

# 大蒜和洋葱的风味化学

江苏农学院 王杰

大蒜和洋葱属于百合科。它们的植物学名称是 *Allium Sativum* 和 *Allium cepa* (*allium* 源自凯尔特语 *all*, 意思是刺激性的)。化学家们通过一个多世纪的研究后发现, 切洋葱或大蒜时所释放的低分子量分子中带有硫原子, 这些硫原子的结合形式在自然界中是很罕见的, 它们具有高度的活性: 自发地转变成其它的有机硫化物, 这些化合物又会发生进一步的转化, 构成了大蒜和洋葱所特有的香辣风味, 此外, 这些分子还具有很广泛的生物效应。洋葱的催泪特性只是其中一例。大蒜和洋葱的某些提取物具有杀苗能力, 其它一些提取物有抗血栓性, 在医学上有效用。本文拟就从化学的角度来探讨大蒜和洋葱的风味。

大蒜和洋葱在切开或挤压时能产生刺鼻气味, 生食有麻辣感觉, 熟食则完全不同, 洋葱的气味具有催泪性, 这已为大家所熟悉, 那么, 大蒜和洋葱是如何产生上述效果的呢? 答案必须在大蒜和洋葱所含物质的分子水平上去探索。最早对大蒜的化学研究始于1844年, 德国化学家 Theodor Wertheim<sup>[1]</sup> 利用水蒸汽蒸馏把大蒜置于沸水中, 从容器中上升的蒸汽中包含了少量的大蒜油。把大蒜油蒸馏后得到一些气味强烈的挥发性物质。Wertheim 将油里的碳氢基团称为烯丙基 (allyl, 源自凯尔特文 *Allium*), 将挥发物称为烯丙基硫 (schwefelallyl, 等于英文 allylsulfur)。含有烯丙基的很多种化合物都具有一种刺激性的气味

1892年, 另一位德国化学家 F. W. Semmler<sup>[2]</sup> 将大蒜瓣进行水蒸汽蒸馏, 每公斤大蒜得到 1~2 克气味强烈的油。从这种油中又得到了二烯丙基二硫 ( $C_6H_{10}S_2$ , 更确切一点是  $CH_2=CHCH_2SSCH_2CH=CH_2$ ), 同时还有少量的二

烯丙基三硫和二烯丙基四硫 (图1)。将 5000 公斤洋葱进行水蒸汽蒸馏得到了一种极不相同的油, 它含有丙醛以及包括二丙基二硫在内的大量硫化物 (图2)。

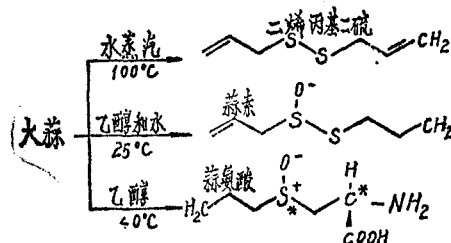


图 1

从大蒜中提取含硫化合物取决于提取的条件。最剧烈的方法是水蒸汽蒸馏, 通过该法可得到二烯丙基硫 (上)。较温和的方法是在室温下使用乙醇溶剂, 这种方法得到二硫基二烯的氧化物, 即蒜素 (中)。它是引起大蒜气味的原因。更为温和的方法是在 0° 以下使用纯乙醇。得到的是蒜氨酸, 其分子中的硫原子和碳原子呈旋光异构现象, 有四种可能的结构, 但在大蒜中只发现上述一种 (下)。

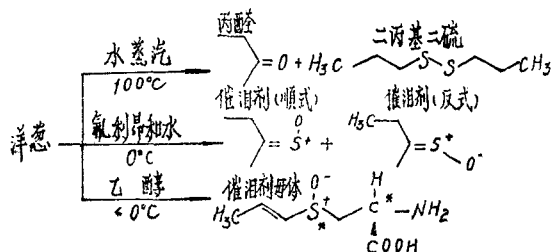


图 2

从洋葱中提取的含硫化合物也取决于提取条件。水蒸汽蒸馏得到的是丙醛和二丙基硫 (上)。氟利昂溶剂 (在 0°C 与水混合) 提取的产物是催泪剂 (中), 主要以顺式存在。在纯乙醇在 0° 以下提取的物质是催泪剂母体 (下), 它是蒜氨酸的异构体, 能将洋葱里的催泪剂母体转化为催泪剂。

对于大蒜和洋葱的下一个关键性化学发现是 1944 年由纽约州兰赛利 (Rensselaer) 的斯特林—温斯罗普化工公司 (Sterling—Winthrop Chemical Company) 的 Chester J. Cavallito 及其同事们作出的<sup>[3]</sup>。他们证明, 比水蒸汽蒸馏

温和的方法能产生极为不同的物质。在室温下, Cavallito用乙醇处理4公斤大蒜, 结果得到了6克分子式为 $C_6H_{10}S_2O$ 的油, 它是二烯丙基二硫的氧化物, 其确切结构式为 $CH_2=CHCH_2S(O)SCH_2CH=CH_2$ , 化学名称是2-丙烯基硫代亚磺酸烯丙酯(allyl 2-propenethio-sulfinate)(图1中)。Cavallito将它称做蒜素, 它是一种化学上不稳定的无色液体, 是大蒜气味的的原因所在, 其程度比二烯丙基二硫更强烈。

虽然蒜素是大蒜气味的的原因, 一个大蒜头只有在切开或挤压时才有气味, 否则几乎没有气味。1948年, 巴塞爾的山道士公司的Arthur Stoll和Ewald Seebeck指出了这种现象的原因<sup>[4]</sup>。只有在一种酶将没有气味的蒜素母体分子转化或蒜素时, 蒜素才会在大蒜里形成。Stoll和Seebeck鉴定这种母体分子为 $CH_2=CHCH_2S(O)CH_2CH(NH_2)COOH$ , 即 $\gamma$ -S-烯丙基-L-半胱氨酸亚砷。显然, 切开或挤压大蒜头使得蒜苷酶(allinase)能够与蒜素的母体相接触。

Stoll和Seebeck命名这种母体为蒜氨酸(alliin)(图1下), 通常一个大蒜头中约含0.24%重量的蒜氨酸。在半胱氨酸的硫原子上接上一个烯丙基和一个氧原子就能形成蒜氨酸。也可以从大蒜提取, 但提取的化学条件必须很温和。随后的结晶操作能形成极细的无色无味针状晶体。

在蒜苷酶作用下, 蒜氨酸分解成2-丙烯基次磺酸(图3), 反过来, 2-丙烯基次磺酸发生二聚, 即与第二个2-丙烯基次磺酸分子结合, 产生蒜素。

在研究大蒜的化学特性的过程中, 洋葱的化学特性也开始明朗了。1961年, 芬兰生物化学家Artturi Virtanen(因他在畜牧方面的研究而获得1945年诺贝尔化学奖)证明<sup>[5]</sup>: 洋葱含有蒜氨酸的位置异构体, 反式-(+)-S(-1-丙烯基-L-半胱氨酸亚砷(图2下), 它是催泪剂母体(LP), 洋葱的蒜酶将它转化成催泪剂(LF)。催泪剂的结构是由康奈尔大学的一

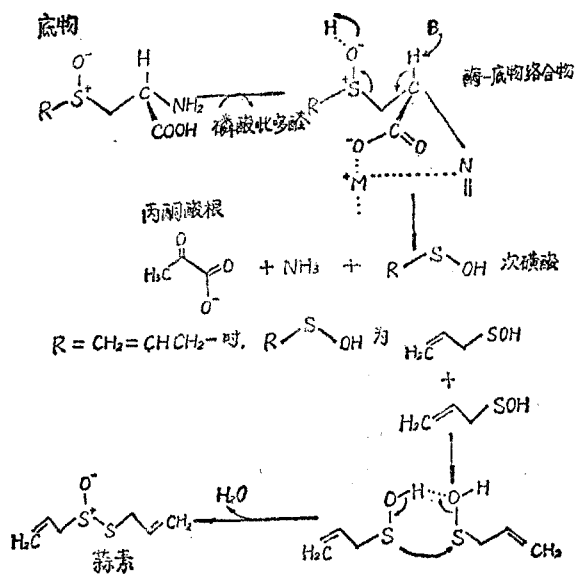


图3

蒜苷酶能催化大蒜和洋葱中的几种含硫化合物的转化。最显著的是它对大蒜中蒜氨酸的作用。在洋葱中, 它对催泪剂母体起作用。一个辅助剂磷酸吡哆醛作用在底物上后, 与酶形成了一个络合物。在连接键上包含底物和一个金属离子(M)的静电相互作用。然后酶上面的一个碱性基团(B)从底物上脱去一个质子, 即氢离子, 由此引发了底物的崩溃, 释放出一个次磺酸 $RSO_2H$ 以及氨和丙酮酸根。

研究生W. F. Wilkens提出的<sup>[6]</sup>,  $C_2H_5CH=SO$ , 其对应名称是丙基硫醛S-氧化物(propa-nethial s-oxide)(图2中)。十年后的1971年, 新泽西州尤宁滩的国际调味和香料公司的M. H. Brodnitz和J. V. Pascale肯定了这一结构<sup>[7]</sup>。

近年来的研究表明, 蒜酶将含硫物质转化成次磺酸的过程需要有一个额外的参加物(即辅助剂)——磷酸吡哆醛(pyridoxal phosphate)(图3), 显然, 辅助剂与底物会相互作用, 从而使作用物转化成一种活化构型, 随后酶里面的一个碱性基团(即一个捕获质子基团)引发了次磺酸的释放。次磺酸是相当不稳定的, 它们会自发地投入进一步的反应(图4)。

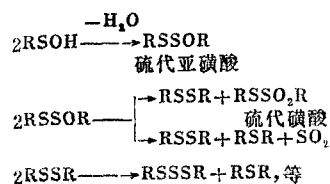


图4 次磺酸的进一步反应

蒜素的分解产物之一是硫化丙烯醛，这是一个高度活泼的深兰色化合物，会发生二聚生成两种含环化合物。在大蒜中已发现这两个化合物。这种二聚反应称为狄尔斯—阿德耳反应(Diels-Alder reaction)(图5)。

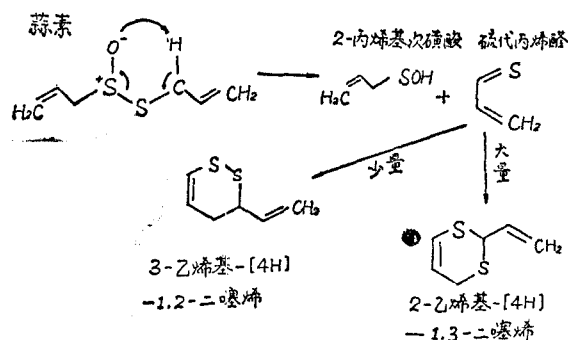


图5

蒜素分解，产生2-丙烯基次磺酸和硫化丙烯醛，两者都有很高的活性。两分子的2-丙烯基次磺酸发生自缩合，又产生一分子的蒜素(图3)。两分子的硫化丙烯醛通过Diels-Alder反应生成两种合环化合物。

对于洋葱来说，虽然催泪剂已被鉴定为丙基硫醚S-氧化的，但这种分子有两种异构体，实验证明，真正的催泪剂是顺式—丙基硫醚S-氧化物，易发生水解和聚合(图6)。

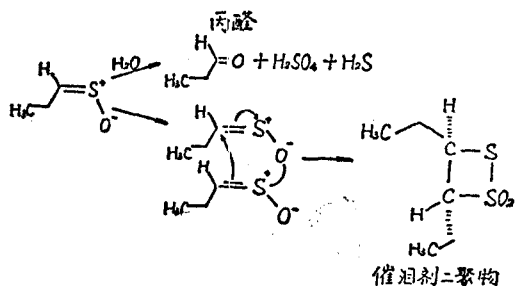


图6

物催泪(剂顺)式是高度活泼的，它能水解产生丙醛、硫酸和硫化氢，它也能聚合，产生一种罕见的四原子环。

催泪剂的化学性质能为在厨房里减小处理

洋葱时难忍刺激的方法提供有效线索。将洋葱冷冻就减少了催泪剂的挥发性。在流水下面削洋葱能将催泪剂洗掉，因为催泪剂能溶于水。

装罐、脱水、炒、煮均将导致大蒜和洋葱香辣风味的损失，这是由于酶或风味前体被破坏了的缘故<sup>[8]</sup>。然而贮藏190天却能增加风味<sup>[9]</sup>。

大蒜风味的主要来源是蒜素，洋葱的风味则主要来自蒜素的异构体，同许多其它食物一样，大蒜和洋葱的风味也是由许多化合物造成的，大蒜挥发物已鉴定的有二十多个，而洋葱中鉴定到的更多，大约有六十多个，这些挥发物的一定比例混合构成了大蒜和洋葱所特有的风味。

#### 参考文献

- (1) Wertheim, T., Ann., 51, 289, 1844 Mrak, E. M. Stewart, G. F., Advan. Food Res., 2, 272, 1949
- (2) Semmlre, F. W., Arch. Pharm 230, 434-448, 1892
- (3) Cavallito, C. J., Bailey, J. H., J. Am. Chem. Soc. 66, 1950-1954, 1944
- (4) Carallito, C. J., Bailey, J. H., Buck, J. S., J. Am. Chem. Soc. 67, 1032-1033, 1945
- (5) Stoll, A., Seebeck, E., Helv. Chim. Acta. 31, 819-210, 1948
- (6) Stoll, A., Seebeck, E., Helv. Chim. Acta. 31, 1432-1434, 1948
- (7) Virtanen, A. I., Spare, C. G., Suomen Kemistilehti B34, 72, 1961
- (8) Wilkens, W. F., Dissertation Abstr., 22, 3978, 1962
- (9) Brodnitz, M. H., Pascale, J. V., J. Agric. Food Chem. 19, 269-272, 1971
- (10) Freeman, G. G., Whenham, R. J., J. Sci. Food Agric., 25, 499-515, 1974
- (11) Freeman, G. G., Whenham, R. J., J. Sci. Food Agric., 27, 37-42, 1976

#### 资料信息

### 《1984年日本食品专利100例》

我编辑部尚存少量《1984年日本食品专利100例》，现半价出售，欲购者请将书款(10元/册、包括邮费)寄北京市食品研究所财务科(开户银行：北京东四南分理处，帐户：北京市食品研究所，帐号：8902—138)。汇款时务请写明购《专利100例》及收货详细地址。