

 现代化学专著系列·典藏版 12

含硫香料化学

孙宝国 著



科学出版社

现代化学专著系列·典藏版 12

含硫香料化学

孙宝国 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是一部关于含硫香料化学的专著,对 270 多种含硫香料化合物的发现、香味特征、制备方法、安全性、建议应用领域及建议用量等内容进行了论述,涉及大部分含硫香料的结构类型。

本书可供从事香料化学、食品化学、有机化学、应用化学、日用化学、烟草化学等研究工作的专业人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代化学专著系列:典藏版/江明,李静海,沈家骢,等编著. —北京:科学出版社, 2017.1

ISBN 978-7-03-051504-9

I. ①现… II. ①江… ②李… ③沈… III. ①化学 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 013428 号

责任编辑:周巧龙 吴伶俐 / 责任校对:钟 洋

责任印制:张 伟 / 封面设计:铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 1 月第 一 版 开本:720×1000 B5

2017 年 1 月第一次印刷 印张:12 1/2

字数:236 000

定价:7980.00 元(全 45 册)

(如有印装质量问题,我社负责调换)



前 言

含硫香料化学是香料化学的一个新兴的重要分支,最近 40 年得到快速发展,到 2005 年,有 FEMA 号的香料计 2253 种,其中含硫香料有 270 多种,占 12%。在应用领域,含硫香料是咸味食品香精必不可少的关键原料,在食品香料中占有十分重要的地位。

作者所在的北京工商大学(原北京轻工业学院)从 1981 年开始进行含硫香料的研究工作。作者本人从 1986 年起一直从事含硫香料和咸味食品香精的研究工作,在该研究领域中先后承担过 4 项国家科技攻关项目、2 项国家自然科学基金项目和 2 项省部级基金项目,先后获得国家技术发明二等奖 1 项、国家科学技术进步二等奖 2 项、发明专利 9 项,发表研究论文 180 余篇。本书在某种程度上是北京工商大学 25 年含硫香料研究工作的总结,书中的某些研究内容是首次公开出版的。在此,谨向 25 年来所有在北京工商大学从事过含硫香料研究的老师和同学们表示衷心的感谢!

在本书的写作期间,恰逢作者在北京航空航天大学挂职担任校长助理,北京航空航天大学浓厚的学术气氛与和谐的人文环境使作者能够在工作之余静心完成书稿,借此机会向北京航空航天大学的各位领导和同事们表示感谢!

北京工商大学梁梦兰教授审阅了全部书稿并提出了宝贵的修改意见,在此表示诚挚的谢意!

本书的出版得到了国家自然科学基金和北京市“新世纪百千万人才工程”的经费支持,谨此致谢!

由于作者学识和水平的限制,书中错误在所难免,敬请各位专家和读者批评指教。

孙宝国

目 录

前言

第一章 绪论	(1)
第一节 含硫香料的历史	(1)
第二节 含硫香料的特点	(2)
第三节 中国的含硫香料工业	(15)
参考文献	(17)
第二章 含硫化合物分子结构与香味的关系	(20)
第一节 肉香味含硫化合物分子结构与香味的关系	(20)
第二节 葱蒜香味含硫化合物分子结构与香味的关系	(35)
第三节 咖啡香味含硫化合物分子结构与香味的关系	(37)
参考文献	(38)
第三章 硫醇类香料	(41)
第一节 硫醇类香料的一般合成方法	(41)
第二节 3-呋喃硫醇类香料	(44)
第三节 糠硫醇和烯丙硫醇	(49)
第四节 不含其他官能团的单硫醇类香料	(50)
第五节 β -羟基硫醇类香料	(50)
第六节 β -烷氧基硫醇类香料	(54)
第七节 γ -羟基硫醇类香料	(55)
第八节 β -巯基硫醇类香料	(57)
第九节 γ -巯基硫醇类香料	(58)
第十节 α, β -二硫醇类香料	(60)
第十一节 α, ω -二硫醇类香料	(63)
第十二节 硫酚类香料	(64)
第十三节 含六元芳香杂环的硫醇类香料	(64)
参考文献	(65)
第四章 硫醚类香料	(71)
第一节 硫醚类香料的一般合成方法	(71)
第二节 简单对称硫醚类香料	(72)
第三节 简单不对称硫醚类香料	(73)

第四节	糠基硫醚类香料	(73)
第五节	3-呋喃硫醚类香料	(75)
第六节	2-烷硫基吡啶类香料	(77)
第七节	2-烷硫基嘧啶类香料	(78)
第八节	β -羟基硫醚类香料	(79)
第九节	β -烷氧基硫醚类香料	(82)
第十节	β -巯基硫醚类香料	(82)
第十一节	β -羰基硫醚类香料	(84)
第十二节	γ -羟基硫醚类香料	(86)
第十三节	γ -羰基硫醚类香料	(87)
第十四节	β, γ -二羰基硫醚类香料	(89)
第十五节	3-烷硫基酯类香料	(90)
第十六节	1,4-二噻烷类香料	(90)
第十七节	其他硫醚类香料	(93)
	参考文献	(94)
第五章	二硫醚类香料	(105)
第一节	二硫醚的一般合成方法	(105)
第二节	对称二硫醚类香料	(108)
第三节	不对称二硫醚类香料	(109)
第四节	环二硫醚类香料	(112)
	参考文献	(113)
第六章	多硫醚类香料	(118)
第一节	多硫醚的一般合成方法	(118)
第二节	三硫醚类香料	(120)
第三节	四硫醚类香料	(122)
	参考文献	(123)
第七章	一硫代缩羰基类香料	(125)
第一节	一硫代缩醛的一般合成方法	(125)
第二节	开链一硫代缩醛类香料	(129)
第三节	环状一硫代缩醛类香料	(131)
第四节	环状一硫代缩酮类香料	(132)
	参考文献	(133)
第八章	二硫代缩羰基类香料	(138)
第一节	二硫代缩羰基化合物的一般合成方法	(138)
第二节	二硫代缩醛类香料	(140)

第三节	1,3-二硫杂环戊烷类香料	(142)
第四节	其他二硫代缩酮类香料	(146)
	参考文献	(147)
第九章	硫代羧酸酯类香料	(154)
第一节	硫代羧酸酯类香料的一般合成方法	(154)
第二节	硫代羧酸酯类香料	(156)
	参考文献	(159)
第十章	噻吩类香料	(161)
第一节	噻吩类化合物的一般合成方法	(161)
第二节	噻吩类香料	(164)
	参考文献	(169)
第十一章	噻唑类香料	(172)
第一节	噻唑类化合物的一般合成方法	(173)
第二节	烷基噻唑类香料	(176)
第三节	烷氧基噻唑类香料	(178)
第四节	酰基噻唑类香料	(179)
第五节	二氢噻唑类香料	(181)
第六节	其他噻唑类香料	(182)
	参考文献	(184)
第十二章	其他含硫香料	(187)
第一节	α, α -二硫醇类香料	(187)
第二节	其他结构的含硫香料	(187)
	参考文献	(192)

第一章 绪 论

第一节 含硫香料的历史

人类使用香料的历史已有 5000 多年,最初都是直接使用天然香料原料,而后是使用从天然香料中提取的精油、酊剂、浸膏、油树脂以及含有天然芳香成分的香脂等制品。合成香料的使用只有 160 多年的历史,1843 年 Cahours 合成了水杨酸甲酯,用以配制食用香精。此后,合成香料得到快速发展;1853 年,Cannizarro 用苯甲醛与碱反应合成了苯甲醇;1856 年,Perkin 用苯甲醛与乙酸酐反应合成了肉桂酸;1858 年,Berthelot 用蒎烷氧化得到合成樟脑;1868 年,Perkin 合成了香豆素;1875 年,Tieman 与 Reimer 合成了香兰素^[1],这些合成香料至今还在大量使用。

人类从开始食用野葱、野韭菜及煮熟了的肉类食品时就已经在享受含硫化合物提供的香味,但人类在漫长的历史长河中并没有认识到食品中含硫化化合物的客观存在和作用。人类真正认识到含硫化合物对食品风味的重要性是最近 50 年的事。除了科技发展水平的限制之外,其中的重要原因之一是含硫化合物在食品中的含量非常低,即便是在含硫化合物对香味起主导作用的食物中,其在食物中的含量也是常规化学分析方法难以检测到的。

含硫化合物对一些食物的风味具有核心影响力,这些食物包括肉类、发酵豆制品、咖啡、芝麻油、洋葱、大蒜、大葱、细香葱、韭菜、萝卜、甘蓝等。

20 世纪 60 年代以后,随着气相色谱(GC)、液相色谱(LC)、气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)和液相色谱-质谱联用仪(LC-MS)等分析仪器在食品香成分分析方面的应用,人们从食品的香成分中发现了越来越多的含硫化合物。例如,1960 年从煮牛肉中发现的挥发性成分有 6 种,其中只有一种含硫化合物二甲基硫醚;1966 年从牛肉香成分中发现了硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、丙硫醇、丁硫醇、二甲基硫醚、二甲基二硫醚等含硫化合物;1973 年在煮牛肉挥发性成分中发现了甲基丙基硫醚、甲基烯丙基硫醚、二烯丙基硫醚、二甲基二硫醚等含硫化合物;到 1975 年,从牛肉中发现的挥发性成分已有 139 种,其中含硫化合物有 53 种^[2]。迄今为止,从牛肉中发现的挥发性成分有 1000 多种,其中含硫化合物有几百种。含硫化合物在食品中的含量非常低,一般在百万分之一甚至更低。进一步的研究发现,含硫化合物在浓度很低时的香味效果与高浓度时发生了非常大的变化,产生了令人愉快的食品的香味,它们对食品的特征香味有很大的影响。从此,含硫化合物作为一类新的合成香料开始被人们认识、接受,并受到重视。

含硫香料作为一类新的合成香料其历史是各类合成香料中最短的,只有 40 多年。但人类合成含硫化合物的时间并不比其他香料化合物晚。早在 1840 年就合成了甲硫醚、1844 年合成了烯丙基硫醚^[3],绝大部分含硫香料在允许用作香料之前的许多年,其合成方法已经成熟,这也是含硫香料的一个特点。

含硫化合物纯品一般都具有强烈的令人不愉快的气味,很难把它们与香料联系起来。一些低分子硫化物如二甲基硫醚等常常被用作煤气赋臭剂来对煤气泄漏情况进行报警。低浓度的二甲基硫醚蒸气一般会引起恶心,食欲减退;高浓度的二甲基硫醚蒸气会对中枢神经系统有麻痹作用^[4]。因此,二甲基硫醚一般被列为有毒物质。但微量的二甲基硫醚是允许使用的食品香料。FEMA(Flavor and Extract Manufacturers Association of the United States,美国食品香料与萃取物制造者协会)号 2746,天然存在于橙汁、西红柿、干酪、日本米酒、红醋栗、洋葱、卷心菜等食物中。二甲基硫醚在 0.5% 浓度时具有奶油、扇贝、浆果、蔬菜样香味,在 1mg/kg 时具有西红柿、玉米、芦笋、奶制品香味和淡淡的薄荷尾香,可用于草莓、悬钩子、西红柿、炼乳、玉米、奶油、鱼、贝类、可可、鸡蛋等食品香精^[5]。在饮料、冰淇淋、糖果、焙烤食品、果冻、布丁、果汁等食品中的用量为 0.13~1.4mg/kg^[6]。其他与二甲基硫醚情况类似的硫化物还有硫化氢(FEMA 号 3779)、甲硫醇(FEMA 号 2716)等。

1965 年,FEMA 公布的 GRAS(generally recognized as safe,一般认为安全)物质共 1124 种,其中含硫香料有 12 种,标志着含硫香料正式得到认可。这 12 种含硫香料是:甲硫醇、烯丙基硫醇、糠硫醇、2-巯基噻吩、苜硫醇、甲硫醚、烯丙基硫醚、烯丙基二硫醚、丁硫醚、3-甲硫基丙醛、3-甲硫基丙酸甲酯和异硫氰酸烯丙酯^[6]。含硫香料在 1124 种有 FEMA 号的 GRAS 物质中占 1.1%。

最近 40 年,含硫香料的品种一直在增加,在近几年 FEMA 新公布的 GRAS 物质中,含硫香料的的比例很高。例如,GRAS 20^[7]和 GRAS 21^[8]公布的食品香料中,含硫香料所占比例都超过了 31%。到 2005 年有 FEMA 号的含硫香料增加到 270 多种,占全部 2253 种有 FEMA 号的香料的 12%。含硫香料作为一类新的香料化合物在合成香料中已经占有非常重要的地位。可以预计,在未来二三十年内,含硫香料的品种还将保持比较快的增加速度。主要原因有三个:①食品香味分析技术在继续进步,不断有新的含硫化合物在食品香成分中被发现,或有含硫化合物在不同食品中的新发现;②方便面、肉制品、鸡精等食品和调味品工业的发展,促进了咸味香精工业的发展,而含硫化合物是咸味香精的关键香成分;③含硫香料研究开发速度和产业化速度的提高。

第二节 含硫香料的特点

一、含硫香料的阈值

阈值是与空白对照人类嗅觉或味觉能够辨别出香料香气或味道的最低浓度,

分为香气阈值和味道阈值。一般用 mg/kg、 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、ng/kg 或 mg/L、 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、ng/L 表示。阈值与介质有关,在香味化学研究中,一般评价香味物质在水、空气中的香气阈值或味道阈值,有时根据需要也评价其在牛奶、咖啡、啤酒、茶水等中的阈值。

香气阈值或味道阈值是通过人的评价得出的,由于评价人的主观和客观条件的差异,不同人的评价结果是有差异的,有的甚至差别很大。

一般而言,含硫香料化合物是各类香料化合物中阈值最低的一类,其次是含氮香料化合物。迄今为止发现的香气阈值最低的香料化合物是二(2-甲基-3-咪唑基)二硫醚,在空气中的香气阈值是 $0.0007\sim 0.0028\text{ng}/\text{L}$ ^[9]。为便于比较,将三个典型的含 O、S、N 的香料化合物在水中的香气阈值列于表 1-1 中。

表 1-1 含 O、S、N 的香料化合物在水中的香气阈值比较(单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

香料名称	分子式	在水中的香气阈值	香料类型
麦芽酚	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$	3.5×10^4	含 O 香料
2-乙酰基吡嗪	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$	6.2×10	含 N 香料
糠硫醇	$\text{C}_5\text{H}_6\text{OS}$	5.0×10^{-3}	含 S 香料

含硫香料化合物的低阈值使它们具有香势强和用量小的优点。含硫香料在香精和最终加香产品中的用量比含 O 或含 N 类香料小,表 1-2 列举了三个典型的含 O、S、N 的香料化合物在焙烤食品中的建议用量。

表 1-2 含 O、S、N 的香料化合物在焙烤食品中的建议用量比较(单位:mg/kg)

香料名称	分子式	在肉制品中的建议用量	香料类型
麦芽酚	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$	30.0	含 O 香料
2-乙酰基吡嗪	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$	5.0	含 N 香料
糠硫醇	$\text{C}_5\text{H}_6\text{OS}$	2.1	含 S 香料

香料在各种食品中的建议用量是由有经验的调香师和食品科学家通过反复试验提出的,是由香料自身内在的因素——香势和香味特征决定的。任何一种香料在使用时都具有“自我限量”(self-limiting)特性,即用量低于一定范围时没有香味效果,使用者必须提高其用量;用量超过一定范围时其香味会令人不愉快,使用者不得不降低其用量。

含硫香料的产销量比其他合成香料如醛类、酮类、缩羰基类、酯类等要小得多。含硫香料的生产规模一般比较小。大部分含硫香料在刚开始阶段是在类似实验室用的玻璃反应器中生产的,许多含硫香料的主体反应釜只有几十升。但随着需求量的增加,含硫香料生产规模也在扩大。以 2-甲基-3-咪唑硫醇为例:1990 年,中国的生产装置为 5L 的玻璃反应器,每年的产销量只有几千克;2006 年,中国最大的生产装置为 5000L 的搪瓷反应釜,已经与大品种香料的生产装置规模相当。

含硫香料的生产和销售一般以千克为计量单位。生产批量小也是导致含硫香料价格高的原因之一。含硫香料的价格一般为每千克几百元到几万元人民币,每千克十几万元甚至高达几十万元人民币的也有。

从整体而言,含硫香料的价格是各类香料中最高的,但其价格近年也在不断降低,如二糠基二硫醚:1994年中国产的价格是6000元/kg;2005年的是500元/kg。价格降低的原因主要有三个方面:一是技术进步使产率提高、生产成本降低;二是生产规模扩大带来的规模效益;三是生产厂家增多导致市场竞争加剧。令人欣慰的是,含硫香料在价格降低的同时,产品质量在不断提高。

二、含硫香料的香味特征和用途

含硫香料的香味特征主要表现为与食物特别是与副食和菜肴有关的香味,如各种肉香、海鲜、咖啡、葱、蒜、洋葱、韭菜、甘蓝以及热带水果等的香味特征。例如,2-甲基-3-呋喃硫醇具有肉香、鱼香、烤肉、烤鸡香气与鱼、肉、大麻哈鱼、金枪鱼、烤香味道;糠硫醇具有鸡蛋、肉、咖啡、菜肴、芝麻油香气与烤香、洋葱、大蒜、咖啡、芝麻味道;2-甲基硫基乙醛具有蔬菜、洋葱、大蒜、芥菜、坚果、土豆香气与葱蒜、蔬菜、洋葱、土豆味道;二丙基三硫具有洋葱、葱蒜、青香、热带水果香气和味道。

从含硫香料的香味特征即可以判断出含硫香料主要应用于食品香精,尤其是咸味香精和热带水果类香精。在日用香精中很少使用含硫香料,少有的一个例子是丁硫醚,它具有花香、青叶、洋葱、葱蒜、辣根、蔬菜香气和味道,它能赋予香精青香韵,除了用于水果、洋葱、大蒜、韭菜、芹菜、蘑菇、肉味等食用香精外,也可以用于花香和果香型日用香精。



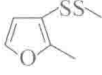
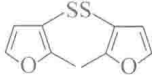
三、天然存在的含硫香料化合物

迄今为止,在几乎所有的天然食物中都发现了含硫香料化合物的存在。例如,牛肉、鸡肉、猪肉、羊肉、海鲜、豆腐乳、酱油、豆豉、芥末、辣根、洋葱、大蒜、韭葱(leek)、土豆、西红柿、芦笋、萝卜、菜花、甘蓝、豌豆、蘑菇、西芹、花生、咖啡、可可、芝麻油、啤酒、啤酒花、牛奶、奶油、奶酪、面包、鸡蛋、白酒、葡萄酒、威士忌酒、茶叶、榛子、甜玉蜀黍、芜菁、阿魏、番木瓜、泡菜、龙眼、卷心菜、西番莲、菠萝、葡萄等^[10]。食品香成分分析是一项长期、逐步深入、不断完善的研究工作,随着科学技术的进步和分析仪器的发展,从食品中发现的挥发性成分逐渐增多,含硫化合物也是如此。

在各种肉中发现的挥发性成分有1000多种,其中有一些具有肉香味或与肉近似的香味。尽管肉香味不能归因于某种单一的组分或某类特殊的化合物,但含硫化合物在肉香味中起着非常重要的作用,其中2-甲基-3-呋喃硫醇、2-甲基-3-甲硫基呋喃、甲基-2-甲基-3-呋喃基二硫醚、二(2-甲基-3-呋喃基)二硫醚是公认的最重

要的关键性肉香味含硫化合物,它们都是在肉中发现的挥发性香成分。表1-3列出它们在水中的香气阈值和味道阈值^[11]。

表1-3 关键性肉香味含硫化合物在水中的阈值(单位:ng/kg)

名称	化学结构式	香气阈值	味道阈值
2-甲基-3-呋喃硫醇		5~10	2~25
2-甲基-3-甲硫基呋喃		50	5
甲基 2-甲基-3-呋喃基二硫醚		10	0.1~1
二(2-甲基-3-呋喃基)二硫醚		0.02	2

在煮牛肉中发现的重要含硫香料化合物有甲硫醇、丁硫醇、异丁硫醇、叔丁硫醇、叔戊硫醇、己硫醇、庚硫醇、仲辛硫醇、糠硫醇、2-甲基-3-呋喃硫醇、2-甲基-3-甲硫基呋喃、二(2-甲基-3-呋喃基)二硫醚、苯硫酚、2-甲基苯硫酚、2-叔丁基苯硫酚、2,6-二甲基苯硫酚、1,2-乙二硫醇、1,3-丙二硫醇、1,4-丁二硫醇、1,5-戊二硫醇、1,6-己二硫醇、甲基丙基硫醚、烯丙基甲基硫醚、二乙基硫醚、甲基丁基硫醚、乙基丁基硫醚、乙基异丁基硫醚、二丁基硫醚、二戊基硫醚、二异戊基硫醚、二烯丙基硫醚、乙烯基苯基硫醚、二丙烯基硫醚、二甲基二硫醚、二乙基二硫醚、二异丙基二硫醚、二丁基二硫醚、二异丁基二硫醚、二叔丁基二硫醚、二戊基二硫醚、二甲基三硫醚、噻吩、2-甲基噻吩、2-叔丁基噻吩、3-叔丁基噻吩、2-甲基四氢噻吩、2,5-二甲基四氢噻吩、2-噻吩醛、1,3-二硫杂环戊烷、2-甲基-1,3-二硫杂环戊烷、3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷(异构体混合物)、1,3-二噻烷、1,4-二噻烷、5-甲硫基糠醛、2-乙酰基噻唑、苜硫醇、2-乙酰基噻吩、5-甲基-2-乙酰基噻吩、2,5-二甲基-3-乙酰基噻吩等^[12,13]。

在高压煮牛肉中发现的含硫香料化合物有甲硫醇、异丁硫醇、萘硫醇、二甲基硫醚、二甲基二硫醚、二乙基二硫醚、甲基乙基二硫醚、甲基乙基二硫醚、噻吩、2-甲基噻吩、2-乙基噻吩、2-丁基噻吩、2-叔丁基噻吩、3-叔丁基噻吩、2-戊基噻吩、辛基噻吩、十四烷基噻吩、2-乙酰基噻吩、3-乙酰基噻吩、5-甲基-2-乙酰基噻吩、2-噻吩基丙烯醛、2-噻吩醛、5-甲基-2-噻吩醛、2,5-二甲基-3-噻吩醛、2-丙酰基噻吩、2-甲基-5-丙酰基噻吩、2-噻吩甲硫醇、四氢噻吩-3-酮、2-甲基四氢噻吩-3-酮、噻唑、2-甲基噻唑、4-甲基噻唑、2,4-二甲基噻唑、5-乙基-4-甲基噻唑、4-乙基-2-甲基噻唑、2,4,5-三甲基噻唑、2,4-二甲基-5-乙基噻唑、2-乙酰基噻唑、苯并噻唑、3,5-二甲

基-1,2,4-三硫杂环戊烷(异构体混合物)、5,6-二氢-2,4,6-三甲基-1,3,5-二噻嗪、2,4,6-三甲基三噻烷、2,2,4,4,6,6-六甲基三噻烷、硫代乙酸甲酯、二甲硫醇缩乙醛等。

在牛肉罐头中发现的含硫香料化合物有甲硫醇、硫化氢、甲基乙基硫醚、二甲基硫醚、环硫乙烷、硫杂环丁烷、氧硫化碳、二硫化碳、二甲基二硫醚、二甲基三硫、噻吩、2-甲基噻吩、3-甲基噻吩、2-戊基噻吩、2,3-二甲基噻吩、2,5-二甲基噻吩、2-甲酰基噻吩、3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷(异构体混合物)、二(甲硫基)甲烷等^[13]。

在猪肉中发现的含硫香料化合物有1-戊硫醇、2-甲基-1-丁硫醇、3-甲基-1-丁硫醇、苄硫醇、糠硫醇、2-甲基-3-咪喃硫醇、甲基-2-甲基-3-咪喃基二硫醚、二(2-甲基-3-咪喃基)二硫醚、乙基异丙基二硫醚、二丙基二硫醚、二异丙基二硫醚、甲基异丁基二硫醚、甲基-2-甲基丁基二硫醚、甲基丙基三硫醚、二甲基四硫醚、4-甲基-2,3,5-三硫杂己烷、2-甲基-4,5-二氢噻吩、2-甲基噻吩、2,5-二甲基噻吩、2-乙基噻吩、3-乙基噻吩、2-正丙基噻吩、3-正丙基噻吩、2-正丁基噻吩、3-正丁基噻吩、3,4-二乙基噻吩、2-正戊基噻吩、2-正己基噻吩、2-正庚基噻吩、3-正庚基噻吩、2-正辛基噻吩、四氢噻吩-3-酮、2-甲基四氢噻吩-3-酮、5-甲基四氢噻吩-3-酮、2,5-二甲基四氢噻吩-3-酮、2-(1-羟基己基)噻吩、5-甲基-4,5-二氢-2-噻吩甲醛、苯并噻吩、2-甲基噻吩并[3,2-*b*]噻吩、3-甲基噻吩并[3,2-*b*]噻吩、咖啡咪喃(kahweofuran)、3-甲基-1,2,4-三噻烷、2,4,5-三甲基噻唑、2,5-二甲基-4-乙基噻唑、4,5-二甲基-2-异丙基噻唑、2-甲基-3-噻唑啉、4,5-二甲基-3-噻唑啉、2,4,5-三甲基-3-噻唑啉等^[11]。

在炸鸡挥发性香成分中发现的含硫香料化合物有2-甲基噻吩、2-异丙基噻吩、2-丁基噻吩、2-戊基噻吩、2-乙酰基噻吩、噻唑、2-甲基噻唑、2-甲基-4-乙基噻唑、2-甲基-5-乙基噻唑、2,4,5-三甲基噻唑、2,4-二甲基-5-乙基噻唑、2-异丙基-4,5-二甲基噻唑、2,5-二甲基-4-丁基噻唑、2-异丙基-4-乙基-5-甲基噻唑、2-丁基-4,5-二甲基噻唑、2-丁基-4-甲基-5-乙基噻唑、2-戊基-4,5-二甲基噻唑、2-己基-4,5-二甲基噻唑、2-庚基-4,5-二甲基噻唑、2-庚基-4-乙基-5-甲基噻唑、2-辛基-4,5-二甲基噻唑、2,4-二甲基-3-噻唑啉、2,4,5-三甲基-3-噻唑啉、3,5-二甲基-1,2,4-三噻烷、2,4,6-三甲基-1,3,5-三噻烷等^[14]。

在高压炖母鸡挥发性香成分中发现的含硫香料化合物有2-甲基-3-咪喃硫醇、3-甲硫基丙醛、糠硫醇、2,4,6-三甲基四氢-1,3,5-噻二嗪、3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷、5,6-二氢-2,4,6-三甲基-4*H*-1,3,5-二噻嗪、5,6-二氢-2,4,6-三甲基-4*H*-1,3,5-噻二嗪等^[15]。

在鸡汤中发现的重要含硫香料化合物有2-甲基噻吩、2-甲基-3-咪喃硫醇、2,5-二甲基-3-咪喃硫醇、糠硫醇、3-巯基-2-戊酮、甲磺酸钠、2,4,5-三甲基噻唑、2-甲酰基噻吩、2-甲酰基-5-甲基噻吩、2-乙酰基噻吩、2-乙酰基噻唑、2-乙酰基-2-噻唑啉等^[9]。

在炒榛子挥发性香成分中发现的含硫香料化合物有甲硫醇、二甲基硫醚、二甲

基二硫醚、二乙基二硫醚、二甲基三硫醚、3-甲基丙醛、二氢噻吩-3-酮、2-噻吩甲醛、4-甲基-5-乙炔基噻唑、苯并噻唑、3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷等^[16]。

在牛奶中发现的挥发性化合物有 400 多种,其中对牛奶香气有贡献的含硫香料化合物有硫化氢、甲硫醇、异丁硫醇、二甲基硫醚、二甲基二硫醚、3-甲基丙醛、二甲基砜、硫氰酸苄酯、异硫氰酸甲酯、异硫氰酸乙酯、异硫氰酸 3-丁烯醇酯等^[10,17]。

在大蒜中发现的含硫化合物有甲硫醇、二甲基硫醚、甲基丙基硫醚、甲基烯丙基硫醚、二丙基硫醚、二烯丙基硫醚、二甲基二硫醚、甲基丙基二硫醚、甲基烯丙基二硫醚、烯丙基丙基二硫醚、二丙基二硫醚、二烯丙基二硫醚、二甲基三硫醚、甲基丙基三硫醚、甲基烯丙基三硫醚等^[10]。

在洋葱中发现的含硫化合物有甲硫醇、乙硫醇、丙硫醇、烯丙硫醇、2-羟基丙硫醇、二甲基硫醚、甲基烯丙基硫醚、甲基丙基硫醚、二丙基硫醚、二烯丙基硫醚、丙基烯丙基硫醚、丙基丙基硫醚、二甲基二硫醚、甲基丙基二硫醚、甲基丙基二硫醚、甲基烯丙基二硫醚、二丙基二硫醚、丙基异丙基二硫醚、丙基丙基二硫醚、丙基烯丙基二硫醚、丙基烯丙基二硫醚、二烯丙基二硫醚、二甲基三硫醚、甲基丙基三硫醚、甲基丙基三硫醚、二丙基三硫醚、丙基异丙基三硫醚、丙基丙基三硫醚、丙基烯丙基三硫醚、二烯丙基三硫醚、二异丙基三硫醚、二甲基四硫醚、2,4-二甲基噻吩、2,5-二甲基噻吩、3,4-二甲基噻吩、3,4-二甲基-2,5-二氢噻吩-2-酮等^[10]。

在韭葱中发现的含硫化合物有甲硫醇、乙硫醇、丙硫醇、甲基烯丙基硫醚、丙基烯丙基硫醚、二烯丙基硫醚、二甲基二硫醚、甲基丙基二硫醚、二丙基二硫醚、丙基丙基二硫醚、甲基烯丙基二硫醚、二烯丙基二硫醚、丙基烯丙基二硫醚、二甲基三硫醚、甲基丙基三硫醚、丙基丙基三硫醚、3,4-二甲基-2,5-二氢噻吩-2-酮、苯并噻唑、硫代亚磺酸二甲酯、硫代亚磺酸甲丙酯、硫代亚磺酸甲烯丙酯、硫代亚磺酸二丙酯、硫代亚磺酸丙丙酯、硫代亚磺酸烯丙丙酯、硫化氢、二硫化碳等^[10]。

在咖啡中发现的含硫化合物有硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、丙硫醇、糠硫醇、苄硫醇、甲硫醚、甲基乙基硫醚、甲基糠基硫醚、甲基 5-甲基糠基硫醚、甲基苯基硫醚、甲基 2-羟基苯基硫醚、二糠基硫醚、1-甲硫基-2-丁酮、二甲基二硫醚、甲基乙基二硫醚、二乙基二硫醚、硫代糠酸甲酯、硫代乙酸糠酯、硫代丙酸糠酯、噻吩、2-甲基噻吩、3-乙炔基噻吩、2-甲基-4-乙基噻吩、2-丙基噻吩、2-丁基噻吩、2-噻吩基甲醇、2-甲酰基噻吩、2-甲酰基-3-甲基噻吩、2-甲酰基-5-甲基噻吩、2-乙酰基噻吩、3-乙酰基噻吩、2-乙酰基-3-甲基噻吩、2-乙酰基-4-甲基噻吩、2-乙酰基-5-甲基噻吩、2-苯并噻吩、四氢噻吩-3-酮、2-甲基四氢噻吩-3-酮、噻唑、2-甲基噻唑、4-甲基噻唑、5-甲基噻唑、2,4-二甲基噻唑、2,5-二甲基噻唑、4,5-二甲基噻唑、2,4-二甲基-5-乙基噻唑、2,5-二甲基-4-乙基噻唑、4,5-二甲基-2-乙基噻唑、三甲基噻唑、5-乙基噻唑、2-乙基-

4-甲基噻唑、4-乙基-2-甲基噻唑、5-乙基-2-甲基噻唑、5-乙基-4-甲基噻唑、4-乙基-5-甲基噻唑、2,4-二乙基噻唑、2,5-二乙基噻唑、2-丙基-4-甲基噻唑、4-丁基噻唑、苯并噻唑、2-乙酰基-4-甲基噻唑等^[10]。

表 1-4 对在各种肉挥发性成分中发现的部分含硫化合物进行了归纳,这些发现对于肉香味化学研究有重要的参考价值。

表 1-4 在肉类挥发性成分中发现的部分含硫化合物

化合物名称	天然存在	参考文献
1-(2-甲基-3-呋喃硫基)乙硫醇	猪肉	[11]
1,1-二甲硫基乙烷	牛肉	[10]
1,1-乙二硫醇	猪肉	[11]
1,2-乙二硫醇	牛肉、鸡肉	[10]
1,3-丙二硫醇	牛肉	[10]
1,3-二硫杂环戊烷	牛肉	[10]
1,3-二噻烷	牛肉	[10]
1,4-丁二硫醇	牛肉	[10]
1,4-二噻烷	牛肉	[10]
1,5-戊二硫醇	牛肉	[10]
1,6-己二硫醇	牛肉	[10]
1-丙硫醇	鸡肉、牡蛎	[10]
1-丁硫醇	鸡肉、牛肉、牡蛎	[10,11]
1-庚硫醇	鸡肉、牛肉	[10,11]
1-甲硫基-1-乙硫醇	猪肉、鸡肉、牛肉	[11,18,19]
1-甲硫基-3-戊酮	鸡肉	[11]
1-戊硫醇	猪肉、鸡肉	[11]
1-辛硫醇	鸡肉	[11]
2-(1-丙烯硫基)噻吩	香螺、虾	[20]
2,2,4,4,6,6-六甲基三噻烷	牛肉	[10]
2,3-二甲基噻吩	牛肉	[10]
2,4,5-三甲基-3-噻唑啉	牛肉、猪肉、炸鸡肉	[11,18]
2,4,5-三甲基噻唑	鸡肉、香螺、虾、猪肉、鲑鱼、牛肉	[10,11,20~22]
2,4,6-三甲基三噻烷	牛肉	[10]
2,4-二甲基-5-乙基噻唑	烤牛肉、烤猪肉、炸鸡肉	[18,21]
2,4-二甲基-5-乙烯基噻唑	牛肉	[10]
2,4-二甲基噻唑	牛肉、鲑鱼	[10,21]
2,4-二甲基-3-噻唑啉	猪肉	[11,21]
2,5-二甲基-1,3,4-三硫杂环戊烷	牛肉	[2]
2,5-二甲基-3-呋喃硫醇	鸡肉、牛肉	[21,22]

续表

化合物名称	天然存在	参考文献
2,5-二甲基-3-噻吩甲醛	牛肉	[10]
2,5-二甲基-4-乙基噻唑	猪肉	[11]
2,5-二甲基噻吩	猪肉、牛肉、鲑鱼	[10,11]
2,5-二甲基四氢噻吩	牛肉	[10]
2,5-二甲基四氢噻吩-3-酮	猪肉	[11]
2,5-甲基-3-乙酰基噻吩	鸡肉	[11]
2,6-二甲基-4-丁基-1,3,5-二氢二噻嗪	对虾	[20]
2,6-二甲硫基苯酚	牛肉	[10]
2-丙基-5-异戊基噻吩	鸡肉	[10]
2-丙硫醇	牡蛎	[10]
2-丙酰基噻吩	牛肉	[10]
2-丁基-4,5-二甲基噻唑	牛肉、鸡肉、腌熏肉	[22]
2-丁基-4-甲基-5-乙基噻唑	牛肉、鸡肉	[22]
2-丁基噻吩	牛肉、鸡肉、猪肉	[10,11,22,23]
2-丁硫醇	牡蛎	[10]
2-丁酰基噻吩	牛肉	[22]
2-庚基-4,5-二甲基噻唑	鸡肉	[22]
2-庚基-4-甲基-5-乙基噻唑	鸡肉	[22]
2-庚基噻吩	牛肉、猪肉	[11,22]
2-庚酰基噻吩	牛肉	[22]
2-己基-4,5-二甲基噻唑	鸡肉	[22]
2-己基噻吩	牛肉、猪肉	[11,22]
2-甲基-1,3-二硫杂环戊烷	牛肉	[10]
2-甲基-1-丙硫醇	牡蛎	[10]
2-甲基-1-丁硫醇	猪肉	[11]
2-甲基-2-丙硫醇	牡蛎	[10]
2-甲基-3-呋喃基 2-甲基-3-噻吩基二硫醚	牛肉	[19]
2-甲基-3-呋喃硫醇	金枪鱼、牛肉、鸡肉、猪肉	[11,18,21,23]
2-甲基-3-甲硫基呋喃	牛肉	[11,18,19,23]
2-甲基-3-噻吩硫醇	猪肉	[11]
2-甲基-3-噻唑啉	猪肉	[11]
2-甲基-3-乙硫基呋喃	鸡肉	[11]
2-甲基-4,5-二氢噻吩	猪肉	[11]
2-甲基-4-乙基噻唑	牛肉	[10]
2-甲基-5-丙酰基噻吩	牛肉	[10]

续表

化合物名称	天然存在	参考文献
2-甲基苯硫酚	牛肉	[10]
2-甲基噻吩	牛肉、鸡肉	[10]
2-甲基噻吩并[3,2- <i>b</i>]噻吩	猪肉	[11]
2-甲基噻唑	牛肉	[10]
2-甲基四氢噻吩	牛肉	[10]
2-甲基四氢噻吩-3-酮	猪肉、鸡肉、牛肉	[10,11]
2-甲硫基甲基-2-丁烯醛	猪肉、鸡肉、牛肉	[11]
2-甲酰基-5-甲基噻吩	牛肉、鸡肉	[22]
2-甲酰基噻吩	牛肉	[10]
2-噻吩丙烯醛	牛肉	[10]
2-噻吩甲醇	牛肉	[10]
2-噻吩甲醛	鸡肉	[11]
2-叔丁基噻吩	牛肉	[10]
2-叔丁基苯酚	牛肉	[10]
2-戊基-4,5-二甲基噻唑	牛肉、鸡肉	[22]
2-戊基噻吩	牛肉	[10]
2-戊基噻唑	牛肉、鸡肉、猪肉	[11,22]
2-辛基-4,5-二甲基噻唑	鸡肉	[22]
2-辛基噻吩	牛肉、猪肉	[11,22]
2-辛酰基噻吩	牛肉	[22]
2-乙基-4,5-二甲基噻唑	鲑鱼	[10]
2-乙基噻吩	猪肉、牛肉	[10,11]
2-乙酰基-5-甲基噻吩	鸡肉	[11]
2-乙酰基噻吩	牛肉、鸡肉	[10,18]
2-乙酰基噻唑	烤猪肉、羊肉、猪肝、牛肉、肉、鳕鱼、对虾	[10,11,18,20,21]
2-正丙基噻吩	猪肉、鸡肉	[11]
3,4-二乙基噻吩	猪肉	[11]
3,5,6-三甲基-1,2,4-二噻嗪	对虾	[20]
3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷	鸡肉、香螺、虾、牛肉、对虾	[10,20,24]
3,6-二甲基-1,2,4,5-四噻烷	猪肉、鸡肉	[11]
3-丁基噻吩	猪肉	[11]
3-庚基噻吩	猪肉	[11]
3-甲基-1,2,4-四噻烷	猪肉	[11]
3-甲基-1-丁硫醇	猪肉、牡蛎	[10,11]
3-甲基-2-噻吩甲醛	鸡肉	[11]