 和 22.73%<sup>[41]</sup>。不同高压处理的时间对大蒜挥发性风味成分的影响也不同, 在 500 MPa 条件下, 随着时间的延长, 挥发物含量逐渐降低, 在处理 15 min 时挥发物含量达到最低<sup>[44]</sup>。

#### 3.3 微生物发酵加工处理对大蒜风味的影响

微生物发酵对大蒜的风味也有一定的影响。未经微生物发酵的大蒜味道辛辣、气味很浓, 色泽呈淡黄色, 经微生物发酵的大蒜辛辣味变弱、颜色变黄、蒜味变轻。同时大蒜的特有蒜味随着发酵时间的延长而逐渐减弱<sup>[45]</sup>。如利用乳酸杆菌对大蒜进行发酵, 发酵 45 d 后, 大蒜素含量由 0.354% 降至 0.261%, 大蒜蒜味明显降低, 且有一种淡淡的香味; 发酵一年后的大蒜, 已经没有辛辣味, 而且蒜味也变得浓香<sup>[46]</sup>。

#### 3.4 低温储存大蒜的含硫化合物变化

大蒜在低温储存过程中, alliin 含量增加。大蒜在放置

过程中, 刺激性的含硫化物转化为稳定的含硫化物<sup>[47]</sup>, 放置很久的大蒜中主要含有 SAC 等水溶性的含硫化物, 油溶性的刺激性含硫化物较少<sup>[48]</sup>。大蒜在-3 °C、4 °C 以及 23 °C 下储存 150 d 后, alliin, isoalliin, cycloalliin,  $\gamma$ -L-谷氨酰基-S-烯丙基-L-半胱氨酸 ( $\gamma$ -L-glutamyl-S-allyl-L-cysteine, GSAC) 和  $\gamma$ -L-谷氨酰-S-丙烯基-L-半胱氨酸 ( $\gamma$ -L-glutamyl-S-methyl-L-cysteine, GSPC) 的含量均发生变化, alliin, isoalliin, cycloalliin 的含量增加, GSAC, GSPC 含量降低, 可能是 GSAC, GSPC 转变为了 alliin, isoalliin, cycloalliin。在-25 °C 冷冻解冻后的大蒜中 SAC 的含量为 2.64 mg/g, 此 SAC 的含量是未经处理大蒜的 1.64 倍。在 30、40、50 °C 温度下放置 30 d, 大蒜中 SAC 的含量均增加。未经处理的大蒜, SAC 含量为 1.62 mg/g; 在 30 °C 加热 7 d, SAC 含量达到 3.74 mg/g; 在 40 °C 加热 15 d, SAC 含量达到 8.02 mg/g; 在 50 °C 加热 7 d, SAC 含量则为 3.58 mg/g<sup>[49]</sup>。

#### 4 黑蒜的独特风味

大蒜特有的刺激性气味和辛辣味成为了大蒜产品研发的瓶颈, 为了去除这种刺激性气味, 可以将大蒜热加工制备成黑蒜。黑蒜是一种经过一定温度(65~90 °C)和湿度(60%~80%)条件处理的大蒜制品<sup>[50]</sup>。有报道在温度 60~80 °C, 相对湿度 70%~95%, 40~50 d 即可制成黑蒜<sup>[51]</sup>。也有报道, 将清洗后的去皮大蒜在 30 °C 温水中浸泡 24 h, 然后在温度 75 °C, 湿度 95% 加热 20 d, 再转入干燥室, 60 °C 下热处理得到黑蒜<sup>[52]</sup>。随着温度提高以及加热时间的延长, 黑蒜的色度增加, 风味增强<sup>[53]</sup>。

大蒜中主要的碳水化合物是果聚糖(Fructosan), 果聚糖在果聚糖水解酶(fructan-hydrolyzing enzyme)的作用下末端果糖(fructose)解离下来, 释放出果糖<sup>[54]</sup>。温度对酶反应速度影响较大, 温度低于 45 °C 时, 随着温度升高, 酶活力增加, 生成还原糖的量增加。当温度超过 45 °C 时, 酶活力开始降低。果聚糖水解酶的最适温度为 45 °C。在果聚糖水解酶的酶解作用下, 大蒜中的果聚糖分解为果糖, 黑蒜的甜度逐渐增加<sup>[55]</sup>。制备黑蒜过程中, 黑蒜中的果糖、果聚糖等可与大蒜中的氨基酸发生美拉德反应。美拉德反应是引起加工食品色泽和风味变化的主要反应之一<sup>[56]</sup>。黑蒜加工中产生的美拉德反应产物有噻吩(thiophene)、呋喃(furan)、吡嗪(pyrazines)等<sup>[57]</sup>。噻吩具有刺激味及甜香味; 呋喃具有焦糖味、甜味; 吡嗪具有烤熟味<sup>[58]</sup>。加工成黑蒜后, 多酚含量提高了 5~7 倍, 黑蒜中多酚类物质在受热过程中, 大分子化合物发生水解, 分解生成小分子物质, 释放出更多的酚羟基, 总抗氧化能力提高<sup>[59]</sup>。

黑蒜中的挥发性含硫化物总量较大蒜增多。黑蒜中的主要挥发性含硫化物有 17.56% 3-乙烯基-3,4-二氢-1,2-二噻吩(3-ethenyl -3,4-dihydro-1, 2-dithiane), 17.53% DADS, 13.24% 2-乙基四氢噻吩(2-ethyl-tetrahydrothiophene), 8.81% 2-

乙烯基-1,3-二噻烷(2-vinyl-1,3-dithiane), 8.00% *N,N*-二甲基硫脲(*N,N*-dimethylthiourea)等化合物。黑蒜中的 DADS 以及 DATS 相对百分含量较白蒜有明显降低, 这可能是大蒜发酵后刺激性气味显著降低的主要原因。黑蒜中 2-乙基四氢噻吩(2-ethyl-tetrahydrothiophene)的含量较未经处理的大蒜中显著增加, 从而使黑蒜产生一种淡香味<sup>[60]</sup>。同时, 黑蒜中 SAC 含量也升高, 是大蒜的 5~6 倍。SAC 的含量与黑蒜制作过程中采用的温度有关。在 40 °C 下加工时得到的黑蒜, SAC 的含量为 124.67  $\mu$ g/g; 在 85 °C 下加工时, SAC 的含量为 85.46  $\mu$ g/g<sup>[61]</sup>。

#### 5 展望

我国是大蒜的生产大国, 大蒜本身所具有的生物活性得到越来越多的广泛关注, 然而大蒜具有的刺激性气味影响了大蒜制品的发展。大蒜的风味主要来源于大蒜中的挥发性含硫化物。通过不同加工过程, 含硫化物组分变化, 从而改善了大蒜的风味。经过热加工制备得到的黑蒜, 消除刺激性气味的同时赋予了大蒜柔软香甜的口感, 为大蒜市场发展提供前景。

#### 参考文献

- [1] 严常开, 曾繁典. 大蒜的主要化学成分及药理作用研究进展[J]. 中国新药杂志, 2004, 8(13): 688-691.  
Yan CK, Zeng FD. Major chemical constituents and pharmacological effects of garlic [J]. Chin J New Drugs, 2004, 8(13): 688-691.
- [2] 赵余庆, 徐晶, 高志. 不同产地大蒜中微量元素的研究[J]. 中药材, 1993, 16(9): 32.  
Zhao YQ, Xu J, Gao Z. Study on trace elements in garlic from different habitats [J]. Chin Med Mat, 1993, 16(9): 32.
- [3] Lawson LD, Wang ZJ, Hughes BG. Identification and HPLC quantitation of the sulfides and dialk(en)yl thiosulfonates in commercial garlic products [J]. Plant Med, 1991, 57: 363-370.
- [4] Kuettner EB, Hilgenfeld R, Welss MS. Purification, characterization, and crystallization of alliinase from garlic [J]. Arch Biochim Biophys, 2002(2): 192-200.
- [5] Harris JC, Cottrell SL, Plummer S. Antimicrobial properties of *Allium sativum*(garlic) [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2001(03): 282-286.
- [6] Bianchini F, Vainio H. *Allium* vegetables and organosulfur compounds: do they help prevent cancer [J]. Environ Health Perspect, 2001(09): 893-902.
- [7] Bordia A, Bansal HC, Arora SK, et al. Effect of the essential oils of garlic and onion on alimentary hyperlipemia [J]. Atheroscler, 1975(21): 15-19.
- [8] Kuettner EB, Hilgenfeld R, Welss MS. Purification, characterization, and crystallization of alliinase from garlic [J]. Arch Bio Biophys, 2002, 2: 192-200.
- [9] Joan H. A spectrophotometric method for quantitative determination of alliin and total garlic thiosulfonates [J]. Anal Biochem, 1995, 225: 157-160.
- [10] 马丽娜, 李峰杰, 陈坚, 等. 大蒜主要活性成分及药理作用研究进展[J]. 中国药理学通报, 2014, 30(6): 760-763.  
Ma LN, Li FJ, Chen J, et al. Research advances in garlic's main active in-

- redients and their pharmacological effect [J]. *Chin Pharmacol Bull*, 2014, 30(6): 760–763.
- [11] 李瑜, 许时婴. 大蒜中蒜氨酸酶的氨基酸组成分析和热力学研究[J]. *食品科学*, 2006, 27(10): 65–68.
- Li Y, Xu SY. Analyzing on the amino acid composition and heat dynamics of garlic alliinase [J]. *Food Sci*, 2006, 27(10): 65–68.
- [12] Lanzottiv. The analysis of onion and garlic [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1112(1-2): 3–22.
- [13] Freeman F, Kodera Y. Garlic chemistry: Stability of *S*-(2-propenyl)-2-propene-1-sulfinothioate (allicin) in blood, solvent, and simulated physiological fluids [J]. *J Agric Food Chem*, 1995(43): 2332–2338.
- [14] 周爱梅, 李汭生. 大蒜素的稳定性研究[J]. *食品工业科技*, 1998, 6: 13–14.
- Zhou AM, Li BS. Study of the stability of allicin [J]. *Sci Technol Food Ind*, 1998, 6: 13–14.
- [15] Brodnitz MH, Pascale JV, Derslice LJ. Flavor components of garlic extract [J]. *J Agric Food Chem*, 1971, (19): 3–5.
- [16] 曹庆穗, 郑安俭, 吴海虹, 等. 大蒜风味化学的研究进展[J]. *江苏农业科学*, 2006, 3: 171–173.
- Cao QS, Zheng AJ, Wu HH, *et al*. Advance of garlic flavor chemistry [J]. *Jiangsu Agric Sci*, 2006, 3: 171–173.
- [17] 安晏, Raghavan B, Abraham KO, *et al*. 大蒜和大蒜制品的化学组成[J]. *食品研究与开发*, 1988, (2): 7–15.
- An Y, Raghavan B, Abraham KO, *et al*. Chemical compositions of garlic and garlic products [J]. *Food Res Dev*, 1988, (2): 7–15.
- [18] Kaku H, Goldstein IJ, Vandamme EJM, *et al*. New mannose-specific lectins from garlic (*Allium sativum*) and ramsons (*Allium ursinum*) bulbs [J]. *Carbohydr Res*, 1992, 229(2): 347–353.
- [19] Block E, Ahmad S, Mahendra KJ, *et al*. The chemistry of alkyl thiosulfate esters. 8. (E,Z)-Ajoene: a potent antithrombotic agent from garlic [J]. *J Am Chem Soc*, 1984, 106(26): 8295–8296.
- [20] 沈立言. 以气相色谱仪嗅闻法进行蒜及葱挥发性成分香气之评估[J]. *中国农业化学学会志*, 1992, 30(1): 14–24.
- Shen LY. Evaluate the volatile aroma components of garlic and onions by a gas chromatograph smelling [J]. *China Ins Agric Chem*, 1992, 30(1): 14–24.
- [21] Amagase H, Petesch BL, Matsuura H, *et al*. Intake of garlic and its bioactive components [J]. *J Nutr*, 2001, 131: 955s–962s.
- [22] Kodera Y, Suzuki A, Imada I, *et al*. Physical, chemical, and biological properties of *S*-allyl-cysteine, an amino acid derived from garlic [J]. *J Agric Food Chem*. 2002, 50: 22–32.
- [23] 王宁, 史岩眉, 朱军, 等. 大蒜的药理作用、生物活性和开发利用研究进展[J]. *中国中医药信息杂志*, 2003(10): 91–92.
- Wang N, Shi YM, Zhu J, *et al*. The pharmacological effects, biology activities and development progress of garlic [J]. *Chin J Inf Tradit Chin Med*, 2003(10): 91–92.
- [24] 张银华, 闻根芳, 熊秀芳. 湖北大蒜油的 GC/MS 研究[J]. *资源开发与保护*, 1993, 9(1): 60–62.
- Zhang YH, Wen GF, Xiong XF. Identification of garlic oil by GC-MS [J]. *Tradit Dev Pro*, 1993, 9(1): 60–62.
- [25] 郭晓斐, 杜爱玲, 管从胜, 等. 气相色谱-质谱法测定大蒜挥发油的组成[J]. *色谱*, 2005, 23(5): 548–550.
- Guo XP, Du AL, Guan CS, *et al*. Analysis of volatile oil of garlic by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr*, 2005, 23(5): 548–550.
- [26] Puskel E, Mester Z, Fodor P. Determination of selenoamino acids by high-performance liquid chromatography-hydraulic high pressure nebulization-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Royal Soc Chem*, 1999, 14: 973–976.
- [27] Lawson LD, Wang ZJ, Hughes BG. Identification and HPLC quantitation of the sulfides and dialk(en)yl thiosulfates in commercial garlic products [J]. *Plant Med*, 1991, 57: 363–370.
- [28] Ichikawa M, Ide N, Ono K. Changes in organosulfur compounds in garlic cloves during storage [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54: 4849–4854.
- [29] Park SH, Lee H, Kim HS, *et al*. Optimum conditions for *S*-allyl-(*L*)-cysteine accumulation in aged garlic by RSM [J]. *Food Sci Biotechnol*, 2014, 23(3): 717–722.
- [30] Larry DL, Zhen YJW, Bronwyn GH. Glutamyl-*S*-alkylcysteines in garlic and other allium spp.: precursors of age-dependent trans-1-propenyl thiosulfates [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54 (2): 436–444.
- [31] Wang D, Feng Y, Liu J, *et al*. Black garlic (*Allium sativum*) extracts enhance the immune system [J]. *Med Aroma Plant Sci Biotechnol*, 2010, 4: 37–40.
- [32] 唐辉, 黄洪勇, 陈坚, 等. 4-巯基嘧啶紫外法定量测定鲜蒜中蒜辣素[J]. *食品科技*, 2007, 4: 183–187.
- Tang H, Huang HY, Chen J, *et al*. Determination of the content of allicin in the fresh garlic by UV with 4-mercaptopyridine [J]. *Food Sci Technol*, 2007, 4: 183–187.
- [33] 赵功玲, 娄天军, 袁雪, 等. 不同加工方法对大蒜中大蒜素含量及消除 NO<sub>2</sub> 的影响[J]. *食品科学*, 2010, 31(11): 119–122.
- Zhao GL, Lou TJ, Yuan X, *et al*. Effect of processing methods on allicin content and nitrite scavenging capacity of garlic [J]. *Food Sci*, 2010, 31(11): 119–122.
- [34] 关荣发, 王淑彩, 许梓荣. 大蒜素稳定性的研究[J]. *中国饲料*, 2003, 1: 23–24.
- Guan RF, Wang SC, Xu ZR. The research on the stability of allicin [J]. *Chin Feed*, 2003, (1): 23–24.
- [35] Yu TH, Wu CM, Rosen RT. Volatile compounds generated from thermal degradation of alliin and deoxyalliin in an aqueous solution [J]. *Agric Food Chem*, 1994, 42(1): 146–153.
- [36] Yun HM, Ban JO, Park KR, *et al*. Potential therapeutic effects of functionally active compounds isolated from garlic [J]. *Pharmacol Therapeutic*, 2014, 14(2): 183–195.
- [37] Kyung KH, Kim MH, Park MS, *et al*. Alliinase-independent inhibition of staphylococcus aureus B33 by heated garlic [J]. *J Food Sci*, 2002, 67: 780–785.
- [38] Tamaki K, Sonoki S, Tamaki T, *et al*. Measurement of odour after in vitro or in vivo ingestion of raw or heated garlic, using electronic nose, gas chromatography and sensory analysis [J]. *Int J Food Sci Technol*, 2008, 43(1): 130–139.
- [39] Roman K, Jan VD. Sulfur-containing volatiles arising by thermal degrada-

- tion of alliin and deoxyallin [J]. *J Agric Food Chem*, 1997, 45(9): 3580–3585.
- [40] Bae SE, Cho SY, Won YD, *et al.* Changes in *S*-allyl cysteine contents and physicochemical properties of black garlic during heat treatment [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2014, 55: 397–402.
- [41] 宋丹丹, 马永昆, 蒋家奎, 等. 超高压处理对大蒜风味的影响[J]. *食品与发酵工艺*, 2008, 34(5): 87–91.
- Song DD, Ma YK, Jiang JK, *et al.* Effect of ultra pressure treatment on volatile compound in garlic [J]. *Food Ferm Ind*, 2008, 34(5): 87–91.
- [42] Jeon MR, Kim MH, Kim MY, *et al.* The effects of heat treatments and herb addition on flavor [J]. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 2009, 38:105–110.
- [43] Lilia L, Mendes-Lagunas L, Castaigne F. Effect of temperature cycling on allinase activity in garlic [J]. *Food Food Chem*, 2008, 111:56–60.
- [44] Amagase H. Clarifying the real bioactive constituents of garlic [J]. *J Nutr*, 2006, 136: 716S–725S.
- [45] Tonzetich J. Production and origin of oral malodor: a review of mechanisms and methods of analysis [J]. *J Period*, 1977, 48:13–20.
- [46] 陆俊, 刘佳佳, 徐刚标, 等. 微生物发酵对大蒜风味及活性成分的影响[J]. *食品工业科技*, 2008, 29(8): 150–152.
- Lu J, Liu JJ, Xu GB, *et al.* Effect of microbial fermentation on flavor and active components content of garlic [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2008, 29(8): 150–152.
- [47] Nagae S, Ushijima M, Hatono S, *et al.* Pharmacokinetics of the garlic compound *S*-allyl-cysteine [J]. *Plant Med*, 1994, 60: 214–217.
- [48] Imai J, Ide N, Nagae S, *et al.* Antioxidant and radical scavenging effects of aged garlic extract and its constituents [J]. *Plant Med*, 1994, 60: 417–420.
- [49] Park SH, Lee H, Kim HS, *et al.* Optimum Conditions for *S*-allyl-*L*-cysteine accumulation in aged garlic by RSM [J]. *Food Sci Biotechnol*, 2014, 23(3): 717–722.
- [50] Kim JH, Nam SH, Rico CW, *et al.* A comparative study on the antioxidative and anti - allergic activities of fresh and aged black garlic extracts [J]. *Int J Food Sci Technol*, 2012, 47(6): 1176–1182.
- [51] Emiko S, Masahiro K, Hamasuke H, *et al.* Increased level of tetrahydro-carboline derivatives in fermented garlic [J]. *Plant Food Nutr*, 2002, 61: 157–160.
- [52] 缪冶炼. 一种大蒜的生物加工方法: 中国, ZL200610086040. 8 [P]. 2009-07-01.
- Miu YL. Biological processing method for garlic: China, ZL200610086040. 8 [P]. 2009-07-01.
- [53] 严昊, 付惠, 谢冰. 美拉德反应及其产物抗氧化活性研究进展[J]. *宜宾学院学报*, 2007, 12: 82–84.
- Yan H, Fu H, Xie B. Research of maillard reaction product and antioxidant activity [J]. *J Yibin Univ*, 2007, 12: 82–84.
- [54] 成善汉, 谢从华, 柳俊. 高等植物果聚糖研究进展[J]. *植物学通报*, 2002, 19(3): 280–289.
- Cheng SH, Xie CH, Liu J. Recent progress in studies on fructans in higher plants [J]. *Acta Bot Sin*, 2002, 19(3): 280–289.
- [55] Leong CK, 谢顺歆, 黄雪松. 大蒜果聚糖外切酶的一些酶学特征研究[J]. *食品科学*, 2010, 31(11): 128–131.
- Leong CK, Xie SX, Huang XS. Enzymologic characteristics of garlic fructan exohydrolase [J]. *Food Sci*, 2010, 31(11): 128–131.
- [56] Hodge JE. Dehydrated foods, chemistry of browning reaction in model systems [J]. *J Agric Food Chem*, 1953, (1): 928–943.
- [57] Yu TH, Lin LY, Ho CT. Volatile compounds of blanched, fried blanched, and baked blanched garlic slices [J]. *J Agric Food Chem*, 1994, 42: 1342–1347.
- [58] 黄梅丽. 食品色香味化学[M]. 北京: 轻工业出版社, 1987.
- Huang ML. Food color, flavor chemistry [M]. Beijing: Light Industry Press, 1987.
- [59] Kwon OC, Woo KS, Kim TM, *et al.* Physicochemical characteristics of garlic (*Allium sativum* L.) on the high temperature and pressure treatment [J]. *Korean J Food Sci Technol*, 2006, 38: 43–49.
- [60] 张中义, 杨晓娟, 张峻松, 等. 发酵黑蒜中挥发性物质的 GC-MS 分析[J]. *中国调味品*, 2012, 7(37): 74–76.
- Zhang ZY, Yang XJ, Zhang JS, *et al.* Identification of volatile compounds in fermented black garlic by GC-MS [J]. *Chin Condiment*, 2012, 7(37): 74–76.
- [61] Bae SE, Cho SY, Won YD, *et al.* Changes in *S*-allyl cysteine contents and physicochemical properties of black garlic during heat treatment [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2014, 55: 397–402.

(责任编辑: 杨翠娜)

## 作者简介



王 瑜, 硕士研究生, 主要研究方向为热加工对大蒜生物活性物质的影响。  
E-mail: 1246709727@qq.com



景 浩, 博士, 教授, 主要研究方向为分子营养与食品安全。  
E-mail: haojing@cau.edu.cn