

奶酪中挥发性硫化物的风味贡献、检测方法及其生物合成调控的研究进展

陈 臣, 聂航鑫, 于海燕, 黄 娟, 娄新曼, 田怀香*

(上海应用技术大学香料香精技术与工程学院, 上海 201418)

摘 要: 奶酪中的挥发性硫化物主要包括甲硫醇、硫化氢、二甲基硫醚、二甲基二硫醚、甲硫基丙醛等, 是奶酪关键气味物质之一, 对于奶酪整体风味的形成有着重要贡献。本文在查阅相关文献的基础上, 对常见奶酪中挥发性硫化物的组成、香气贡献进行了系统的综述, 介绍了奶酪中测定挥发性硫化物的常用方法及其优缺点; 总结了奶酪中挥发性硫化物的形成机制及生物合成调控策略, 包括菌种筛选、微生物搭配组合、基因工程技术。最后对当前研究中存在的问题及未来研究方向做了归纳与展望。为全面认知奶酪中挥发性硫化物风味及其形成和调控, 开发更适合国人口味的奶酪产品和中国奶酪产业的转型升级提供理论参考。

关键词: 奶酪; 挥发性硫化物; 风味贡献; 生物合成调控

Research progress on flavor contribution, detection method and biosynthesis regulation of volatile sulfides in cheese

CHEN Chen, NIE Hang-Xin, YU Hai-Yan, HUANG Juan, LOU Xin-Man, TIAN Huai-Xiang*

(School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

ABSTRACT: The volatile sulfides in cheese mainly include methanethiol, hydrogen sulfide, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide, methional, etc., which are important odorants of cheese and make key contributions to the formation of cheese flavor. In this study, a systematic review of the composition and flavor contribution of volatile sulfides in cheese was carried out based on relevant literatures, the common methods for the determination of volatile sulfide in cheese and their advantages and disadvantages were introduced. The formation mechanism and the biosynthesis regulation strategies including strain screening, microbial collocation and combination, and genetic engineering technology were summarized. Finally, the problems existing in the current issues and future research directions were also summarized and forecasted. It provides a theoretical basis for the comprehensive cognition of the volatile sulfide and their formation and regulation in cheese, and the development of cheese which are more suitable for Chinese consumers and the transformation and upgrading of the cheese industry in China.

KEY WORDS: cheese; volatile sulfide; flavor contribution; biosynthesis regulation

基金项目: 国家自然科学基金项目(31972197)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (31972197)

*通信作者: 田怀香, 博士, 教授, 主要研究方向为食品风味化学。E-mail: tianhx@sit.edu.cn

*Corresponding author: TIAN Huai-Xiang, Ph.D, Professor, School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China. E-mail: tianhx@sit.edu.cn

0 引言

奶酪(cheese)被誉为“奶黄金”，是乳制品“金字塔”皇冠上的明珠，世界上有超过 1000 种乳制品，其中奶酪就有 800 多种。现阶段奶酪作为一种重要乳制品，在人们的生活中具有较高的地位^[1]。2020 年我国零售奶酪市场规模约 88.4 亿元，年复合增长率达到 22.6%，中国奶酪市场进入黄金发展时期^[2]。与此同时，尽管我国人均奶酪消费量逐年增加，但我国奶酪人均消费量约为 0.2 kg，仅占日韩平均水平的 1/10，由此可见，我国奶酪的市场还有很大的发展空间^[3]。

风味是影响奶酪品质的关键因素。奶酪中的风味物质主要由挥发性风味组分和呈味组分两部分组成^[4]，其中挥发性组分主要包括脂肪酸、醇、醛、酯、酮、内酯、吡嗪、含硫化合物、胺等风味活性物质。挥发性硫化物主要来源于乳蛋白中蛋氨酸的降解^[5]，这些成分被描述为具有强烈的大蒜和非常成熟的奶酪气味^[6]，被认为奶酪风味中关键气味物质之一。然而若挥发性硫化物浓度太高会导致奶酪形成不良风味，大部分国内消费者不容易接受。因而为了开发国内奶酪市场，生产符合国人口味的奶酪产品，研究奶酪中挥发性硫化物对风味的影响具有重要意义。

基于此，本文在查阅相关文献的基础上对奶酪中挥

发性硫化物风味贡献、检测方法、形成机制及生物合成调控的研究进展进行综述，并对研究过程中可能出现的问题、未来发展方向进行展望，为开发生产更适合我国消费者口味的奶酪，推动我国奶酪产业快速发展提供基础和理论数据。

1 奶酪中挥发性硫化物的物质组成及其香气贡献

奶酪中的挥发性硫化物主要有甲硫醇、硫化氢、二甲基硫醚、二甲基二硫醚、甲硫基丙醛等^[7]。尽管挥发性硫化物在奶酪中的含量低，但由于其阈值也相对较低，因此挥发性硫化物对于奶酪有重要的风味贡献^[8]。合适浓度时通常赋予奶酪以煮熟的卷心菜、洋葱、大蒜味^[9]，浓度过高时，则赋予奶酪硫磺味、馊味等。常见的奶酪中挥发性硫化物及其可能的前体物质见表 1。

早在 1973 年，MANNING 等^[10]就对切达奶酪的风味组分进行了研究，发现奶酪中一些挥发性硫化物，尤其是硫化氢、二甲基硫醚和甲硫醇，在切达奶酪的香气中起着重要作用。之后 DIMOS 等^[12]在研究全脂和低脂切达奶酪成熟过程中风味和挥发物的变化时发现，全脂和低脂切达奶酪均有挥发性硫化物，且全脂的切达奶酪的硫化物的含量高于低脂。BURBANK 等^[13]研究确定了切达奶酪中硫化物主要包括硫化氢、甲硫醇和二甲基硫醚，而二甲基二硫醚和二甲基三硫醚的含量较低。

表 1 奶酪中挥发性硫化物阈值及其风味描述和可能的前体物质
Table 1 Thresholds of volatile sulfides found in cheese and their flavor descriptions and possible precursor substances

成分	风味描述	阈值/(μg/kg)	可能的前体物质	奶酪的种类	参考文献
硫化氢	臭鸡蛋味	0.18	半胱氨酸	林堡奶酪、切达奶酪	[9–14]
甲硫醇	煮白菜味、卷心菜味	0.06	蛋氨酸	切达奶酪、蓝纹奶酪、卡蒙贝尔奶酪、帕尔马奶酪、格兰纳帕达诺奶酪、佩科里诺奶酪	[13,15–16]
二甲基硫醚	煮白菜味、硫磺味	1.2	蛋氨酸	切达奶酪、帕尔马奶酪、卡蒙贝尔奶酪	[12,15–16]
二甲基二硫醚	卷心菜味、大蒜味、奶酪味	23	甲硫醇	卡蒙贝尔奶酪、马鲁瓦耶奶酪、利瓦罗波林奶酪、朗戈瑞丝奶酪、艾帕歇丝奶酪	[15,17]
二甲基三硫醚	大蒜味、煤气味	8	甲硫醇、硫化氢	马鲁瓦耶奶酪、利瓦罗波林奶酪、朗戈瑞丝奶酪	[17]
二甲基四硫醚	卷心菜味、大蒜味、奶酪味	1.2	甲硫醇、硫化氢	林堡软奶酪	[11,17]
二甲硫基甲烷	大蒜味、煤气味、馊味	8.5	蛋氨酸	高达奶酪、卡蒙贝尔奶酪	[17]
硫代乙酸甲酯	卷心菜味、奶酪味、蟹黄味	3	甲硫醇、乙酰辅酶 A	罗克福奶酪、朗戈瑞丝奶酪、艾帕歇丝奶酪、林堡奶酪	[17]
硫代丙酸甲酯	卷心菜味、奶酪味、蟹黄味、大蒜味	2	甲硫醇、丙酰辅酶 A	卡蒙贝尔奶酪	[11,17]
硫代丁酸甲酯	水果味、青草味	3	甲硫醇、丁酰辅酶 A	罗克福奶酪	[17]
甲硫基丙醛	煮熟的土豆味、玉米味	0.2	蛋氨酸	卡蒙贝尔奶酪、切达奶酪、蓝纹奶酪	[15–16]
甲硫乙醛	青苹果味、花香味、杏仁味蘑菇味	未确定	蛋氨酸	帕尔马奶酪、哥瑞纳-帕达诺奶酪、佩科里诺奶酪	[18]

除切达奶酪之外,目前常见的奶酪如林堡奶酪、蓝纹奶酪、帕尔马奶酪、提尔西特奶酪、卡蒙贝尔奶酪、罗克福奶酪、格鲁伊奶酪等都检测到了硫化物的存在。早在 1982 年,PARLIAMENT 等^[11]曾在林堡奶酪中检测出硫化氢,且将硫化氢的风味描述为难闻的臭鸡蛋味。FRANK 等^[16]通过气相色谱-质谱法(gas chromatograph-mass spectrometry, GC-MS)对蓝纹奶酪香气化合物进行分析,检出至少 14 种挥发性硫化物,包括甲硫醇、甲基硫丙醛、二甲基硫醚、二甲基二硫醚和二甲基三硫醚,且甲硫醇具有独特的煮白菜气味。QIAN 等^[20]采用 GC-MS 鉴定了帕尔马奶酪中香气成分,检出的二甲基硫醚和二甲基三硫醚对奶酪的坚果味和烘烤香味有贡献。MARTIN 等^[17]对罗克福奶酪和卡蒙贝尔奶酪中 13 种硫化物的气味强度等级进行评估,发现硫代丙酸甲酯在卡蒙贝尔奶酪硫化物气味强度占主导地位,在罗克福奶酪中硫丁酸甲酯风味强度占主导地位且呈现一种水果味和青草味。FUCHSMANN 等^[21]对 3 个品种的瑞士提尔西特奶酪中挥发性风味组分进行鉴定后发现,甲硫醇在该奶酪中风味贡献占据主导地位,香气活力值(odor activity value, OAV)为 400,其他的挥发性硫化物如二甲基硫醚、二甲基二硫醚、二甲基三硫醚的 OAV 值都大于 1,它们在浓度低时赋予奶酪白菜味,高时则具有旧袜子味、腐臭味。MOLIMARD 等^[22]对卡蒙贝尔奶酪中挥发性硫化物的检测中发现几种关键挥发性硫化物,包括甲硫醇、二甲基二硫醚、二甲基三硫醚等,均具有强烈的大蒜味。RYCHLIK 等^[23]通过定量仪器和感官研究鉴定瑞士格鲁伊奶酪关键的气味,发现该奶酪中最常见的挥发性硫化物是甲基硫丙醛;低浓度时,它对奶酪风味有积极的贡献,而高浓度时,至少在瑞士格鲁伊奶酪中呈现类似于土豆的不良风味。在 BARBIERI 等^[24]研究也发现,甲硫基丙醛在低浓度时可以产生积极的香气,但在当浓度高或与其他香气化合物失衡时,它会产生煮熟的甜玉米味。因此,奶酪中挥发性硫化物的风味特征具有以下几个特点,首先,不同硫化物在不同奶酪种类中的风味贡献不同,同一种硫化物赋予不同奶酪种类的风味也不相同,例如,二甲基硫醚在蓝纹奶酪中是煮白菜风味,但是在卡蒙贝尔奶酪中却是强烈刺鼻的大蒜味。其次,在所有种类的奶酪中,挥发性硫化物的含量都非常低,且在低浓度时赋予奶酪积极的风味贡献,但在高浓度时赋予奶酪的是让消费者难以接受的不良风味。最后,在特定种类的奶酪中,挥发性硫化物在风味贡献中占据主导地位,比如瑞士提尔西特奶酪。

2 硫化物的检测方法

随着科学的进步及精密仪器不断更新与发展,关于硫化物的检测也是一个逐步发展的过程(表 2)。早在 1973 年, MANNING 等^[19]就通过 GC-MS 对切达奶酪中香气有关的挥发性物质进行分析,检测出了二甲基硫醚,这种方法操作简单,灵敏度高,但是由于其检出限太高,对硫化物的检测结果并不精确。之后, MANNING^[25]又通过 GC-FPD 对与切达

奶酪风味有关的硫化物进行了定量分析,检测出了硫化氢、甲硫醇、二甲基硫醚。这种方法操作简便、定量结果相对准确,然而由于当时实验条件的限制, FPD 检出限为 100 ppb, 烃类化合物会干扰硫的检测,其他的阈值较低但 OAV 值较大的挥发性硫化物却未能检出。目前, GC-PFPD 是最常用的检测奶酪中挥发性硫化物的方法。PFPD 是最新设计的火焰光度检测器,最适合于含硫和磷化合物的选择性检测。与 FPD 检测硫化物相比, PFPD 可获得更低的检出限,比几乎所有其他检测方法低得多^[26]。特别是采用固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)与 GC-PFPD 相结合,对含硫化物具有较高的灵敏度, BURBANK 等^[13]利用 SPME-GC-PFPD 对切达奶酪中的挥发性硫化物进行了检测,确定了切达奶酪中硫化化合物的最佳提取条件。并根据检测结果分析判定出硫化氢、甲硫醇和二甲基硫醚构成了总体硫谱的主体部分,而二甲基二硫醚和二甲基三硫醚的含量较低。FUCHSMANN 等^[21]为了建立 3 种不同加工方式的瑞士提尔西特奶酪气味特征,采用 SPME-GC-PFPD 对奶酪中挥发性组分进行检测和定量分析,共检出超过 12 种挥发性硫化物,但只有少数几种会影响奶酪的气味特征,包括甲硫醇、二甲基二硫醚、二甲基硫代甲烷、二甲基三硫代甲烷等物质。但是该方法容易受到烃类化合物的干扰,为了防止严重的淬灭影响和不准确的结果,需要经常更换色谱柱。另外,该检测器信号响应与硫化物类型有关。

上述方法只能鉴定奶酪中挥发性硫化物,但不能确定这些化合物是否具有气味活性。作为补充, GC-O 为从气味描述和活性两方面研究气味的模式提供了一个有价值的工具,且 GC-O 能方便地检测到微量但是对风味影响显著的物质。CURIONI 等^[6]采用 GC-O 法对不同类型奶酪的含硫化物进行了气味活性化合物鉴定,结果显示甲硫醇具有煮熟的土豆味,二甲基硫醚具有白菜味和硫磺味,二甲基二硫醚具有洋葱味。FUCHSMANN 等^[21]通过 GC-O 法对瑞士提尔西特奶酪的含硫化物进行了气味活性鉴定,结果显示甲硫醇具有旧袜子和卷心菜的味道,二甲基二硫醚具有青草味和辛辣刺鼻的味道。

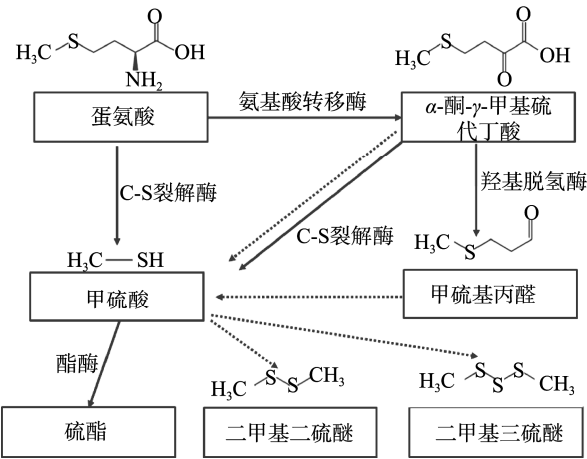
3 奶酪中挥发性硫化物的形成机制

目前的研究表明,奶酪中的挥发性硫化物主要来源于蛋氨酸的降解^[5,27-28]。在奶酪中已经假设了几种硫化物酶促反应途径(图 1)。最直接的途径是 C-S 裂解酶催化蛋氨酸同时脱氨和去甲基生成甲硫醇^[30-34]。第二种途径包括两步机制,由氨基酸转移酶启动,导致 α -酮- γ -甲基硫代丁酸的生成,它随后通过羟基脱氢酶生成甲硫基丙醛,之后通过化学分解生成甲硫醇。此外, α -酮- γ -甲基硫代丁酸还可以通过 C-S 裂解酶或化学分解转化为甲硫醇。生成的甲硫醇通过酯酶生成 S-甲基硫酯,甲硫醇也可以通过化学转化生成二甲基二硫醚和二甲基三硫醚。

表 2 硫化物不同检测方法的比较
Table 2 Comparison of different detection methods for sulfide

检测方法	优点	局限性
GC-MS	进样量少、灵敏度高、快速简便	检出限太高, 硫化物重现性差, 测量硫化物结果不精确
GC-FPD	操作简便、定量准确	检出限为 100 ppb、烃类化合物会干扰硫的检测
GC-PFPD	操作简便、检出限低、定量准确、极大地提高了选择性	容易受到烃类化合物的干扰、为了防止严重的淬灭影响和不准确的结果, 需要经常更换色谱柱、该检测器信号响应与硫化物类型有关
GC-O	方便地检测到微量物质和对风味影响显著的物质、结果准确	需要和质谱连接起来使用、对评定人员要求较高

注: 气相色谱-火焰光度检测器(gas chromatograph-flame photometric detector, GC-FPD); 气相色谱-脉冲火焰光度检测器(gas chromatography-pulsed flame photometric detector, GC-PFPD); 气相色谱-嗅觉测定法(gas chromatography-olfactometry, GC-O)。



注: 实线箭头表示酶促反应, 虚线箭头表示化学转化。

图 1 蛋氨酸转化为挥发性硫化物的途径^[29]

Fig.1 Pathway of methionine conversion to volatile sulfide^[29]

研究表明, 甲硫醇的生物合成途径因菌种和工艺条件而异^[35], 奶酪成熟过程中所涉及的酶和产生的甲硫醇数量也各不相同^[36]。GREEN 等^[37]提出在奶酪的低氧化还原电位下, 蛋氨酸的化学分解可以产生甲硫醇。WOLLE 等^[38]报道了在类似奶酪的 pH 和温度条件下, 蛋氨酸和氨基酸转移酶反应可产生甲硫醇及其氧化物。虽然尚未确定甲硫醇非酶促形成的确切途径, SEEFELDT 等^[39]提出奶酪微生物群及其酶在甲硫醇和其他来源的挥发性硫化物产生过程中发挥着更重要的作用。DIAS 等^[36]研究发现许多微生物, 如细菌、酵母和霉菌能够从蛋氨酸生产甲硫醇。MCSWEENEY 等^[40]发现在这些微生物中, 棒状细菌, 尤其是亚麻短杆菌, 被认为是奶酪中产生甲硫醇和其他硫化物的关键因素。WEIMER 等^[41]研究发现甲硫醇是其他挥发性硫化物前体物质, 这些挥发性硫化物为许多奶酪的风味做出了贡献, 这些化合物的形成与甲硫醇含量和奶酪的低氧化还原电位有关。氨基酸转移酶启动的硫化物合成途径已经在乳酸菌^[42]和其他几种奶酪催熟细菌^[43]中证实, 两种主要的氨基转移酶, 芳香氨基转移酶和支链氨基转移酶被证明对蛋氨酸具有底物活性^[44-45]。为了表明生成硫化物的菌株多样性, CUER 等^[46]首次证明了亚麻短杆菌菌株能产生 S-甲基硫酯, 此外,

LAMBERET 等^[47]研究了不同棒状球菌、微球菌和乳酸菌对挥发性 S-甲基硫酯合成的适应性。结果表明, 所有菌株均至少合成了 S-甲基硫酯, 其中该硫酯是明串珠菌唯一合成的硫酯, 而微球菌和亚麻短杆菌则表现出更多样化的酶促活性。因此, 影响甲硫醇生物合成途径的因素包括了奶酪中的氧化还原电位、pH、温度、微生物、酶。在低氧化还原点位下可产生更多的硫化物, 在合适的 pH 和温度下也可导致硫化物的生成, 在微生物中, 尤其是亚麻短杆菌和乳酸菌对硫化物的生成起到了关键性的作用。此外, 在特定的氨基酸转移酶的作用下可提高硫化物的产生效率。这些方法都为奶酪在实际生产过程中提高硫化物的含量提供了参考意义和价值。

此外, FOX 等^[48]研究发现甲硫基丙醛还可以通过 Strecker 降解(图 2)合成, 该降解涉及蛋氨酸和 α -二酮之间的反应, 合成比蛋氨酸少一个碳原子的甲硫基丙醛。Strecker 降解与 Maillard 反应关系甚为密切, 因为该反应中包括 Amadori 重排产物裂解产生的 α -二羰基和其他共轭二羰基化合物与氨基酸产生的氧化降解。因此, 奶酪中硫化物的产生过程中是多种反应同时进行且相互之间联系紧密。

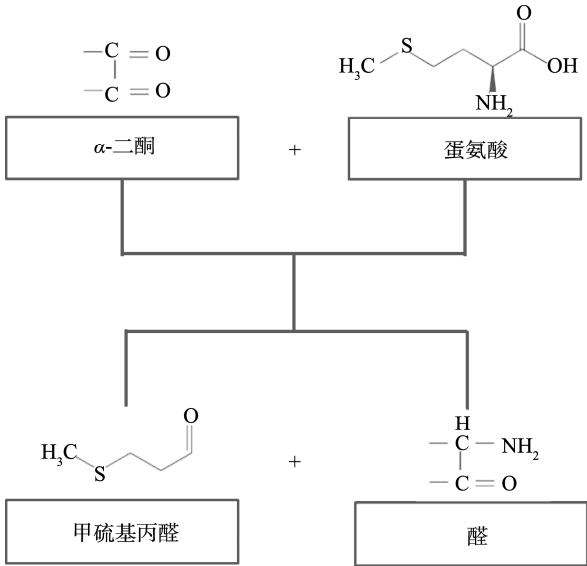


图 2 Strecker 降解反应合成甲硫基丙醛的途径^[28]

Fig.2 Strecker degradation reaction leading to methional

4 奶酪中挥发性硫化物的合成调控进展

鉴于奶酪中挥发性硫化物的重要性, 研究者们也提出了一些调控硫化物生物合成的策略, 主要包括以下几种: ①菌种筛选。研究发现, 能产生挥发性硫化物微生物主要包括细菌、酵母菌和霉菌, 它们具有丰富的酶活性, 因此在奶酪中生产硫化物方面具有巨大的潜力。BONNARME 等^[49]比较了 5 种真核微生物(白地霉、脂化耶罗氏酵母菌、乳酸克鲁维酵母菌、汉斯德巴氏酵母菌、酿酒酵母菌)和 5 种细菌(亚麻短杆菌、谷氨酸棒杆菌、节杆菌、微球菌、金黄色葡萄球菌)生产挥发性硫化化合物的能力, 发现白地霉是 5 种酵母菌中唯一能产生 S-甲基硫酯的酵母菌, 亚麻短杆菌是 5 种细菌中产生挥发性硫化化合物的数量和种类最多的细菌。之后, SREEKUMAR 等^[50]比较了几种商业和非商业乳酸菌菌株将半胱氨酸和蛋氨酸降解为挥发性硫化物的能力, 发现一些乳酸菌菌株包括了嗜酸乳杆菌、植物乳杆菌、鼠李糖乳杆菌、罗伊氏乳杆菌能够有效产生重要的香气化合物。在另一项研究中, HANNIFFY 等^[29]对从生山羊奶酪中分离的乳酸菌菌株进行了筛选, 以寻找对蛋氨酸形成挥发性硫化物至关重要的酶。结果表明, 和明串珠菌与鼠李糖乳杆菌相比, 乳酸乳球菌对含硫化化合物显示出更高的 C-S 裂解酶特异性, 转氨酶活性也高于明串珠菌。②微生物搭配组合。尽管个别微生物能起到使奶酪产生挥发性硫化物的作用, 但是效果并不理想, 因此选用微生物的搭配组合使用, 使得奶酪能产生更多的挥发性硫化物。在这方面, MOLIMARD 等^[51]研究发现卡门培尔青霉和白花青霉特定菌株的混合培养物生产的卡门培尔奶酪比单独使用卡门培尔青霉的纯培养物获得更典型的气味。ARFI 等^[52]在以奶酪为基础的培养基中, 研究了酵母、亚麻短杆菌和乳酸菌的各种共培养的产芳香潜力, 当乳酸菌单独培养时, 仅检测到少量的挥发性硫化物产生; 酵母菌-亚麻短杆菌联合产生挥发性硫化物的能力则显著提高。ARFI 等^[53]在研究奶酪成熟过程中凝乳中和酵母对亚麻短杆菌芳香潜能的重要性时进一步证实了这一结果: 当酵母菌和乳酸菌与亚麻短杆菌结合时, 挥发性硫化物的产生得到了极大的提高。③基因工程技术。尽管目前, 基因工程技术在奶酪的应用还需要进行全面的评估, 但是该技术可以为后续的菌种改造提供思路。在调控硫化物生物合成的研究中, 由于 L-蛋氨酸- γ -裂解酶(methionine- γ -lyase, MGL)具有催化 L-蛋氨酸分解成甲硫醇的作用, 于是 HANNIFFY 等^[54]提出了从亚麻短杆菌、乳酸乳球菌中异源生产 MGL 的方法以提高乳酸菌生产甲硫醇和其他相关挥发性硫化物的能力。该方法是将来自亚麻短杆菌的编码蛋氨酸裂解酶的合成基因克隆到乳酸乳球菌表达质粒中, 该质粒在乳酸乳球菌肽诱导型启动子 PnisA 的控制下在乳酸乳球菌中表达并作为重组蛋白纯化后, L-蛋氨酸- γ -裂解酶被证明

可以降解 L-蛋氨酸及其他含硫化化合物。ALTING 等^[30]和 BRUINENBERG 等^[55]研究发现, 与 C-S 裂解酶相比, 重组乳酸乳球菌 MGL 可产生更多的挥发性硫化物, 因为重组乳酸乳球菌中胱硫醚 β 和 γ 裂解酶对蛋氨酸的转化效率比 C-S 裂解酶高约 100 倍。

5 结束语

随着精密仪器与检测技术的不断发展, 研究手段与方法的不断成熟, 对奶酪中挥发性硫化物的相关研究也逐渐深入。然而目前还存在一些问题。首先, 鉴于不同浓度硫化物对风味的影响差异, 需要针对国人的口味特点, 认知硫化物的香气贡献, 测定其在奶酪中的实际阈值, 同时对香气协同进行研究, 实现对奶酪中挥发性硫化物的精准调控, 将其控制在合适的浓度范围内。其次, 要对奶酪中挥发性硫化物的形成机制和调控进行更深入的探索。功能基因组学、蛋白质组学和代谢组学作为挥发性硫化物代谢分析的有力工具, 在不同微生物关联的风味形成途径和机制研究中不断拓展和应用。近年来, 微生物基因组测序迅速增加, 全序列的大量公开为研究微生物风味形成潜能提供了新的契机。最后, 基于上述研究对奶酪进行风味改良和风味提升, 生产符合国人口味的奶酪产品。未来, 在预测微生物的风味形成能力, 设计菌株的高通量筛选方法等还需要更深入的研究, 这将有助于全面认知奶酪中硫化物风味及其形成和调控机制, 为开发更适国人口味奶酪提供理论参考, 促进国内奶酪市场的转型和升级。

参考文献

- [1] 陈臣, 刘政, 于海燕, 等. 奶酪中内酯类物质风味贡献及其生物合成调控进展[J]. 现代食品科技, 2020, 36(11): 305–312.
CHEN C, LIU Z, YU HY, *et al.* Flavor contribution of lactones in cheese and its biosynthetic regulation: A review [J]. Mod Food Sci Technol, 2020, 36(11): 305–312
- [2] 吕驰. 中国奶酪市场分析研究[J]. 中国乳业, 2021, (5): 2–5.
LV C. Chinese cheese market analysis and research [J]. China Dairy, 2021, (5): 2–5.
- [3] 武爱群. 奶酪的营养价值及国内消费市场培育研究[J]. 食品安全导刊, 2018, 212(21): 166–167.
WU AIQ. Research on the nutritional value of cheese and the cultivation of domestic consumer market [J]. China Food Saf Magaz, 2018, 212(21): 166–167.
- [4] 杨云生. 如何实现奶酪品类国产快消化[J]. 中国乳业, 2018, 202(10): 21–25.
YANG YS. How to realize the fast digestion of domestic cheese [J]. China Dairy, 2018, 202(10): 21–25.
- [5] YVON M, RIJNEN L. Cheese flavour formation by amino acid catabolism [J]. Int Dairy J, 2001, 11(4–7): 185–201.
- [6] CURIONI P, BOSSET JO. Keyodorants in various cheese types as

- determined by gas chromatography-olfactometry [J]. *Int Dairy J*, 2002, 12(12): 959–984.
- [7] MANNING DJ, CHAPMAN HR, HOSKING ZD. The production of sulphur compounds in Cheddar cheese and their significance in flavour development [J]. *J Dairy Res*, 1976, 43(2): 313–320.
- [8] YU P, YANG Y, SUN J, *et al.* Identification of volatile sulfur-containing compounds and the precursor of dimethyl sulfide in cold-pressed rapeseed oil by GC-SCD and UPLC-MS/MS [J]. *Food Chem*, 2022, 367: 130741.
- [9] LANDAUD S, HELINCK S, BONNARME P. Formation of volatile sulfur compounds and metabolism of methionine and other sulfur compounds in fermented food [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2008, 77(6): 1191–1205.
- [10] WEIMER B, SEEFELDT K, DIAS B. Sulfur metabolism in bacteria associated with cheese [J]. *Anton Leeuw Int J Gen Mol Microbiol*, 1999, 76(1): 247–261.
- [11] PARLIMENT TH, KOLOR MG, RIZZO DJ. Volatile components of Limburger cheese [J]. *J Agric Food Chem*, 1982, 30(6): 1006–1008.
- [12] DIMOS A, URBACHA GE, MILLER AJ. Changes in flavour and volatiles of full-fat and reduced fat cheddar cheeses during maturation [J]. *Int Dairy J*, 1996, 6(10): 981–995.
- [13] BURBANK HM, QIAN MC. Volatile sulfur compounds in Cheddar cheese determined by headspace solid-phase microextraction and gas chromatograph-pulsed flame photometric detection [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1066(1–2): 149–157.
- [14] LOZANO MLDC, TCHE R, BONNARME P, *et al.* Evaluation of a quantitative screening method for hydrogen sulfide production by cheese-ripening microorganisms: The first step towards *L*-cysteine catabolism [J]. *J Microbiol Meth*, 2007, 69(1): 70–77.
- [15] KUBCKOVA J, GROSCH W. Quantification of potent odorants in camembert cheese and calculation of their odour activity values [J]. *Int Dairy J*, 1998, 8(1): 17–23.
- [16] FRANK DC, OWEN CM, PATTERSON J. Solid phase microextraction (SPME) combined with gas-chromatography and olfactometry-mass spectrometry for characterization of cheese aroma compounds [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2004, 37(2): 139–154.
- [17] MARTIN N, NEELZ V, SPINNLER HE. Suprathreshold intensity and odour quality of sulphides and thioesters [J]. *Food Qual Prefer*, 2004, 15(3): 247–257.
- [18] PASCAL B, FELIX A, EMILIE C, *et al.* Methylthioacetaldehyde, a possible intermediate metabolite for the production of volatile sulphur compounds from *L*-methionine by *Lactococcus lactis* [J]. *FEMS Microbiol Lett*, 2004, 236(1): 85–90.
- [19] MANNING DJ, ROBINSON HM. The analysis of volatile substances associated with Cheddar-cheese aroma [J]. *J Dairy Res*, 1973, 40(1): 63–75.
- [20] QIAN M, REINECCIUS G. Identification of aroma compounds in Parmigiano-Reggiano cheese by gas chromatography/olfactometry [J]. *J Dairy Sci*, 2002, 85(6): 1362–1369.
- [21] FUCHSMANN P, STERN MT, BRUGGER YA, *et al.* Olfactometry profiles and quantitation of volatile sulfur compounds of swiss tilsit cheeses [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(34): 7511–7521.
- [22] MOLIMARD P, SPINNLER HE. Review: Compounds involved in the flavor of surface mold-ripened cheeses: Origins and properties [J]. *J Dairy Sci*, 1996, 79(2): 169–184.
- [23] RYCHLIK M, BOSSET JO. Flavour and off-flavour compounds of Swiss Gruyère cheese. Identification of key odorants by quantitative instrumental and sensory studies [J]. *Int Dairy J*, 2001, 11(11–12): 903–910.
- [24] BARBIERI G, BOLZONI L, CARERI M, *et al.* Study of the volatile fraction of Parmesan cheese [J]. *J Agric Food Chem*, 1994, 42(5): 1170–1176.
- [25] MANNING DJ. Sulphur compounds in relation to Cheddar cheese flavor [J]. *J Dairy Res*, 1974, 41(1): 81–87.
- [26] AMIRAV A, JING H. Pulsed flame photometer detector for gas chromatography [J]. *Anal Chem*, 1995, 67(18): 3305–3318.
- [27] 陈臣, 周文雅, 袁佳杰, 等. 3-甲基丁醛对奶酪坚果风味的贡献及其生物合成研究进展 [J]. *食品科学*, 2020, 41(7): 228–233
- CHEN C, ZHOU WY, YUAN JJ, *et al.* Recent progress in biosynthesis of 3-methylbutanal and its contribution to nutty flavor in cheese [J]. *Food Sci*, 2020, 41(7): 228–233.
- [28] MARTINEZ-CUESTA MDC, PELAEZ C, REQUENA T. Methionine metabolism: Major pathways and enzymes involved and strategies for control and diversification of volatile sulfur compounds in cheese [J]. *Crit Rev Food Sci*, 2013, 53(4): 366–385.
- [29] HANNIFFY SB, PELÁEZ C, MARTÍNEZ-BARTOLOMÉ M, *et al.* Key enzymes involved in methionine catabolism by cheese lactic acid bacteria [J]. *Int J Food Microbiol*, 2009, 135(3): 223–230.
- [30] ALTING AC, ENGELS WJM, SCHALKWIJK SV, *et al.* Purification and characterization of cystathionine (beta)-lyase from *Lactococcus lactis* subsp. cremoris B78 and its possible role in flavor development in cheese [J]. *Appl Environ Microb*, 1995, 61(11): 4037–4042.
- [31] BRUINENBERG PG, ROO GD, LIMSOWTIN G. Purification and characterization of cystathionine (gamma)-lyase from *Lactococcus lactis* subsp. cremoris SK11: Possible role in flavor compound formation during cheese maturation [J]. *Appl Environ Microb*, 1997, 63(2): 561–566.
- [32] SMACCHI E, GOBBETTI M. Purification and characterization of cystathionine γ -lyase from *Lactobacillus fermentum* DT41 [J]. *FEMS Microbiol Lett*, 1998, 166(2): 197–202.
- [33] NADA D, LIMSOWTIN GKY, HILLIER AJ, *et al.* Identification and characterization of a cystathionine beta/gamma-lyase from *Lactococcus lactis* ssp. cremoris MG1363 [J]. *FEMS Microbiol Lett*, 2000, 182(2): 249–254.
- [34] FERNÁNDEZ M, DOESBURG W, RUTTEN GA, *et al.* Molecular and functional analyses of the *metC* gene of *Lactococcus lactis*, encoding cystathionine β -lyase [J]. *Appl Environ Microb*, 2000, 66(1): 42–48.
- [35] BUSTOS I, MARTÍNEZ-BARTOLOMÉ MA, ACHEMCHER F, *et al.* Volatile sulphur compounds-forming abilities of lactic acid bacteria: C-S lyase activities [J]. *Int J Food Microbiol*, 2011, 148(2): 121–127.
- [36] DIAS B, WEIMER B. Conversion of methionine to thiols by *Lactococci*, *Lactobacilli*, and *brevibacteria* [J]. *Appl Environ Microb*, 1998, 64(9): 3320–3326.

- [37] GREEN ML, MANNING DJ. Development of texture and flavour in cheese and other fermented products [J]. J Dairy Res, 1982, 49(4): 737.
- [38] WOLLE DD, BANAVARA DS, RANKIN SA. Short communication: Empirical and mechanistic evidence for the role of pyridoxal-5'-phosphate in the generation of methanethiol from methionine [J]. J Dairy Sci 2006, 89(12): 4545–4550.
- [39] SEEFELDT KE, WEIMER BC. Diversity of sulfur compound production in lactic acid bacteria-Science direct [J]. J Dairy Sci, 2000, 83(12): 2740–2746.
- [40] MCSWEENEY P, SOUSA M. Biochemical pathways for the production of flavour compounds in cheeses during ripening: A review [J]. Dairy Sci Technol, 2000, 80(3): 293–324.
- [41] WEIMER B, SEEFELDT K, DIAS B. Sulfur metabolism in bacteria associated with cheese [J]. Anton Leeuw Int J Gen Mol Microbiol, 1999, 76(1): 247–261.
- [42] SONG G, MOOBERRY ES, STEELE JL. Use of ^{13}C nuclear magnetic resonance and gas chromatography to examine methionine catabolism by *Lactococci* [J]. Appl Environ Microb, 1998, 64(12): 4670–4675.
- [43] BONNARME P, PSONI L, SPINNLER HE. Diversity of *L*-methionine catabolism pathways in cheese-ripening bacteria [J]. Appl Environ Microb, 2000, 66(12): 5514–5517.
- [44] RIJNEN L, BONNEAU S, YVON M. Genetic characterization of the major lactococcal aromatic aminotransferase and its involvement in conversion of amino acids to aroma compounds [J]. Appl Environ Microb, 1999, 65(11): 4873–4880.
- [45] MIREILLE Y, EMILIE C, ALEXANDER B, *et al.* Characterization and role of the branched-chain aminotransferase (BcaT) isolated from *Lactococcus lactis* subsp. cremoris NCDO 763 [J]. Appl Environ Microb, 2000, 66(2): 571–577.
- [46] CUER A, DAUPHIN G, KERGOMARD A, *et al.* Production of S-methylthioacetate by *Brevibacterium linens* [J]. Appl Environ Microb, 1979, 38(2): 332–334.
- [47] LAMBERET G, UBERGER BA, BERGÈRE J. Aptitude of cheese bacteria for volatile S-methyl thioester synthesis. II. Comparison of coryneform bacteria, Micrococcaceae and some *Lactic acid* bacteria starters [J]. Appl Microbiol Biot, 1997, 48(3): 393–397.
- [48] FOX PF, WALLACE JM. Formation of flavor compounds in cheese [J]. Adv Appl Microbiol, 1997, 45(8): 17–85.
- [49] BONNARME P, LAPADATESCU C, YVON M, *et al.* *L*-methionine degradation potentialities of cheese-ripening microorganisms [J]. J Dairy Res, 2001, 68(4): 663–674.
- [50] SREEKUMAR R, AL-ATTABI Z, DEETH HC, *et al.* Volatile sulfur compounds produced by probiotic bacteria in the presence of cysteine or methionine [J]. Lett Appl Microbiol, 2010, 48(6): 777–782.
- [51] MOLIMARD P, LESSCHAEVE I, ISSANCHOU S, *et al.* Effect of the association of surface flora on the sensory properties of mold ripened cheese [J]. Dairy Sci Technol, 1997, 77(1): 181–187.
- [52] ARFI K, LECLERCQ-PERLAT MN, BAUCHER A, *et al.* Contribution of several cheese-ripening microbial associations to aroma compound production [J]. Dairy Sci Technol, 2004, 84(5): 435–447.
- [53] ARFI K, LECLERCQ-PERLAT MN, SPINNLER HE, *et al.* Importance of curd-neutralising yeasts on the aromatic potential of *Brevibacterium linens* during cheese ripening [J]. Int Dairy J, 2005, 15(6–9): 883–891.
- [54] HANNIFFY SB, PHILO M, PELAEZ C, *et al.* Heterologous production of methionine- γ -lyase from *Brevibacterium linens* in *Lactococcus lactis* and formation of volatile sulfur compounds [J]. Appl Environ Microb, 2009, 75(8): 2326–2332.
- [55] BRUINENBERG PG, DEROO G, LIMSOWTIN KY. Purification and characterization of cystathionine γ -lyase from *Lactococcus lactis* subsp. cremoris SK11: Possible role in flavor compound formation during cheese maturation [J]. Appl Environ Microb, 1997, 63(2): 561–566.

(责任编辑: 郑 丽 张晓寒)

作者简介



陈 臣, 博士, 教授, 主要研究方向为食品生物技术、食品风味化学。
E-mail: chenchen@sit.edu.cn



田怀香, 博士, 教授, 主要研究方向为食品风味化学。
E-mail: tianhx@sit.edu.cn