

第6章：熱產生的香氣

(From "Thermal Generation of Aroma, in Flavour Development, Chapter 8- Analysis and Perception in Food and Beverages, pp. 151-185, 2015, Elsevier Ltd.)

8.1- INTRODUCTION

- 無加工的食品風味很平淡，特別穀類及肉，其**特徵風味**僅產生自熱加工過程。
- 一些食品的特徵風味是加工或料理時形成的，例如泡菜、優酪乳、肉、巧克力、咖啡、烘焙與油炸食品等。
- 這些食品風味形成的主要途徑：**非酵素性褐變** (nonenzymatic browning)、**發酵** (fermentation) 及 **油脂熱氧化** (thermal oxidations of fats)，其它風味來源也影響某些食品的風味，包括**焦糖化** (caramelization) 和 **維生素B1** (thiamin 噻胺)、**維生素C**、**類胡蘿蔔素** 及 **綠原酸** (ferulic acid) 等的降解。

1

8.2-- THE MAILLARD REACTION

- 1912年法國化學家梅納研究蛋白質的生合成時，做了錯誤的嘗試，將葡萄糖溶液與甘胺酸反應後，反應物顏色逐漸變黑、起泡，產生烤麵包般或烤肉或烤堅果的香味。往後5年仍繼續研究，梅納反應就以他的名字命名。50年後 Hodge 發表 *Dehydrated Foods, Chemistry of Browning Reactions in Model Systems* (*J. Agric. Food Chem.*, 1953, 1 (15): 928-943)。
- 梅納反應是熱加工食品中香氣生成的基礎。
- 梅納反應是**非酵素性褐變** (焦糖化 caramelization、梅納反應、**抗壞血酸褐變** ascorbic acid browning 等) 的路徑之一，在這些路徑中，梅納反應在風味形成上扮演最大的作用。
- 人喜歡烤麵包、油炸肉、剛泡咖啡或巧克力的風味，這些食物的特徵風味都是加熱後始生成的。

2

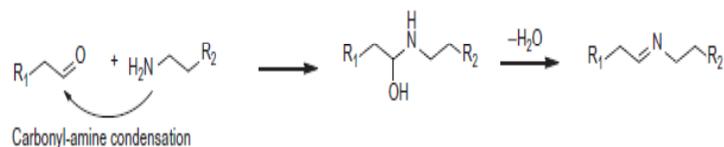
8.2.1 Basic Chemistry

梅納反應可謂是一複雜網絡的反應，但其中多數的反應可借用一些基本化學反應說明：

- **羰基物和胺縮合** (Carbonyl-amine condensation)，如果胺是為一級胺 (primary amine)，失去水分後生成**亞胺** (imine)，稱為 **Schiff base**。

酸性、低水分條件下反應較快速。

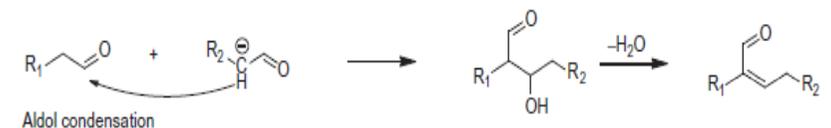
此縮合反應是梅納反應的起點，在 **Strecker 降解** 與在 **pyrazines** 及 **pyrroles** 的形成也是第一個反應步驟，以及在顏色形成的後期階段也是重要的反應。



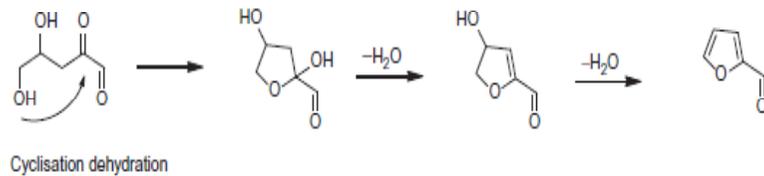
3



- **酮-烯醇互變異構化** 是平衡態，但通常酮型式優勢。**烯醇化** (enolization) 程度受 pH、溫度、濃度及特別是溶劑的影響。梅納反應中，酮-烯醇化是 **Amadori 產物 (ARP)** (pH 支配何者酮-烯醇互變異構物占多數) 分解的基礎，因而左右那些的香氣化合物形成。**鹼性** 條件下，任一互變異構物都會失去質子而產生 an enolate ion，是 **醛醇縮合** 的反應物種。
- **醛醇(羧醛)縮合** (aldol condensation) 是兩個羰基間的反應，其中一種須能形成 enolate 的種類，反應時作為 **親核體** (nucleophile)。下圖為二個醛類的反應，後失去水分；



□ **環狀化脫水(cyclisation dehydration)**：多數五碳及六碳糖相關的產物同時以環狀與非環狀型式存在，環狀化反應所致。以3-脫氧五碳糖醛酮(3-deoxypentosone)為例，C5上的OH基攻擊C2而形成一呋喃環(furan ring)，但也能同等攻擊C1而形成一吡喃環(pyran ring)，當然其它OH基也可以攻擊C1；故閉環形成的五或六員環有幾種可能性。脫水常隨環狀化而產生，如脫去2分子水形成2-呋喃醛(2-furfural)。



5

□ **醣分子團分解**包含4種類型的斷裂反應(cleavage reactions)。

(1) **逆醛醇(retro-aldol)反應**，醛醇縮合的逆反應；(2)(4) α - 或 β -二羰基物(α -/ β -dicarbonyl) 的水解方式斷裂，鍵斷裂處分別加入OH基及H原子，在 α -二羰基物就形成酸與醛，或者一對酸或醛；(3) **氧化性斷裂**時，就形成2個酸。

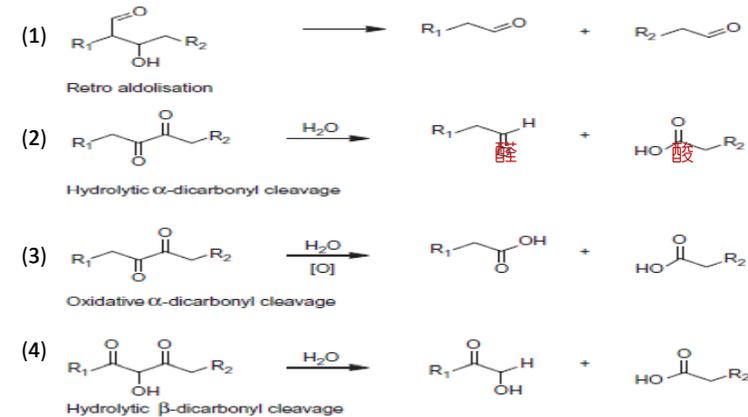


Figure 8.1 Basic chemical reactions involved in the Maillard reaction.

These fairly simple chemical reactions account for a large part of the Maillard reaction.

7

8.2.2 The early stage of the Maillard reaction

Hodge (1953) 將梅納反應的化學分成三個階段，這三階段一直被引用至今，各階段也關係香氣形成。

- 1) **早期階段**：任何顏色或香氣形成之前，包括最初的**醣-胺縮合**(the initial **sugar-amine condensation**) 及 Amadori rearrangement 重排；
- 2) **中間產物階段**：包括醣分子團的裂解及脫水(始自 ARPs)、經 Strecker 降解的胺基酸裂解。此階段，顏色生成開始；
- 3) **後期階段**：**Hodge**的分類是根據褐變反應，因此後期階段的大多數反應包括重合(polymerization)與顏色生成的反應，特別**羰基物-胺縮合**(carbonyl-amine condensation)。然而在早期及中間產物階段會提供豐富的高反應性香氣前驅物質，這些進行一連串反應包括 H_2S 及 NH_3 的加成反應、醛醇縮合、脫水與環狀化。

8

8.2.2.1 The sugar-amine condensation

□ 最早步驟包含非環狀型式還原糖的反應。

糖在溶液中，環狀及非環狀型式同時存在，糖提供**開鏈式羰基的能力**決定其是否還原糖，能否參與梅納反應。

葡萄糖有4種環狀異構物： α - or β -furanose (呋喃糖；五員環) 或 α - or β -pyranose (吡喃糖；六員環)，在水溶液，吡喃糖型式占優勢，但當半縮醛基開裂而開環，就有一個羰基可參與梅納反應。

有些雙糖也能參與梅納反應，但限於還原糖；麥芽糖為例，兩個葡萄糖單位以1→4鍵結，具一個半縮醛基，能開裂而給予具反應性的羰基；而蔗糖的葡糖糖和果糖單位是以1→2鍵結，無法開環生成一個反應性的二羰基。

不同糖類的相對反應性歸因於其非環狀型式的相對穩定性。

9

8.2.2.2 The Amadori rearrangement

如是**醛糖**(aldohexose)，Schiff base進行**酸催化**的重排，經由an enaminol 而形成 **ARP**，其環狀furanose 型式相當穩定且可分離；五碳醛糖(aldopentoses)的反應性更高，然其ARP分離棘手。在牛奶產品發生蛋白質結合的ARPs受到矚目，當和離胺酸殘基的 ϵ -胺基結合，營養價值損失。

和**酮糖**的反應路徑略不同(圖8.3左下方)，**Heyns rearrangement**產物(**HRP**)形成；胺類存在時，ARP和 HRP可相互轉換。

順便一提，當胺不存在，醛糖和酮糖的相互轉換稱之 **Lobry de Bruyn-Alberda Van Ekenstein transformation**，這在焦糖化屬重要的反應。鹼性條件或嚴苛的加熱條件下發生。

10

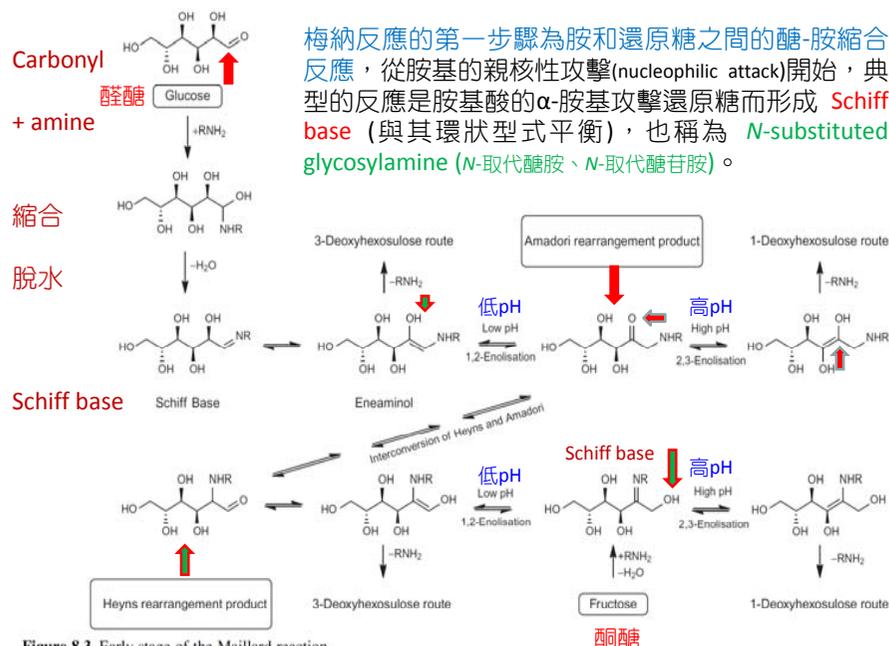


Figure 8.3 Early stage of the Maillard reaction.

Adapted from Teramachi et al. (1998)

(11/60)

8.2.2.3 影響早期階段：胺基酸的角色

梅納反應早期階段產生後續的香氣及顏色生成之重要前驅物質。不同胺基酸和糖類反應的速率不同，有些胺基酸在早期階段的作用較高，有些則在後期階段。最初的糖胺縮合，離胺酸及精胺酸乃最有效的，而麩胺酸及天門冬醯胺的反應性最低。

8.2.2.4 影響早期階段：糖的角色

梅納反應的第一步驟也受糖種類的影響。速率：五碳糖 > 六碳糖，核糖 > 木糖 > 阿拉伯糖；這些五碳糖僅不同於環上OH基的相對位置，但這影響環的穩定性與環狀和非環狀間相互轉換的速率，這又連帶影響它們參與梅納反應的能力。

12

8.2.3 The intermediate stage of the Maillard reaction

Hodge (1953)所提的intermediate stage 包括糖分子團(始自 ARPs) 的裂解及脫水、胺基酸經由 Strecker degradation 的裂解，在此中間產物階段，顏色的生成開始。

8.2.3.1 Sugar breakdown and dehydration

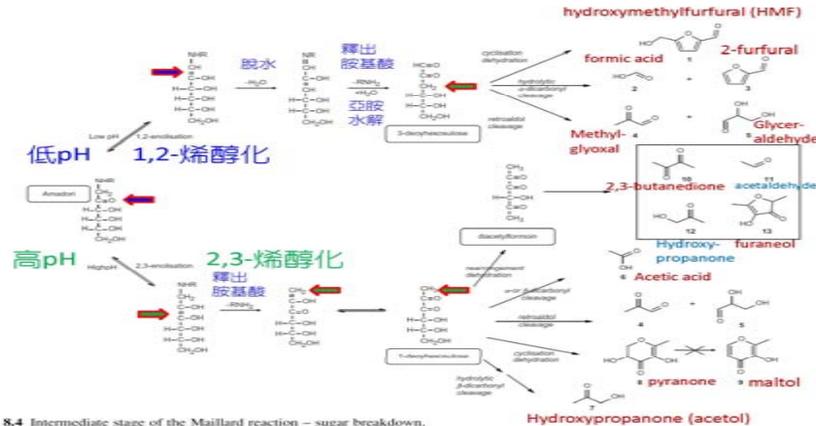


Figure 8.4 Intermediate stage of the Maillard reaction – sugar breakdown.

- 低pH: Amadori 產物的存在處於keto-enol tautomers (互變異構體)間的平衡(圖8.4)，pH低有利於1,2-烯醇化，再脫水、亞胺水解、釋出胺基酸而形成 3-deoxyhexosulose (3-DH)(以雙環狀存在為主)。3-DH的主要裂解產物之一(經脫水與環狀化)的5-hydroxymethylfurfural (HMF)，常作為梅納反應的標記。
- 如氨過量，形成一系列的N-methylpyrroles，最初是五碳糖則 2-furfural (呋喃醛、糠醛)為主要產物。3-DH也會斷片化反應而形成高反應性短鏈中間產物。

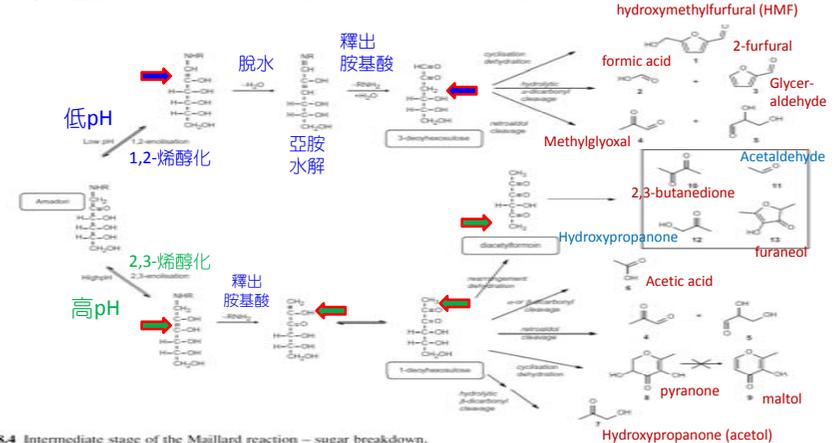


Figure 8.4 Intermediate stage of the Maillard reaction – sugar breakdown.

- 高pH：2,3-烯醇化優勢。主要途徑經由失掉胺基酸而產生1-deoxyhexosulose (1-DH)，再斷片化，提供高反應性二羰基dicarbonyl及羥羰基hydroxycarbonyl化合物的來源庫。

1-DH的環狀化及脫水導致吡喃酮(pyranone)生成，但該分子不會再失去水而形成高氣味活性的麥芽酚(maltol)。1-DH 的再重排及脫水所產生diacetylformoin是其它反應性中間產物如 2,3-butanedione、acetaldehyde 及hydroxypropanone 等形成的前驅物質。其中的部分是氣味活性，但須再繼續反應。Diacetylformoin的環狀化及脫水產生高氣味活性的呋喃酮(furaneol)。

高 pH 路徑在氣味活性呋喃酮類 furanones 及吡喃酮類 pyranones 譬如 2-acetyl-3-hydroxyfuran (isomaltol, 異麥芽酚) 的形成上也是重要的，4-Hydroxy-5-methyl-3(2H)-furanone (norfuraneol) 是五碳糖經對應的路徑所形成。

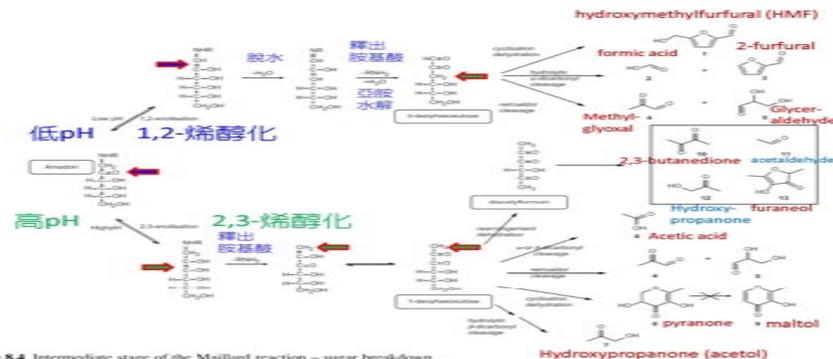


Figure 8.4 Intermediate stage of the Maillard reaction – sugar breakdown.

Disaccharides: 在梅納反應早期階段，比較葡萄糖、麥芽糖及其它雙糖的動力學研究，顯示反應速率和雙糖的結構無關而只取決於還原基的濃度。

8.2.3.2 Strecker degradation

α-二羰基物與胺基酸反應(羰-胺縮合)產生風味，Strecker 降解乃最重要的反應之一，提供對應的α-aminoketone 及一個來自母體胺基酸但少一個碳的 Strecker aldehyde (圖8.5)。

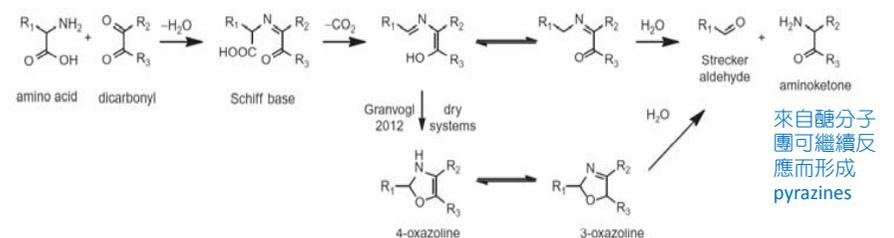


Figure 8.5 Intermediate stage of the Maillard reaction – amino acid breakdown (Strecker degradation).

- 香氣產生的關鍵Strecker醛類及其對應的胺基酸(表8.1)。

Table 8.1 The role of amino acids in the Maillard reaction^a

Amino acid	Strecker aldehyde	Aroma	Odour threshold ^a (µg/kg)
Highly odour-active compounds			
Valine	2-Methylpropanal	Malty	0.5
Leucine	3-Methylbutanal	Malty	0.5
Isoleucine	2-Methylbutanal	Malty	1.5
Phenylalanine	Phenylacetaldehyde	Honey/rose	5.2
Methionine	Methional	Cooked potato	0.4
Reactive intermediates			
Glycine	Formaldehyde		
Alanine	Acetaldehyde		
Cysteine	Acetaldehyde, ammonia and hydrogen sulfide		
Serine	Glycolaldehyde (CH ₂ OH-CHO)		
Threonine	2-Hydroxypropanal		

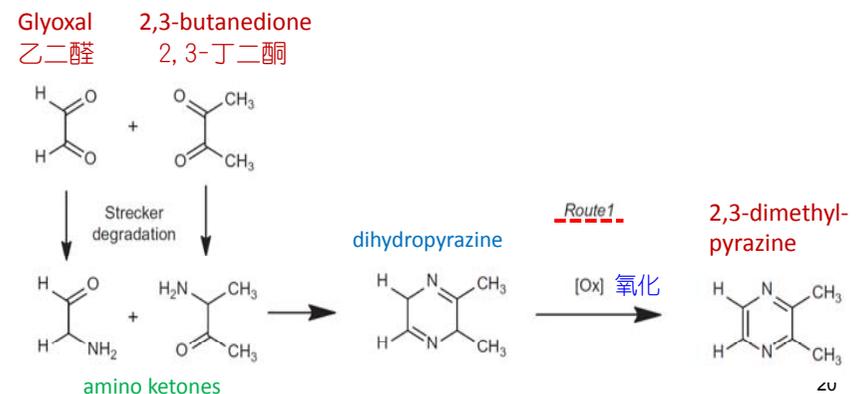
- Strecker 降解也是後續反應性中間產物的來源，值得注意的，serine及threonine的降解提供低碳數的碎片，參與後續的pyrazines 及pyrroles生成。
- The two most important amino acids for the generation of savoury, meat flavour are methionine and cysteine, both of which break down to form reactive sulfur-containing intermediates, and a vast array of potent sulfur compounds are subsequently generated.

8.2.4 The final stages

Hodge (1953) 的分類是根據褐變反應，所以後期階段的大部分包含重合(polymerisation)及顏色形成反應，特別是羰-胺縮合(carbonyl-amine condensations)。然而，早期及中間產物階段提供香氣的高反應性前驅物質的豐富庫存，這些進行一連串的反應，包括硫化氫及氨的加成反應、醛醇縮合(aldol condensations)、脫水和環狀化。

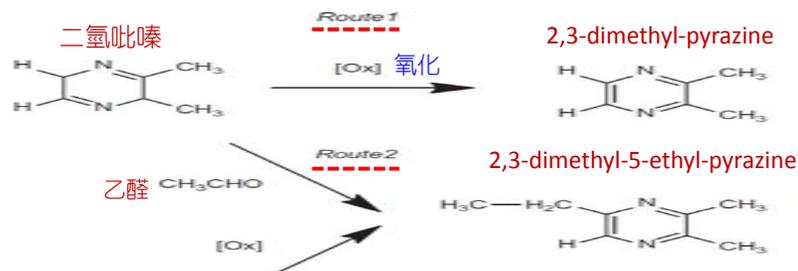
8.2.4.1 Formation of pyrazines

吡嗪類(pyrazines)是Strecker降解所衍生的兩個胺基酮類(amino ketones) 的羰-胺縮合而形成二氫吡嗪(dihydropyrazine)，然後再氧化而生成(圖8.6 路徑1)。



醛類的性質與來源都變化不同，但pyrazines之中所含Strecker醛類衍生的取代基大都可鑑定，**甲基**取代基可能從甘胺酸的Strecker降解而生成的**甲醛**，**乙基**取代基從丙胺酸或半胱胺酸的Strecker降解而生成的**乙醛**(或也可能是脂質衍生的)，**異丙基**、**2-甲基丁基**、及**3-甲基丁基**等取代基分別從valine、isoleucine及leucine。

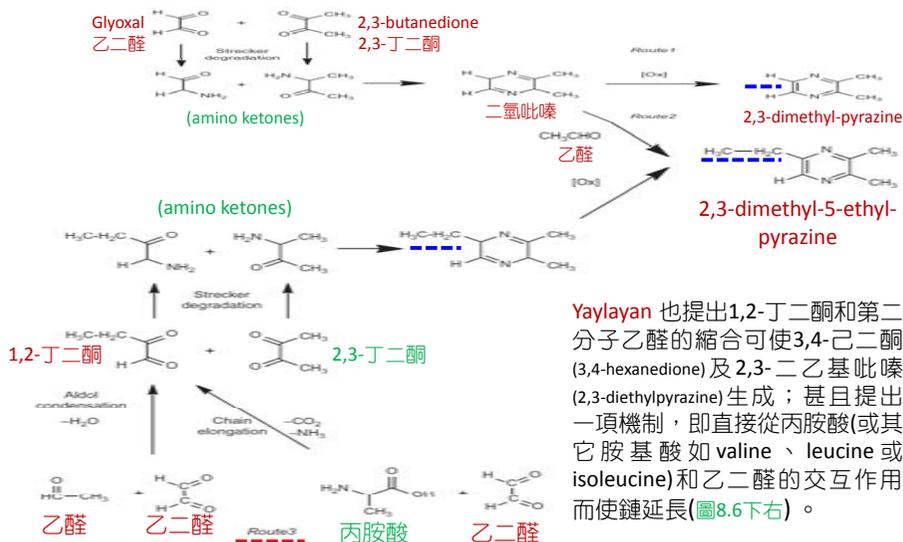
□ **2,3-dimethyl-5-ethylpyrazine** (右下圖)生成有幾個可能途徑；其乙基可能來自乙醛(前驅物質為乙二醛及2,3-丁二酮)，二氫吡嗪再和乙醛進行縮合反應而形成(圖8.6 路徑2)。



Route 2 是**非氧化性**(non-oxidative)路徑，經由**甲醛縮合**可同樣提供**甲基**取代基中的一個。這些不同的機制已被證明，另也得知加入甘胺酸，經Strecker降解可形成**甲醛**，這更有利於取代基更多的吡嗪類的形成。

● **Yaylayan** 研究利用pyrolysis GC-MS分析，指出**乙醛結合至乙基吡嗪**是透過**其它的路徑**。之一為吡嗪環形成前，乙醛先結合二羰基結構(路徑3)，這可透過乙醛和乙二醛(為例)(圖8.6左下)的**醛醇縮合**而生成**1,2-丁二酮**，它和2,3-丁二酮經由**氧化性途徑**而形成相同的吡嗪。

◆ **Yaylayan**利用pyrolysis GC-MS分析，指出**乙醛結合至乙基吡嗪**是透過**其它的路徑**。之一為吡嗪環形成前，乙醛先結合二羰基結構(路徑3)，這可透過乙醛和乙二醛(為例)(圖8.6左下)的**醛醇縮合**而生成**1,2-丁二酮**，它和2,3-丁二酮經由**氧化性途徑**而形成相同的吡嗪。



Yaylayan 也提出1,2-丁二酮和**第二分子乙醛**的縮合可使**3,4-己二酮**(3,4-hexanedione)及**2,3-二乙基吡嗪**(2,3-diethylpyrazine)生成；甚且提出一項機制，即直接從**丙胺酸**(或其它胺基酸如valine、leucine或isoleucine)和乙二醛的交互作用而使鏈延長(圖8.6右下)。

8.2.4.2 Formation of pyrroles and pyridines

梅納反應產生許多**含氮雜環物**(heterocycles)，其中一類的氣味閾值低而特別受矚目，賦予非常特徵的**燒烤主調**。例如(A) **2-Acetyl-1-pyrroline**: characteristic cooked rice or popcorn note、(B) **6-acetyl-1,2,3,4-tetrahydropyridine**: characteristic white bread crust note。

形成途徑都源自proline及ornithine 兩者的Strecker降解產物之1-pyrroline，(B)物質的生成是再與hydroxypropanone反應，(A)物質則需和hydrated methylethylglyoxal 反應。

8.2.4.3 Formation of sulfur compounds

含硫化合物的形成是梅納反應途徑中最複雜且最重要之一，特別是肉香氣的生成。Chapter 9 is dedicated to thermal generation of sulfur compounds.

表9.3 列一些來自梅納反應的重要**硫氣味物質**及它們在食品中的最關連的前驅物質。顯然 **cysteine** 是表列中多個氣味物質的前驅物質，事實上，它是梅納反應所衍生硫揮發物的最重要前驅物，其它前驅物為 **methionine**及**S-methylmethionine** (非蛋白質的胺基酸)。

Table 9.3 Aroma-active sulfur compounds from Maillard reaction and their precursors in food

Compound	Precursor(s)
2-Acetylthiazole	Cysteine/monosaccharides
2-Acetyl-2-thiazoline ←	Cysteine/monosaccharides
Dimethyl sulfide	S-Methylmethionine
2-Furanmethanethiol	Cysteine/ribose
Methanethiol	Methionine/ monosaccharides
3-Mercapto-2-butanone	Cysteine/monosaccharides
2-Mercapto-3-pentanone	Cysteine/ribose, thiamine
3-Mercapto-2-pentanone	Cysteine/ribose
Methional	Methionine/ monosaccharides
2-Methyl-3-furanthiol	Thiamine, cysteine/ribose

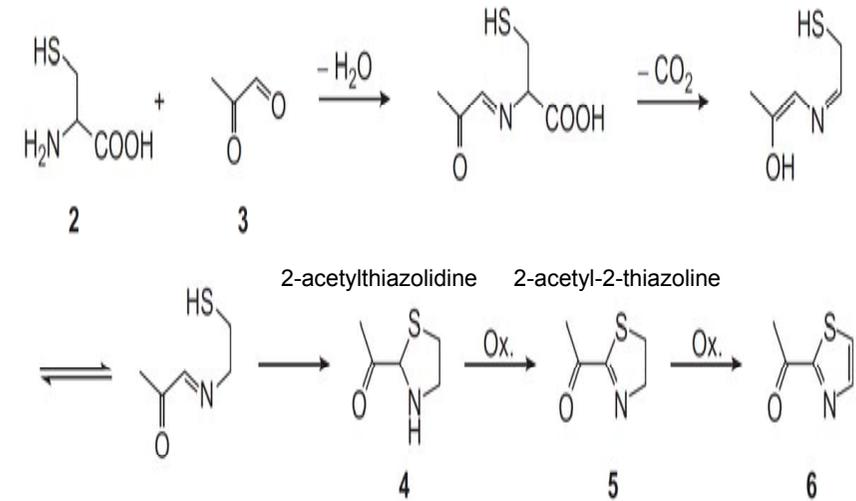


Figure 9.2 Formation of 2-acetylthiazole (6) from L-cysteine (2) and methylglyoxal (3) (Mulders, 1973).

Table 9.2 Aroma-active sulfur compounds in thermally processed foods (examples)

Compound	Odour	Occurrence (examples)
2-Acetylthiazole ←	Roasted	Asparagus ^a , beef ^b , chicken ^c , pork ^d , salmon ^e , sesame ^f
Dimethyl sulfide	Sulfury, tomato-like	Asparagus ^a , potato ^e , tomato ^h
Dimethyl trisulfide	Onion-like	Beef ^b , coffee ⁱ , cocoa ^j , peanut ^k , pork ^d , potato ^e , sesame ^f , shallots ^l
2-Furanmethanethiol	Coffee-like	Beef ^b , chicken ^c , coffee ⁱ , peanut ^k , pork ^d , salmon ^e , sesame ^f
Methanethiol	Cabbage-like	Beef ^b , chicken ^c , peanut ^k , potato ^e , salmon ^e
Methional	Potato-like	Asparagus ^a , beef ^b , chicken ^c , coffee ⁱ , pork ^d , hazelnut ^m , peanut ^k , salmon ^e , sesame ^f , tomato ^h , potato ^e
2-Methyl-3-furanthiol	Meaty	Beef ^b , chicken ^c , coffee ⁱ , pork ^d , sesame ^f
2-Methyl-3-(methylthio)furan	Meaty	Beef ^b , cocoa ^j
Methyl 1-propenyl sulfide	Garlic-like	Shallots ^l
4-Methyl-3-thiazoline	Earthy, burnt	Sesame ^f
3-Mercapto-2-methyl-1-pentanol	Meaty, onion-like	Onion ⁿ

8.2.4.4 Aldol condensation

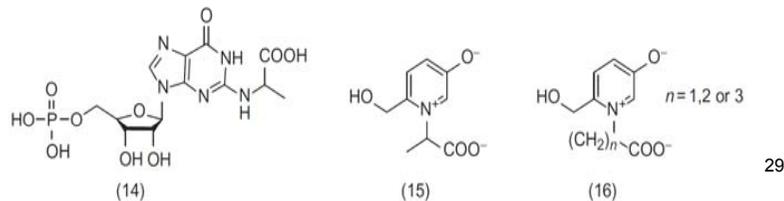
醛醇縮合在梅納反應的中間產物與後期階段都重要的反應之一，作為過多二羰基化合物(dicarbonyls)的接受體，以及可能移除在中間產物階段所產生的短鏈醛類。在食品的梅納反應後期階段，當由Strecker降解及脂質氧化兩者所產生的醛類量多時，醛醇縮合的機會加重。

醛醇縮合是否為有利的，取決於活性香氣化合物是否為原來的醛類或更複雜的醛醇產物。**Methylbutanals** 是典型的麥芽味(malty)，彼此互相或和phenylacetaldehyde反應而產生更具巧克力味的化合物。是故，若目標是巧克力風味，那醛醇縮合是必要的。

8.2.5 Generation of taste compounds

One area of Maillard chemistry, which is rapidly expanding, is **isolation of taste-active compounds**. Much of this work has been carried out by the **Hofmann research group**.

□ **Maillard-modified nucleotides**: 鮮味enhancer, 效力最強的 N^2 -(1-carboxyethyl)guanosine 5''-monophosphate (14)。從肉湯分離的 **multimodal taste enhancers**, 在水溶液中無味, 只在肉湯具活性; 第一個發現自牛肉湯的成分 **alapyridaine** (15), 來自丙胺酸和HMF (hydroxymethyl-5-furfural)。相關的系列化合物(16)具有苦味抑制活性。



29

8.2.6 Generation of antioxidants

There is accumulating evidence for the antioxidant properties of Maillard reaction products (**MRPs**); thus, thermal processing has another potential role in the control of flavour.

8.2.7 Generation of potentially harmful compounds

梅納反應產生幾百種化合物, 有關的討論都聚焦於香氣或滋味的的作用。更多的是生成作為顏色形成及其後的重合之中間產物, 但梅納反應也會產生一些潛在危害的化合物, 這些這不容忽視。

□ **丙烯醯胺(acrylamide)**: 在2002年發現於油炸或烘焙的馬鈴薯、小麥及黑麥製品, 引起全世界的關注, 因丙烯醯胺被IARC (1994) 歸類為**很可能的人類製突變物質**, 2002年兩篇報告發表於Nature, 指出它的形成和梅納化學密切相關。此後, 許多研究致力於鑑定主要前驅物質、釐清其形成途徑及開發緩解策略。

31

□ 肌酸creatine和Maillard-derived dicarbonyls如glyoxal乙二醛及 methylglyoxal甲基乙二醛之間的反應產生一系列以構造(17)衍生的化合物, 賦予a thick and sour mouth dryness and mouth fullness to a model broth solution。

□ 兩種苦味化合物(18,19)及兩種涼感化合物(20,21)分離自含 cyclotene及脯胺酸的模式梅納反應系統, 降解途徑不同: 脯胺酸的加熱脫羧基作用產生涼感化合物, Strecker降解生成苦味化合物。

□ 木糖及丙胺酸迴流3小時, 分離母構造(22)的一系列苦味化合物, 構造(22)的苦味閾值 $0.25 \mu\text{mol/kg}$ 。

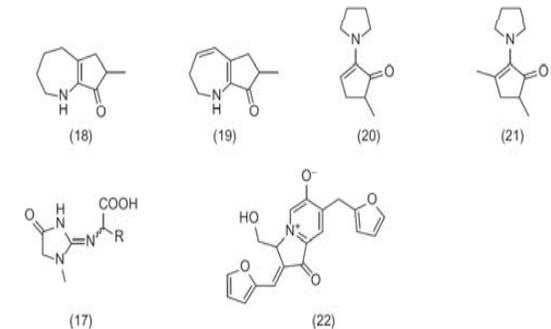
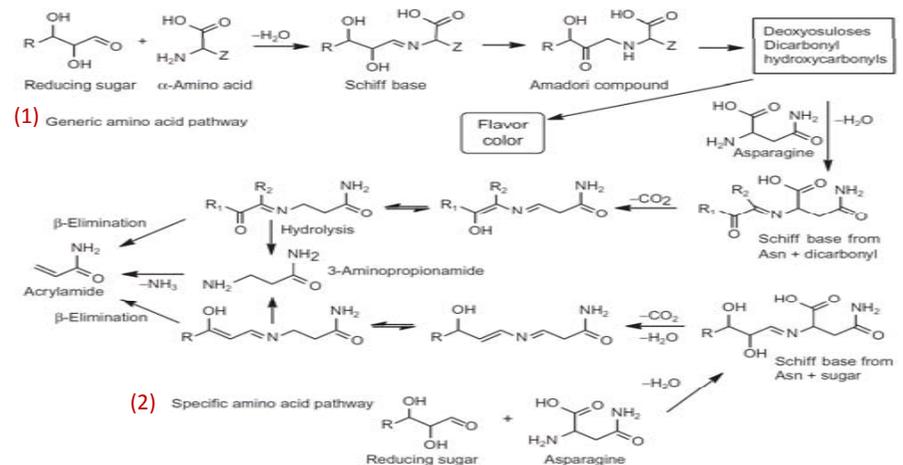


Figure 8.7 Examples of Maillard-derived tastants.

兩種途徑提出, (1) **generic amino acid pathway**: 同梅納反應的第一步驟, 形成反應性羰基物, 然後天門冬醯胺與之反應、進行Strecker降解的第一步驟而形成Schiff base, 但此含天門冬醯胺的 Schiff base 的裂解不同, 因而生成形成丙烯醯胺。(2) **specific amino acid pathway**, 直接從 glucose-asparagine Schiff base形成, 繞過ARP的形成及糖的斷片化。



□ Heterocyclic aromatic amines

有一群約20種 highly mutagenic heterocyclic aromatic amines (HAAs)，國際認定的常用縮寫如 IQ、MeIQ、MeIQx 及 PhiP，這四種特別被IARC (International Agency for Research on Cancer) 歸類為 possible or probable human carcinogens. They are formed in mixtures of reducing sugars, creatinine and amino acids and are therefore produced in the Maillard reaction when creatine or creatinine are also present.

煮熟肉中的生成與醃製時減少其形成。紅酒及啤酒醃製、富含抗氧化物的滷汁對煎烤牛肉有效，綠茶、葡萄籽萃取物也有效，白菜中 isothiocyanates 為關鍵成分可降低煮熟肉的致突變性。

(備註) The compounds found in food (meats) are formed when creatine (a non-protein amino acid found in muscle tissue), other amino acids, and monosaccharides are heated together at high temperatures (125-300°C or 275-572°F) or cooked for long periods of time. HCAs form at the lower end of this range when the cooking time is long; at the higher end of the range, HCAs are formed within minutes.

8.2.8 Controlling the Maillard reaction

鑒於梅納反應所生成化合物的多樣性，如能引導梅納反應朝向所需的滋味及香氣化合物就特別重要，預防 burnt notes 及可能致突變物質的形成。Strategies to achieve this are numerous, and some of the more successful approaches are discussed below.

□ Choice of amino acid：梅納反應中的胺基酸扮演兩種不同的角色。其一推動反應的第一步驟，任何胺基酸都可參與但反應性有所不同，其二特定胺基酸透過 Strecker 降解產生特定香氣之角色。次頁表8.1。

Table 8.1 The role of amino acids in the Maillard reaction^a

Amino acid	Strecker aldehyde	Aroma	Odour threshold ^a (µg/kg)
Highly odour-active compounds			
Valine	2-Methylpropanal	Malty note	0.5
Leucine	3-Methylbutanal	Malty	0.5
Isoleucine	2-Methylbutanal	Malty	1.5
Phenylalanine	Phenylacetaldehyde	Honey/rose	5.2
Methionine	Methional	Cooked potato	0.4
Reactive intermediates			
Glycine	Formaldehyde	Meaty aroma	
Alanine	Acetaldehyde		
Cysteine	Acetaldehyde, ammonia and hydrogen sulfide		
Serine	Glycolaldehyde (CH ₂ OH-CHO)		
Threonine	2-Hydroxypropanal		

- Combinations of Strecker aldehydes via aldol condensation can be used to target other notes. Chocolatey notes can be produced by combining phenylalanine and leucine – their respective Strecker aldehydes undergo aldol condensation to produce cocoa hexenal.

□ Concentration of precursors

在許多食品產品，前驅物質的濃度是造成風味變動的來源之一。這些前驅物質在生物系統中也會有自然的變動，且生物系統更受到收穫前與後、或者宰殺前與後條件的影響。

Postmortem conditioning at 4°C was shown to alter the natural concentrations of precursors present in 牛背最長肌, particularly ribose and cysteine, which are required for the development of meat aroma (Koutsidis et al., 2008). The addition of ribose to an aqueous beef extract prior to cooking led to an increase in most Maillard volatiles (Balagiannis et al., 2010). The addition of glycine to pet food prior to cooking led an increase in pyrazines (Parker et al., 2009), and small changes in the concentration of ribose, rather than any of the other potential precursors, led to an increase in the meaty character impact compound 2-methyl-3-furanthiol (Aliani and Farmer, 2005).

Equally in fish, it was shown that the natural variation of precursors, as well as addition of cysteine, led to significant changes in the aroma profile of cooked salmon (Methven et al., 2007).

The natural variation in plants is just as critical. A deficiency in sulfur during the growth of wheat led to an increase in free amino acids in the raw flour which, when cooked, led to an increase in Strecker aldehydes, aldol condensation products and pyrazines. However, this also led to an increase in acrylamide, which was up to six times higher in the flour from wheat grown in sulfur-deprived soil (Elmore et al., 2008).

Potatoes are particularly susceptible to changes in Maillard precursors, because during storage they are prone to cold-sweetening, a process that produces glucose and fructose thus boosting the supply of Maillard precursors.

馬鈴薯貯於12°C一個月，和未貯存比較，糖濃度增為2倍，貯於4°C的增加量更多，包含許多的芳香族胺基酸。這使烤馬鈴薯產生的揮發化合物增加，Strecker 醛類、醛醇縮合物、吡嗪類(pyrazines)及硫化物等含量都上升，也確認丙烯醯胺與風味的關連性以及一個共通的形成途徑。

Thus, changing levels of precursors in raw ingredients has a significant impact on the volatile profile of the cooked products. Foodstuffs rich in amino acids such as potatoes or meat are likely to be significantly influenced by changes in sugars, rather than by changes in free amino acids, which can be present in excess. Alternatively, in sugar-rich foodstuffs, such as milk powder, the sugar is in excess and the free amino acids limit the production of flavour, which in heated milk is often undesirable anyway.

▣ Changes in pH

梅納反應中多數的步驟都對 pH 敏感，pH的小變化能改變產品的香氣輪廓。

The first step has an optimum pH that is weakly acidic, maximising protonation of the carbonyl group making it a better electrophile but, at the same time, ensuring that the amine group is not protonated.

在中間產物階段，pH 引導反應進行1,2- 或者2,3-烯醇化途徑(圖8.4)，高pH 促進反應性中間產物的形成、Strecker 降解及氣味活性化合物如pyrazines、furanol 及 maltol 的生成；而低pH 傾向有利於環狀化，因而較少量的氣味活性化合物如HMF及2-furfural生成。但低pH 也有利於含硫化合物的形成。

這些的路徑並不是互相排除的，例如肉在pH 5-6，發現許多賦予meaty notes的含硫化合物，但也存在足夠量的pyrazines及pyrroles 提供烘烤牛肉的烘烤特徵氣味。肉在過高的pH下處理會欠缺風味。

□ Processing conditions: time, temperature, water activity and pressure

在梅納反應過程，時間與溫度條件都扮演角色。對穩定的化合物如 pyrazines，隨時間與溫度的增加其生成持續提高，但較不穩定的化合物則常達高峰後降解途徑就占優勢。

低水活性下的梅納反應性較高。

高壓加工：物理化學的定律表示高壓有利於兩個分子變一個分子之反應(梅納反應的第一步驟)而不利於分子的斷片。由於多數的梅納反應是關於糖類與胺基酸類的裂解，故無疑地，高壓會抑制梅納所衍生香氣化合物的形成。

41

□ Interactions with other components of the food

和食品中其它組成分的交互作用將使梅納反應添上另一層的複雜性，這也是簡單化模式(通常是水溶液)下的梅納反應難以轉變為真正食品的原因。

◆ 蛋白質：具有一些的作用。

蛋白質含額外的胺基可參與最初的醯胺縮合，以及催化不存在游離胺基酸時的梅納反應，在肉類系統中屬重要的。

離胺酸的 ε-胺基參與反應時，蛋白質營養價值降低。

後續的裂解途徑不同，蛋白質結合的 carboxymethyllysine 及 lysylpyrraline 會阻止香氣化合物的形成。

蛋白質會共價鍵結至硫醇類(thiols)及二硫化物類(disulfides)，故從系統中移除有效的氣味物。

42

◆ 脂質：物理與化學方式改變梅納反應。

物理方式。改變前驅物質的溶解性及分配(partitioning)，結構脂質(structured lipids)可促進 2-methyl-3-furanthiol 的形成。

化學方式。脂質氧化產生各種醛類可參與羰-胺縮合及醛醇縮合，有可能和Strecker醛類競爭反應性中間產物，也能同硫化氫反應，從系統移走硫的主要來源。

◆ Flavonols 及 hydroxycinnamic acids 改變梅納反應的進行。

43

8.3 Lipid oxidation

脂質氧化對風味形成是重要的，尤其油炸食品，大多數氣味活性揮發化合物都是脂質衍生的。本節僅針對熱加工期間來自自氧化的主要揮發性化合物，以油酸做說明。

8.3.1 Initiation

During the initiation phase, hydrogen is abstracted from the lipid to leave a lipid radical, which reacts with molecular oxygen to form a lipid hydroperoxide (圖8.9). Hydrogen abstraction from unsaturated fatty acids forms more stable radicals due to conjugation of the radical with the double bonds, and unsaturated fatty acids are therefore more prone to oxidation, particularly at low temperatures. Saturated lipids are relatively stable by comparison, and their degradation becomes more important at higher temperatures – i.e., during thermal processing.

44

8.3.2 Generation of aroma compounds

- The second phase involves the breakdown of the lipid hydroperoxides by cleavage of the C—C bond on one side or other of the radical. Because there is no double bond to guide the initial abstraction of hydrogen, saturated fatty acids degrade to form series of alkanes, alkanals and alcohols with a range of chain lengths; however, the major products from triglycerides, such as tristearin, are medium-chain (C6–C10) aldehydes, alcohols, alkanes, carboxylic acids and lactones.
- 以油酸為例(圖8.9)。

45

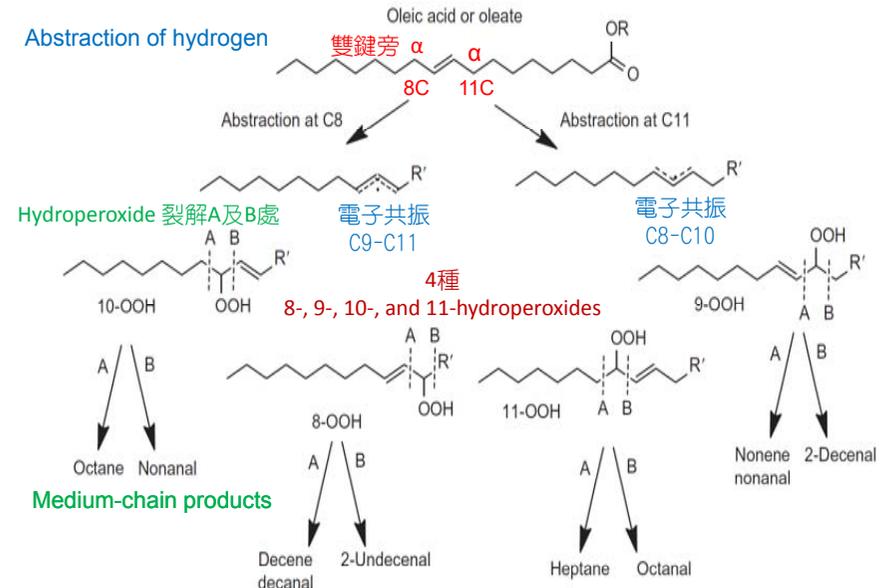


Figure 8.9 Oxidation of oleic acid.

(續) The dominant pathways are influenced by the **reaction conditions** and by the **relative stability of the lipid radicals** and the **compounds that are formed**.

- 在模式系統，**室溫下**油酸的主要降解產物為**壬醛**(nonanal; 40-60 wt%)，而在**烘烤及油炸的溫度(192°C)**，主要產物包括**壬醛**(22%)、**2-癸烯醛**(2-decenal; 17%)及**2-undecenal**(11%)，賦予green、fatty notes，分別從10-OOH、9-OOH及8-OOH hydroperoxides的β-斷裂生成(Grosch, 1987)。
- 反應性最大的為多元不飽和脂肪酸(PUFAs)，比單元不飽和脂肪酸與完全飽和脂肪酸分別約高出10及100倍的反應性。在**亞麻仁油酸**，抽離氫原子的機會更多，但以**C11位置**最有利，因都在兩個雙鍵的α位置。所形成自由基的互變異構化產生C9及C13兩處的穩定的自由基，然後在A或B處斷裂而使 alkanals、2-alkenals、2,4-alkadienals 及環狀化產物譬如 2-alkylfurans 等形成。

47

次亞麻仁油酸及花生四烯酸提供更多的可能途徑，導致一些不飽和醛類的生成。

在溫和條件下，次亞麻仁油酸oxidation product of linolenic acid (ω-3)的主要氧化產物為 (E,Z)-2,4-heptadienal (40%)，其次為 (Z)-3-hexenal (11%) 及 2,4,7-decatrienal (11%)；若血紅素(haem)存在，propanal、(Z)-2-hexenal 及3,5-octadien-2-one是主要產物。在250°C下、ethyl linolenate 產生 2-ethylfuran 及一系列的乙基酯類。

花生四烯酸(ω-6)的降解產物類似於亞麻仁油酸所產生的 [hexenal、(Z)-2-heptenal 及(E,Z)-2,4-decadienal]。

鑒於多元不飽和脂肪酸相對於其更飽和的同族，以及多數所生成化合物的高氣味活性，常是這些化合物對於揮發物樣貌的影響最大。因而，生鮮原料的脂肪酸樣貌對香氣輪廓的形成影響最大，這特別關係於肉香氣，有許多因素尤其品種、餌料及飼養都能影響動物的脂肪酸組成。

48

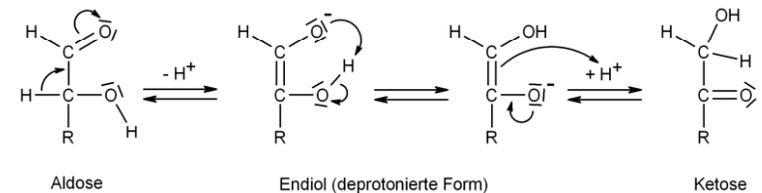
8.4 Other reactions

Although the greatest proportion of aroma is derived from sugars, amino acids and lipids, there are other components of food that generate odour-active compounds. **Caramelisation**, **thermal breakdown of ascorbic acid and thiamine** produce reactive intermediates that are common to the Maillard reaction. **Ferulic acid**, however, is the starting material for generation of vanillin and a series of related methoxyphenols (guaiacols 愈傷木酚類). **Carotenoid derivatives** (e.g. β -damascenone in boiled sweet potato (Nakamura et al., 2013) and β -ionone in boiled carrots (Buttery and Takeoka, 2013)) as well as **terpenes** (萜烯類) present in herbs and spices also contributes to the aroma of cooked food, particularly of cooked fruit and vegetables.

49

8.4.1 Caramelisation

如梅納反應，焦糖化乃糖裂解產生顏色及香氣。胺基酸不存在催化此反應，需要低水分狀態及溫度超過 150°C ，糖裂解經由 the Lobry de Bruyn-Alberda Van Ekenstein transformation (鹼催化的醛糖-酮糖異構化反應；下圖) 而發生，隨後脫水、環狀化及斷片化，不同於梅納反應的中間產物階段。氣味活性化合物是以糖斷片產物(譬如 hydroxypropanone及hydroxybutanone)的醛酮縮合而形成，例如產生cyclotene 及 sotolone。生成Class 1及2 焦糖，加鹼(或酸)使反應快速進行，或生成Class 3及4 焦糖時添加氨，食品工業中都當作著色劑。



50

- 焦糖化反應也會導致風味的形成。Diacetyl 雙乙醯是一種重要的風味化合物，焦糖化第一階段期間產生，主要提供 a buttery or butterscotch flavour。除双乙醯之外，也產生數百種風味化合物例如furans 呋喃類之hydroxymethylfurfural (HMF) 及 hydroxyacetyl furan (HAF)，furanones 呋喃酮類之 hydroxydimethylfuranone (HDF)、dihydroxydimethylfuranone (DDF) 與來自雙糖的 maltol 與來自單糖的 hydroxymaltol。
- HMF is found in honey, juices, milk but also in cigarettes. HAF has a sweet aroma and a low odour threshold. Maltol has a taste reminiscent of freshly baked bread and is used as a flavour enhancer (E636) in breads and cakes.

51

8.4.2 Ascorbic acid

抗壞血酸的非酵素性褐變伴隨著梅納反應的氣味活性化合物生成，抗壞血酸的降解提供 a pool of intermediates containing reactive dicarbonyls and hydroxycarbonyls，諸如 glyoxal、methylglyoxal、2,3-butanedione、1-deoxyopentosulose 等，這些也是梅納反應生成的常見化合物，會再繼續反應形成氣味活性化合物。2010報告指出抗壞血酸和半胱胺酸在水相緩衝液(141°C 、 $\text{pHs} > 5$)加熱所產生揮發物，許多是貢獻肉風味之化合物譬如 thiophenes、thiazoles、pyrazines 及 cyclic sulfur compounds。另採用 dynamic headspace extraction 而非 SPME 的 2013 報告則指出，含抗壞血酸及半胱胺酸的緩衝液模式系統中，2-methyl-3-furanthiol 及許多相關的二硫化物類生成，這些化合物直接從抗壞血酸的降解而生成，即繞過梅納反應早期階段。

52

8.4.3 Degradation of thiamine 硫胺

Thiamine is an important precursor of flavour that is exceptionally important in meat aroma, but also can lead to off-flavours in foods where meaty notes are out of place.

The **furan derivative 2-methyl-3-furanthiol**, as well as its **disulfide**, belongs to the aroma impact compounds of boiled beef and other meats. Boiling an aqueous solution of **L-cysteine (0.65 mM)** and **ribose (1.34 mM)** produced only 0.2 µg/L 2-methyl-3-furanthiol. 但當核醣被濃度很低(0.06 mM)的 **thiamine** 取代，其產量增加1500倍而達 300 µg/L。

因此，肉香氣中 **2-methyl-3-furanthiol** 的最重要前驅物質似乎是 **thiamine** 及作為硫化氫來源的 **L-半胱氨酸** 組合。

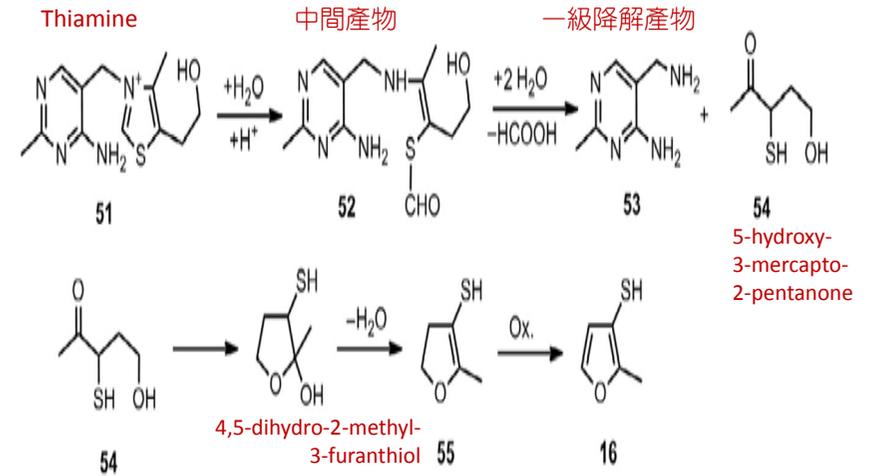
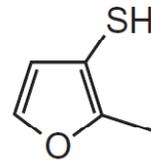


Figure 9.14 Formation of 2-methyl-3-furanthiol (16) from thiamine (51) via 5-hydroxy-3-mercapto-2-pentanone (54) (Van der Linde et al., 1978).

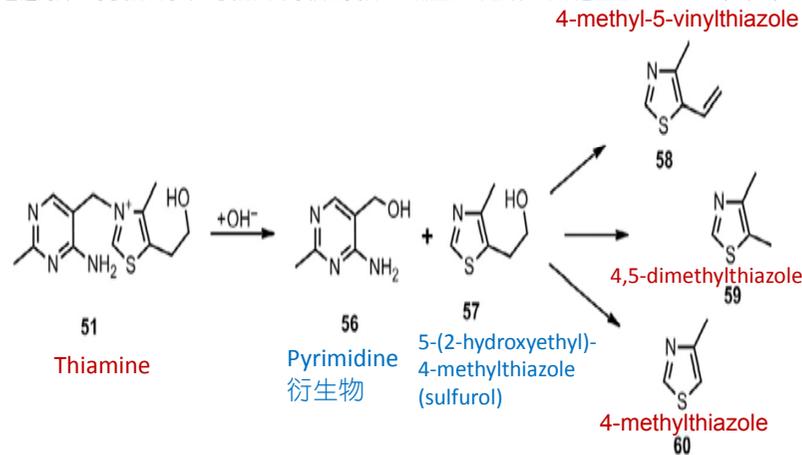


Figure 9.15 Formation of thiazoles (58-60) from thiamine (51) (Guentert et al., 1990).

8.4.4 Ferulic acid

雖然食品中的大多數香氣活性化合物產生自醣類、胺基酸及脂質，不容忽視的一個非常重要的例外為 **vanillin 香草醛**。香草醛及其相關的化合物譬如 **guaiacol 愈創木酚 (smoky)** 及 **p-vinylguaiacol 對-烯基愈創木酚 (smoky, spicy)** 衍生自木材木質纖維素中存在的阿魏酸的加熱與氧化性裂解(圖8.10)。米糠是阿魏酸的豐富來源，商業上使用做為香草醛的生物轉換之起始物質。

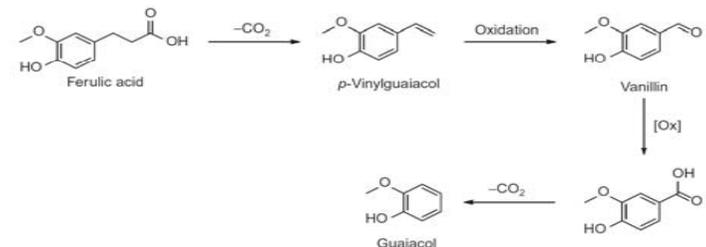


Figure 8.10 Formation of vanillin and guaiacols. From Cerny (2010).

8.5 Process flavours

Process reactions are designer Maillard reactions performed outside the food environment from highly tailored precursors that are chosen to target specific compounds, groups of compounds and aromas. They are carried out using typical Maillard precursors under carefully controlled conditions of time, temperature and pH, which mimic conventional cooking but have been optimised to maximise the desired flavour. They capitalise on the wealth of flavour chemistry that has been developed over the past 50 years, particularly in understanding the thermal generation of aroma. The more complex examples integrate knowledge of Maillard chemistry, lipid chemistry and vitamin breakdown in a holistic approach to produce a rounded product with aroma, taste (and colour). They are widely used in the food industry, particularly to flavour meat products and meat-flavoured soups and snacks.

Table 8.2 Examples of some early process flavour formulations

Beef flavouring		Chicken flavouring	
Ingredient	Quantity (kg)	Ingredient	Quantity (kg)
L-Cysteine hydrochloride	80	L-Cysteine hydrochloride	100
Protein hydrolysate liquid 40% total solids (from soya, maize or wheat gluten)	1000	Wheat gluten hydrolysate liquid 40% total solids	1000
D-Xylose	100	D-Xylose	60
		Chicken fat	500
		Water	3000
Heated under reflux for 3 h with stirring. Cooled within 30 min. Sieved. Spray dried with carrier (60 parts flavour to 40 parts carrier) to produce a beef flavour powder		Heated under reflux for 2 h with stirring. Cooled to 80–85 °C. Glyceryl monostearate (20 kg) added with vigorous stirring. Carrier added (60 parts flavour to 40 parts carrier). Stirred for 30 min. Homogenised mixture spray dried to produce a chicken powder	

□ The FDA considers that process flavours are ‘Generally Recognised as Safe’ (GRAS) based on the following:

1. The manufacturing process is related to high-temperature cooking.
2. There is a selection of ingredients similar to the preparation of gravy. The belief is that process flavours are produced on the selection of natural ingredients that have been found to create a high flavour note when cooked at a temperature similar to gravy.
3. The use level of process flavours is low, as is true of all flavours; therefore, the consumption rate is low in consumers’ diets.

□ Thermal process flavourings are legislated in the European Union under Regulation 1334/2008 (European Union, 2008). The definition is:

‘Thermal Process Flavouring’ shall mean a product obtained after heat treatment from a mixture of ingredients not necessarily having flavouring properties themselves, of which at least one contains nitrogen (amino) and another is a reducing sugar; the ingredients for the production of thermal process flavourings may be:

- (i) Food and/or
- (ii) Source material other than food.