

## 第8章：食品中的香氣化合物導論

From "Flavour Development, Analysis and Perception in Food and Beverages,

1- introduction to aroma compounds in foods ", 2015 Elsevier Ltd.

### 1.1 Introduction to aroma

食品香氣的功能：

- conveying the essential character of the food
- providing variety and interest to what we consume
- alerting us to rancid and unsafe food
- stimulating the appetite
- providing an emotional link to past experiences.

1

### 1.2 Sensomics (感官組學) and some definitions

- **Flavor chemists** 面臨的挑戰之一為：determining which of the many thousands of volatile compounds, that have been identified by increasingly powerful analytical instrumentation, actually contribute to the aroma profile of the food.
- 這只靠儀器無法達成；Hofmann's研究團隊已設計出應用人類鼻子(非常靈敏的偵測器)的方法，並結合氣相層析-嗅聞技術(olfactometry) (**GC-O**)、感官分析及正確的定量法。
- 本文只定義用來測定複雜食品萃取出物中**氣味活性組成分 (odor-active components)**之**感官組學**步驟中的一些重要元素。

註：The research at the Hofmann's lab encompasses a unique methodology, coined **SENSOMICS**, 透過結合最先進的天然物分析學、人類心理物理學技法與生物資訊學工具的新學科。

3

### ◆ 提供風味的化合物特徵：

高揮發性、  
低分子量化合物、  
食品中的量低。

- ◆ 相較於顏色為三原色組合、滋味為五(或六種)基本味構成，we have the ability to detect and recognize thousands of different aromas, each being made up of potentially hundreds of volatile compounds. In the case of complex cooked foods, such as meat and coffee, the number of volatile compounds identified reaches well beyond 1000.

- ◆ 本文綜述食品產品中已鑑知的香氣化合物種類，進而強調一些主要食品類別的**特徵影響化合物 (character impact compounds)**。

### 1.2.1 Gas chromatography-olfactometry (GC-O)

- GC-O確定哪些香氣化合物很可能貢獻於食品的香氣，適當條件下萃取香氣化合物後，萃取出物中的化合物以GC分離，從管柱沖提出時，由經過訓練的人員嗅聞品評，描述香氣並估測強度。
- 可參考很實用的GC-O綜述(Delahunty et al., 2006. J. Sep. Sci. 29, 2107-2125).

### 1.2.2 Aroma extract dilution analysis (AEDA)

**香氣萃取出物稀釋分析(AEDA)** 包括GC-O評定香氣萃取出物，鑑定全部的氣味活性化合物，即系列稀釋後的萃取出物重複做**GC-O**，一直到測出最強效的香氣化合物類，**The compounds persisting through the final dilutions are deemed to be those that contribute to the aroma of the food.**

4

### 1.2.3 Flavour dilution factors

- **相對風味稀釋 (relative flavour dilution; FD) 係數**定義：GC-O分析時，香氣消失前的原萃取物的稀釋倍數。  
例如，原萃取物以1:1方式作一系列的稀釋，第一次稀釋後香氣即消失的那些化合物的FD係數為2，第二、三次稀釋後消失，其FD係數為4、8。此係數明顯依存於原萃取物的濃度，但FD係數1024或2048不常見，以1:2稀釋方式的系列稀釋可用來降低GC-O評定的所需次數(FD係數變為 3, 9, 27...等)。
- 實際上，多數研究者僅採用一或二位經訓練的評定員執行AEDA，但也有採用數位評定員再統計取其平均FD係數。而以1:10方式稀釋，就需要較多的評定員。

5

### 1.2.5 Odour thresholds

- **閾值濃度 (threshold concentration)**定義：人最初感覺一刺激物的濃度。在香氣又分 **detection threshold** – the point at which the individual can sense an aroma, or a **recognition threshold** – the point at which an individual can recognise the aroma.
- 由於各自的香氣閾值變動會達幾次方幅度，氣味閾值通常採用一組評定員測定，半數評定員能感知該香氣的濃度即是。許多氣味閾值都可從文獻查知，但必須注意這些是在油、水或空氣中、或採用GC-O測定。

7

### 1.2.4 Stable isotope dilution analysis

- **風味稀釋 (FD) 係數**最高的化合物乃受重視的對象，但這仍取決於萃取物是如何的取得。  
徹底萃出的方法如**溶劑萃取**或**SAFE**，會反映食品的組成，但造成處理期間大部分揮發組成分的損失，個別組成分的相對揮發性也難以解釋，故高分子量化合物的作用可能被誇大。針對此理由，常在下一步驟正確定量最重要的化合物，通常10-15種。  
感官組學中最常採用的定量技法為**穩定同位素稀釋分析**；加入一定量有興趣的化合物所有的同位素標識標準品後再萃取，作為已知參考品，測出有興趣的化合物。
- 註：溶劑輔助風味蒸發(Solvent-assisted flavour evaporation; **SAFE**)發展自高真空轉移技術，即揮發物在真空系統下，從較高溫度的區域轉移至非常低溫區域而與非揮發物質作分離。

6

### 1.2.6 Odour-activity values (OAV)

- 化合物的氣味閾值與在萃取物中的濃度測出後，就可計算 **氣味活性值(OAV) = conc. / threshold**  
 $OAV > 1$  表示化合物的存在量高於閾值，有可能貢獻於香氣的構成，但OAVs 可能誤導，大多數化合物的感知強度和濃度不成正比關係，當濃度增加呈現降低的相關。換言之，高於閾值幾次方大小的OAV 若加倍，對所知覺香氣的影響小，相對的，在閾值附近的OAV的加倍，可能會有重大的影響。

8

### 1.2.7 Recombinates

□ FD係數及氣味活性值(OAV) 提供不同但互補的訊息，但要查明食品中個別化合物的角色，唯一方法為**重構香氣**，以代表性基底產生重組物，重組物的香氣通常以感官品評小組評定，並和原萃取物比較。如匹配不錯，就表示貢獻香氣之所有化合物都已鑑定，若非如此，就繼續找尋漏失的組成分。

### 1.2.8 Omission tests

□ **逐一移除重組物中的每個化合物**，可測出那些真正影響香氣輪廓的化合物。同樣的，透過每一揮發物濃度小變化的香氣耐受性，可評定在濃度部分變化的影響。實際上，此種作法指出哪些揮發組成分是值得鎖定作為風味最適化。

9

表1.1 常見食品中的特徵影響化合物

Table 1.1 Character impact compounds in common foods

Compound	Characteristic aroma
<i>Vegetables</i>	
Methional (55)	Potato
2-Methoxy-3-isobutylpyrazine	Bell pepper
Hexanal	Green beans
( <i>E,Z</i> )-2,6-Nonadienal	Cucumber
1-Octen-3-ol (6)	Mushroom
5-Methylthiopentanimitrile (76)	Broccoli, cabbage
2,4-Dithiapentane (57)	Truffle oil
<i>Fruits</i>	
4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-one (raspberry ketone) (11)	Raspberry
3-Methylbutyl acetate (15)	Pear drops
Allyl hexanoate	Pineapple
$\gamma$ -Decalactone (4-decanolide) (17)	Peach

11

### 1.2.9 Character impact compounds 特徵影響化合物

□ 多數食物的**揮發物輪廓(volatile profile)**都包含許多氣味活性化合物，但其中**只極少數實際提供食物的特徵**。例如煮熟肉包含數百種氣味活性化合物，有許多是賦予一般美味、烘烤或油炸**主調**，這些也存在餅乾、薯條、堅果等，其餘賦予看似無關的香氣譬如 green、rose、mushroom 及棉花糖。

□ **僅少數的化合物賦予特徵的肉香氣**，最常見例 **2-甲基-3-呋喃硫醇**(2-methyl-3-furanthiol; 62)及**雙(2-甲基-3-呋喃基)二硫醚**[bis-(2-methyl-3-furan) disulfide] 稱為肉的特徵影響化合物，若缺兩者，就無法認出該食品。有趣的是，2-甲基-3-呋喃硫醇提供所有肉類**共通的主調**，**種類特徵**則由其它特徵影響化合物提供。

□ **不是所有食品都有特徵影響化合物，unique character可能**是由香氣化合物的組合而成。例如紅酒並無特徵影響化合物，雖個別的紅酒確實含有一些很容易識別的香氣。

10

#### Spices and herbs

Thymol	Thyme	麝香草
Eugenol	Clove	丁香
L-Carvone	Caraway	香芹籽
( <i>E</i> )-2-Undecenal	Coriander	香菜
(-)-Menthol (27)	Mint	薄荷
<i>Cereals/grains</i>		
2-Acetyl-1-pyrroline (46)	Cooked rice, popcorn	
6-Acetyl-1,2,3,4-tetrahydropyridine (48)	Bread crust	麵包皮
2-Methylimino-3-butanone (43)	Com tortilla	玉米餅

12

<b>Meat</b>		
2-Methyl-3-furanthiol (62)	Cooked meat	
Bis-(2-methyl-3-furan) disulfide (E,E)-2,4-Decadienal (3)	Aged prime rib of beef	
12-Methyltridecanal	Roast chicken	
4-Methyloctanoic acid (22)	Beef tallow	
	Sheep meat	
<b>Sweet</b>		
4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (vanillin) (41)	Vanilla 香草	
Dimethyl-4-hydroxy-3[2H]furanone (furanol) (32)	Candy floss, burnt sugar 棉花糖	
(E)-5-Methyl-2-hepten-4-one (filbertone)	Hazelnuts 榛果	
Phenylacetaldehyde	Rose 玫瑰	
2,3-Butanedione (diacetyl) (10)	Buttery, creamy, butterscotch 奶油糖	

13

### 1.3 Structure, aroma and occurrence of compounds containing carbon, hydrogen and oxygen

介紹已鑑定的一些揮發香氣化合物(圖 1.1)。

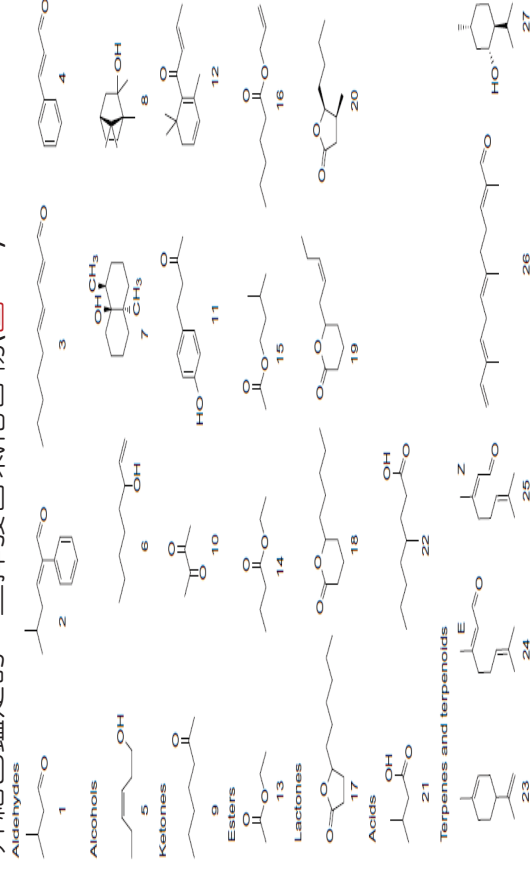


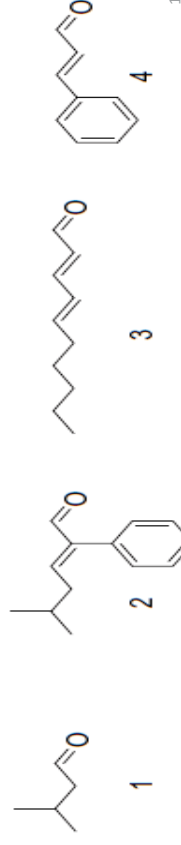
Figure 1.1 Examples of odour-active compounds containing carbon, hydrogen and oxygen. 14

#### 1.3.1 Aldehydes

醛類是食品或調味料中極常見的組成分，氣味閾值低。

- 直鏈(無支鏈)醛類無所不在，乙醛是許多水果風味的關鍵組成分，賦予fruity ether notes；C3-C5醛類(propanal 丙醛、butanal 丁醛及pentanal 戊醛)提供chemical/malty/green note。
- 支鏈C5醛類：2-及3-methylbutanal (1) 閾值低，多數煮熟食物與生鮮水果及蔬菜中都存在，賦予 a very chemical note，尤其GC-O評定時，但稀釋後提供 malty、bitter cocoa notes，許多malty and chocolate aromas所必要的組成分。

Aldehydes



15

- C6醛類特徵變成green。己醛 hexanal 本身提供green-bean 及 cut-grass 特徵，例如貢獻綠豆及青蘋果的fresh green aroma 及許多水果香氣輪廓中的 leafy and less ripe notes；在許多蔬果中，都屬FD係數最高者；在甜櫻桃，連同其它C6醛類及醇類是主要構成分；熱加工過程中己醛也生成，故煮熟食物中以GC-O常測出。

- 當鏈長增加超過C6，醛類變成同時具有 fruity/floral 及 fatty 描述語，取決於存在濃度。辛醛 octanal 仍具有 a fruity note with a fatty character，癸醛 decanal 特徵為 orange with fatty under notes。若鏈長再增，特徵就變為fatty。

- 醛類在所有種類的水果都很常見，較長鏈的醛類(衍生自脂質)在肉類、魚及油炸糕點中含量多。Isobranched 及 ante-isobranched 醛類如 12-methyltridecanal 已鑑定是煮牛肉的特徵影響組成分，以及燉牛肉中OAV值最高的化合物之一，但在重組物之中，它的添加對香氣的作用小。

16

□ **不飽和醛類**的氣味閾值較低，常是特徵影響化合物，夥同較短鏈醛類一起提供 green aroma。

**順-3-己烯醛(cis-3-hexenal)**在水中的氣味閾值0.25 µg/kg，給予番茄一種特別生鮮的主調(a particularly fresh note)，也是石榴、柑橘及蘋果(同上作用)、以及剛採摘香菜的重要組成分；它迅速異構化為**反-2-己烯醛(trans-2-hexenal)**，特徵為 green，但次特徵為 bitter 及 stink-like (腐臭般) (a less clean fresh aroma)，氣味閾值為順式的100倍，生鮮水果貯藏後鮮度感覺下降，可能來自這般的轉化。

17

□ **Branched 2-alkenals** 常是兩個醛類間的醛醇縮合所生成，例如 5-methyl-2-isopropyl-2-hexenal (木香、薰衣草香) 或稱**巧克力己烯醛(cocoa hexenal)**的 5-methyl-2-phenyl-2-hexenal (2)，很重要的巧克力香氣。

□ 有兩個**雙鍵的許多醛類**都是氣味閾值低。

2,4-alkadienals are particularly important in fried aromas and have a characteristic fried chip note when assessed by GC-O.

(E,E)-2,4-Decadienal (3) imparts a characteristic fried note, although some assessors describe the same note as lemon or citrus. The aroma threshold in water is 0.2 µg/kg and it is also reported to provide the species character in fried chicken. The C9 analogue, 2,4-nonadienal, imparts a similar fried note, but a shift in the position of the double bond to (E,Z)-2,6-nonadienal gives the character impact compound responsible for the aroma of cucumber.

19

在C7不飽和醛，香氣開始轉為fatty，2-庚烯醛(2-heptenal)被描述為green and fatty，更強效的異構物 4-庚烯醛被描述為 potatoey，也被喻為亞麻籽油及很典型的羊脂味。它在許多食物產品都是氣味活性的，特別是肉，但似提供魚及水產品的characteristic fishy aroma。

C9的(Z)-6-nonenal提供未成熟香瓜(Charentais品種)一種黃瓜主調，從C10 (2-decenal)至C14 (2-tetradecenal)，(E)-2-alkenals 在香菜中豐富，提供典型的香氣特別是(E)-2-undecenal。

18

□ 和 2,4-alkadienals 關係密切的 trans-4,5-epoxy-(E)-2-alkenals，許多都存在於食物，全具有 a metallic odour，其中最強效的trans-4,5-epoxy-(E)-2-decenal 在豆奶、馬鈴薯脆片及紅茶中都屬FD係數高者，其順式及反式異構物賦予紅茶湯的 sweet juicy notes。氣味閾值(6 x 10<sup>-7</sup> µg/kg)極低。

□ **含芳香族環的醛類**譬如 benzaldehyde (cherry, almond)、phenylacetaldehyde (rose, honey) 及 cinnamaldehyde (4 (cinnamon) 是食物及風味料的重要組成分，香氣化合物之最普遍存在的 vanillin，即是醛的一種，化學名 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (41)。

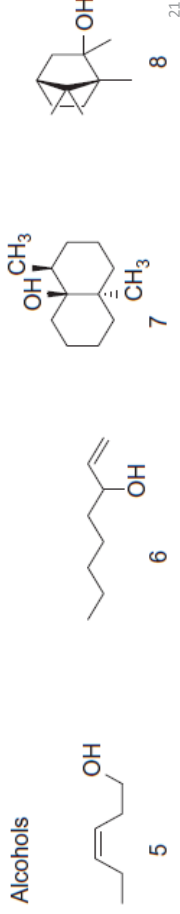
20

### 1.3.2 Alcohols

醇類在食品及風味料中也豐富，但對香氣的貢獻不及醛類。

- 直鏈醇類在水果中豐富，大抵隨成熟而增加。
- 含有雙鍵，官能特性改變。cis-3-hexen-1-ol (5) 賦予一特徵的 green leaf note，而 1-octen-3-ol (6) 是洋菇的特徵影響化合物。
- Geosmin (7) 及 2-methylisoborneol (8) 都屬 bicyclic 醇類，賦予 earthy、musty notes 且氣味閾值很低。在甜菜及玉米筍，Geosmin 賦予特徵的主調，其存在乃因所成長的土中放射線菌的作用，這些化合物也常導致飲用**水的不良氣味**。

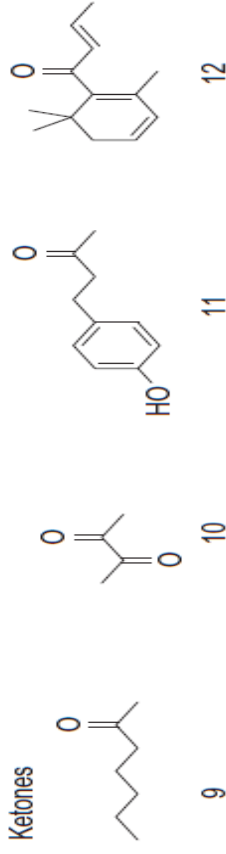
Alcohols



21

- 類胡蘿蔔素衍生的酮類，例如 β-ionone (對覆盆子也重要) 及 β-damascenone (12) 分別提供果園水果 a pippy note，還有譬如莓類、番茄及蘋果的 a deep juicy notes。兩成分提供紅辣椒及胡蘿蔔的 woody notes，但 FD 係數最高的是 linden ether (3,6-dimethyl-2,4,5,7a-tetrahydrobenzofuran)。

Ketones



23

### 1.3.3 Ketones

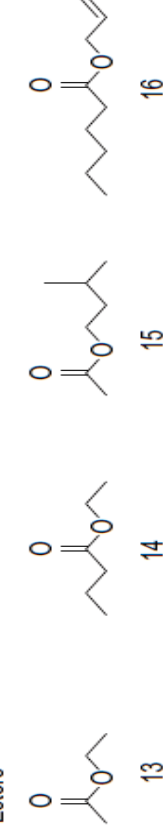
- 直鏈 methylketones (2-位置羰基) 譬如 2-heptanone (9)，賦予 a blue cheese 及 a fruity pear aroma，相對的，3-octanone 產生 earthy、mushroom notes。
- α-dicarbonyl compounds 如 2,3-butanedione (10) (diacetyl) 及 2,3-pentanedione 的閾值甚低，提供許多**煮熟食物的 buttery、creamy notes**。
- 一些結構更複雜的酮類在香氣上具有關鍵作用：例如 (E)-5-methyl-2-hepten-4-one (filbertone) 是**榛果**的特徵影響化合物，許多**水果**中存在的 6,10-dimethylundeca-5,9-dien-2-one (geranyl acetone) 賦予 a floral rose aroma，以及從**覆盆子**分離的 4-(4-hydroxyphenyl)butan-2-one (11) (**raspberry ketone**) 賦予 a characteristic sweet、raspberry milkshake aroma。

22

### 1.3.4 Esters

- 酯類對大部分水果的香氣是基本的，構成香瓜、蘋果、鳳梨及草莓等揮發性化合物的主要部分。
- 最豐富的 ethyl acetate (13) 存在大多數成熟或成熟中水果。Ethyl esters 是水果香氣的主要組成分，尤其成熟水果中乙醇的產生會促進它們的生成。Ethyl butanoate (14) 酷似草莓香氣，ethyl hexanoate 是**生鮮鳳梨**及**更多熱帶水果**的特徵香氣成分。The longer chain ethyl esters become soapy, cheesy and waxy.

Esters

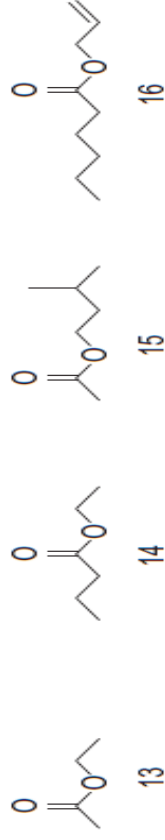


24

- 有些酯類使特定水果獨具特點：3-methylbutyl acetate (15) 是梨或梨型糖果的特徵，allyl hexanoate (16) 是典型的鳳梨味，cis-3-hexenyl butanoate 使母體醇 (parent alcohol) 帶有 green leafy aroma，C9酯類是重要的香瓜香氣。

- 酯類也貢獻 more delicate aromas 於醃製火腿及一些乳酪。Ethyl butanoate (14) and ethyl hexanoate 在 Parmigiano Reggiano 及 blue cheese 是關鍵氣味物。

Esters



25

- $\delta$ -lactones 是以吡喃環衍生，氣味活性低於其吡喃異構物。sweet cream butter 的萃取物鑑定出幾種內酯，其中的  $\delta$ -decalactone (18) 的 OAV 最高，認為是貢獻 the sweet cream aroma。

$\gamma$ -Nonalactone、 $\delta$ -decalactone 及兩種不飽和內酯類 (5-hydroxyoct-2-enoic acid lactone and 5-hydroxydec-2-enoic acid lactone) 被發現在牛奶巧克力中有相當高的 OAVs，除了 5-hydroxydec-2-enoic acid lactone 都存在於製做巧克力的可可亞中。

Jasmine lactone (19) 提供綠茶 a floral petal-like aroma；在 Bourbon whisky 的揮發物輪廓，內酯類也有重要的貢獻， $\delta$ -nonalactone 的 FD 係數 2048，cis-3-methyl-4-octanolide (20) (也被稱 whisky lactone) 及  $\gamma$ -decalactone (17) 同樣貢獻香氣。

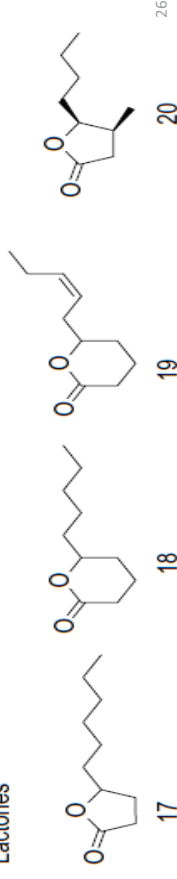
27

### 1.3.5 Lactones

- 內酯類是環狀(或分子內的)酯類，對應的羥酸(hydroxy acid) 所生成的強效香氣化合物，以吡喃環衍生者為  $\gamma$ -lactones (e.g.  $\gamma$ -octalactone (or 4-octanolide) and  $\gamma$ -decalactone (17) (4-ecanolide)) and tend to impart peachy, creamy and coconut aromas.

- 故在熱帶風味 tropical flavours 中，它們很普遍存在；例如  $\gamma$ -decalactone (17) 是桃及油桃兩者中的主要內酯，水中閾值 11  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。內酯類的閾值隨著組成碳數的增加而顯著降低。

Lactones



26

### 1.3.6 Carboxylic acids

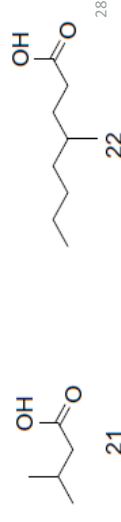
- 短鏈脂肪酸類是刺激性化合物。

例如 3-methylbutanoic acid (21) 的香氣可形容為 Parmesan cheese，但也很容易聯想嘔吐。

短鏈酸類存在於許多食物產品，提供 balsamic vinegar 及 cheese 的特徵主調。Acetic, butanoic, hexanoic, octanoic and decanoic acids all had high FD factors in Parmigiano Reggiano (帕馬森乳酪)。

- 較長鏈酸類的氣味弱些，賦予 creamy 或辛酸 octanoic acid 為例的 a blue cheese note。可是，具甲基或乙基取代基的 4-methyloctanoic (22) 及 4-methylnonanoic acids 提供綿羊肉與山羊乳酪的種類特徵氣味。

Acids



21

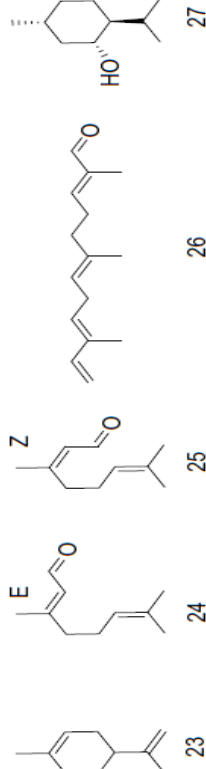
28

### 1.3.7 Terpenes 萜烯類 and terpenoids 類萜烯類

□ **萜烯類、類萜烯類及倍半萜烯類(sesquiterpenes)** 是精油的主要組成分，主導許多水果(特別柑橘類)、香草及香辛料的特徵香氣輪廓(characteristic aroma profile)。

它們在植物中是由異戊二烯 **isoprene** (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>) 單元生合成，會是線性的、環狀的或多環的；但關連於氣味的都傾向含有兩個或三個異戊二烯單元(分別是 **monoterpenes** 及 **sesquiterpenes**)。

Terpenes and terpenoids



29

□ 許多萜烯類會**迅速氧化(oxygenated)**，技術上是稱為**類萜烯類(terpenoids)**而非稱 萜烯類。

**Terpenoid alcohols** 譬如 **nerol** (香橙醇、橙花醇)及 **geraniol** (香葉醇) (各自的順/反式異構物)、**citronellol** (香茅醇)及 **linalool** (芳香醇、沉香醇、芫荽醇) (兩者都有兩種異構物) 提供 **delicate lemon, rose and violet aromas**，在香草、香辛料及水果中存在豐富，且是許多風味料所必需的。

**Terpene aldehydes** 在水果風味料亦極重要。**Citral** (檸檬醛) 在風味工業常使用，(E)- 及(Z)-isomers的混合物存在，分別稱 **geranial** (檸檬醛a、香葉醛) (24) 及 **neral** (檸檬醛b、橙花醛) (25)。 **Perillaldehyde** (紫蘇醛)具 **a herbal spicy, cumin, citrus aroma**，常用於風味料，**sinensal** (甜橙醛) (26)提供 **a characteristic orange aroma**.

31

□ 最常見之一的 **limonene 檸檬烯(23)**，為 **a weak orangey citrus peel aroma**，並非強力的氣味物。更常作為溶劑、清潔劑或作為製造其它天然風味化合物的起始物質。

其它豐富程度較低些的萜烯類，譬如

**α-thujene** (α-萜品醇、α-松油醇、α-側柏烯(woody) 及 **sabinene** (香檜烯) (citrus) 存在水果及香辛料，

**倍半萜烯類**連同 **α-valencene** (橘烯)提供**更有趣的香氣**，賦予**典型的柑橘味主調**，

**Farnesene** (茵綠烯、金合歡烯)及 **humulene** (蛇麻烯、律草烯、草烯) 提供 **a woody spicy note**。

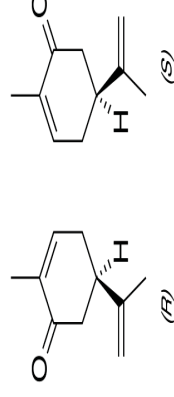
**Pinene** (蒎烯)、**myrcene** (月桂烯)及**ocimene** (羅勒烯)是羅勒香氣的主要組成分。

30

□ **Terpineol** (松油醇、萜品醇)有**四種(α, β, γ and δ)** 異構物，以 **α-terpineol** 最多。許多水果、香草及香辛料中存在，貢獻 **orange** 的香氣輪廓，**檸檬烯的氧化產物**，**貯藏中增加**，可作為風味變敗的指標。

□ **(-)-Menthol** (薄荷醇(27)) 乃類萜烯類中最為熟悉的，不僅提供 **the classic minty note**，也活化口腔內的冷-敏感受器產生一種**涼冷作用(cooling effect)**。

□ **L-Carvone** (香芹酮；重要的香料，常用於口香糖、牙膏、硬糖和各種飲料中) 因以兩種香氣性質不同的enantiomeric forms (對掌、光學、鏡像異構物) 存在而特別受注目。**R-(-)-carvone** (左旋) 聞如**留蘭香/綠薄荷**氣味，**S** (右旋)對掌異構物猶如**香菜籽** (caraway seeds; 占其精油的50%) 氣味。



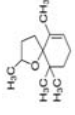
32



## 1.4- Structure, aroma and occurrence of oxygen heterocycles and phenols

### 1.4.1 Furans and furanoids

- 大多數 furans 呋喃類是食物配料熱加工時所形成。
- 新鮮農產品中大都是呋喃型萜烯類(furanoid terpenes)，譬如 linalool oxide (芳香醇氧化物)(28) 賦予 a floral herby note，但傾向貯藏期間出現，視為氧化的指標。



Theaspirane (茶香螺烷)是另一種二環狀類呋喃(bicyclic furanoid)，衍生於類胡蘿蔔素，存在茶、葡萄、紅酒及雪利酒。有4種非鏡像異構物，香氣性質略有不同：2R,5R與2S,5S異構物具樟腦味主調，2R,5S是黑醋栗味(29)及2S,5R更像蔡味。

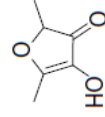
Eucalyptol (桉油醇)(30) (六員型吡喃而非為呋喃)具樟腦般的香氣，連同 eugenol (丁香酚)、cis-3-hexenal (己烯醛)、(E)-isoeugenol (異丁香酚)及 linalool (芳樟醇)是月桂葉的主要香氣組成分。

33

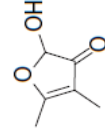
### 1.4.2 Furanones 呋喃酮

- 衍生於梅納反應的呋喃類傾向被氧化(oxidized)，有些產物的氣味閾值低，譬如 2-acetylfuran 賦予 sweet、nutty notes。但有一系列的呋喃酮賦予 sweet aromas 且閾值低。
- 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3[2H]furanone (32)(furanol 或 strawberry furanone) 可能是這類成分中最常見的，生鮮與煮熟食物中都存在，水中的氣味閾值 60 µg/kg，在空氣中 1-4 µg/kg，提供草莓 sweet caramel notes，草莓中的 methoxy analogue (mesifuran) 在風味上也扮演關鍵角色。

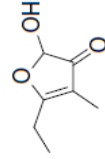
Furanones



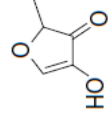
32



33



34



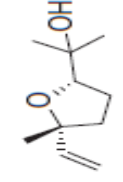
35

35

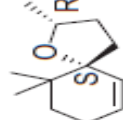
- 呋喃類衍生於熱加工，包括脂質氧化或梅納反應。前者傾向來自不飽和脂肪酸，它們的香氣相當強，但無特性，眾多的不同語詞來形容。

2-Ethylfuran 及 2-pentylfuran (31) 是 alkylfurans 的常見範例，分別是 ω-3 及 ω-6 脂肪酸氧化的指標。

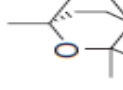
Furanoids and furans



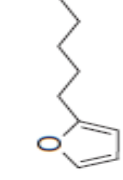
28



29



30



31

34

- Furanol 二甲基羥基呋喃酮 在番茄、鳳梨、茶、寵物食品及啤酒的風味也有重要的貢獻。異構物的 3-hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone (33) (sotolone) 也賦予 a powerful spicy note，稀釋後變成楓糖般氣味，水中閾值 1 µg/kg。

採用香氣萃取物稀釋分析，發現貢獻於許多味道強食品的香氣譬如牛肉及豬肉湯、煎炸蘑菇、味增湯、醬油及 Dornfelde 紅酒。sotolone (34) 的乙基同類物 (5-ethyl-3-hydroxy-4-methyl-5H-furan-2-one、楓味喃酮或 abhexon) 具有 a powerful sweet caramellic and maple aroma，對咖啡香氣重要；相對的，furanol 的乙基同類物貢獻於 emmentaler cheese 及醬油的香氣。

Norfuranol (35) (2-methyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone) possesses one less carbon than furaneol and imparts similar sweet notes, but has an odour threshold of 23,000 µg/kg.

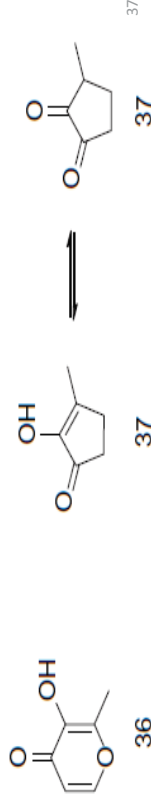
36

### 1.4.3 Pyranones

和呋喃酮類密切相關的是吡喃類(pyranones)，衍生自相同的路徑，賦予 **powerful sweet aromas**。

- 麥芽酚 Maltol (36) (3-hydroxy-2-methyl-4(H)-pyran-4-one) 是其中最為熟悉的，賦予 a **sweet fruity note**，但氣味閾值有些高 (同 norfuranol)。
- 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one (37) (cyclostene) (不屬呋喃，但感官上分類和furanones 及 pyranones 同類) 具有 a **strong caramellic note**，對醬油是重要，常被用於商業風味料，尤其咖啡及焦糖。有數種互變異構體存在，兩種表示如下：

Maltol and cyclostene



37

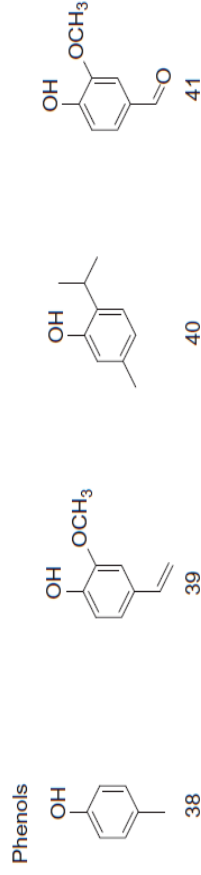
37

36

36

- 萜烯衍生的 **thymol 麝香草酚(40)**及 **eugenol 丁香酚**是酚類的舉例，分別提供百里香及丁香的 **character impact notes**。香草醛 **Vanillin (41)**乃全風味料物質之中最普遍的一種，香草的關鍵組成分，是一種隱含煙燻味的特徵甜香草味。

The most odour-active phenols are the chlorophenols and bromophenols (and related anisoles) which are often implicated as taints.



38

39

40

41

38

39

40

41

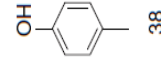
39

### 1.4.4 Phenols

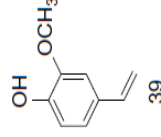
許多酚類是特別氣味活性化合物。

- **Methylphenols** 例如 **p-cresol (38)** 為特殊的 phenolic and smoky，2-ethylphenol 則聯想及糞便。
- 但結構更複雜的酚類具有 more desirable aroma characteristics。許多的用語形容 **guaiacols 愈創木酚類 (methoxyphenols)**；例如，**4-methylguaiacol** 描述為 sweet, candy, vanilla, leather, spicy and smoky，而 **4-ethylguaiacol** 及 **4-vinylguaiacol (39)** 也是同樣的形容用語，但又包含 a meaty bacon character。

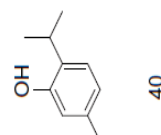
Phenols



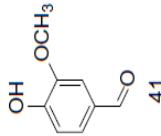
38



39



40



41

38

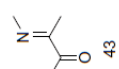
### 1.5- Structure, aroma and occurrence of nitrogen compounds

含氮香氣化合物在自然界相對地少，但煮熟食物中則豐富，乃梅納反應負責產生一系列的含氮異環類。

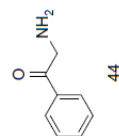
Amines and imines



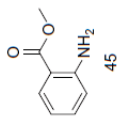
42



43



44



45

#### 1.5.1 Amines

最簡單的含氮化合物為胺類，典型的 fishy 並常賦予不受喜歡的氨臭般主調。短鏈胺類都如此，三甲胺 trimethylamine (42) 的氣味閾值最低，phenylethylamine 也是。

2-Methylimino-3-butanone (43) and 2-aminoacetophenone (44) 是玉米脆片的特徵影響化合物，及 2-aminoacetophenone (44) 在許多食物都是氣味活性的。

Methyl anthranilate (45) is one of few amino compounds that has a desirable fruity character.

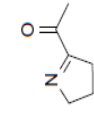
40

### 1.5.2 Pyrroles、pyrrolines 吡咯啉類 and pyridines 吡啶類

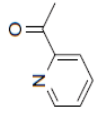
**吡咯類(pyrrolis)**通常與梅納反應所產生的 roasted, cooked and burnt notes 有關，大多數煮熟食物中都存在。

- **2-Acetyl-1-pyrroline (46)**是煮熟香米的特徵影響化合物，在新鮮麵包及爆米花也重要 (賦予a popcorn and cracker-like aroma; 水中的閾值0.007 µg/kg)。在許多食物都是高FD值，最近也發現提供烤鴨特徵的toasty notes，以及貢獻煎炸蘑菇及開心果的香氣。
- **2-propionyl analogue** 同樣氣味活性的，但支鏈增長一個或更多碳原子使閾值升幾次方幅度。如 **2-acetylpyrrole** 具有焦糖、堅果香氣，其水中閾值比更飽和的同士多出幾次方(170,000 µg/kg)。
- **2-Acetylpyridine (47)**也賦予a bread, popcorn-like note，**6-acetyl-1,2,3,4-tetrahydropyridine (48)** imparts a bread-crust aroma and was found in rye bread crust.

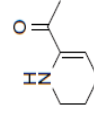
Pyrroles, pyrrolines and pyridines



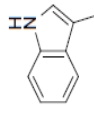
46



47



48



49

41

- **吶啉(Indole)** 是強效的含氮化合物，對有些人給予 a pleasant floral note，在綠茶及柚中屬FD係數高者，貢獻 a fragrant, floral or green note；但，也賦予常聯想到公豬異味的一種令人討厭的尿騷味。

相關的**3-methylindole (49) (skatole)** 存在百合花香氣中，有些人聞起來愉快的及花香的，但對其他人則無法接受。和**5α-androst-16-en-3-one** 一起部分貢獻於未閹割公豬肉的很難接受的公豬異味。它也貢獻一般被視為負面屬性的牧場飼養羊的香氣(不同於穀物飼養羊)，另也貢獻於貯藏脫脂奶粉的尿味。

這些吶啉類是胺基酸的微生物降解的產物。

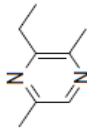
42

### 1.5.3- Pyrazines 吡嗪類

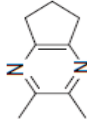
大部分吡嗪是食品在100°C以上的熱加工所產生的。最簡單無取代或單一取代的吡嗪具有 a roasted、biscuity aroma與較高的香氣閾值，但若取代增加，氣味閾值就降低。

- 例 **2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazine (50)** 有 a potatoey、woody、earthy aroma，閾值0.4 µg/kg，**2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine** 具有 a sweeter、more chocolate character (1 µg/kg)，**2,3-diethyl-5-methylpyrazine** 有 a roasty potato note。2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazine (50) (earthy) and 2,3-diethyl-5-methylpyrazine (potato chip-like) both have high FD factors in cocoa mass but are also important in meat.

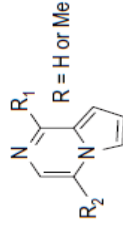
Pyrazines



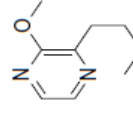
50



51



52



53

43

- **Acetylpyrazines** 傾向賦予堅果主調，而grilled, roasted and burnt meat 中發現更加複雜的吡嗪譬如 6,7-dihydro-2,3-dimethyl-5(H)-cyclopentapyrazine (51) 及 pyrrolopyrazines (52)，賦予 characteristic roast note to their aroma profile。

- 未煮馬鈴薯及蔬菜中存在的吡嗪是甲氧基取代之強力氣味物。譬如**2-methoxy-3-isobutylpyrazine (53)** 是青椒的特徵影響化合物，也是生四季豆中最強力的氣味物。同類的 2-isopropyl-3-methoxy-pyrazine 被稱為 bean pyrazine 因賦予豆奶的 earthy, pea and beany notes、番茄的 earthy notes，在香菜葉及含蔬菜的肉湯是氣味活性的，這些強氣味物的閾值為 0.002 µg/kg。

44

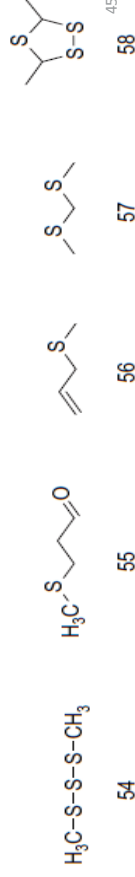
## 1.6- Structure, aroma and occurrence of sulfur compounds

作為風味化合物的一群，硫化物極為重要。硫化物格外地都是氣味活性，通常其存在量低於分析偵測閾值，但鼻仍可感知。They are responsible for tropical fruity notes, as well as meaty, coffee and vegetable aromas and are diverse in their chemical nature.

### 1.6.1 Sulfides

簡單硫化物(dimethyl sulfide, dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide (54))及母體硫醇(thiol)(methanethiol)對煮熟香氣有重要的貢獻，雖實際上，它們的香氣各自是相當令人反感的與硫味的(sulfurous)。

#### Sulfides



45

□ **3-Methylthiopropenal (55)** (methional) is a very potent **baked or boiled potato character impact compound** found in potatoes but also shown to have a high FD factor in many other foods.

□ **Allyl and 1-propenal sulfides**, and the respective **di- and tri-sulfides**, are present in large amounts in **garlic and onion**, respectively. One key example is **allyl methyl sulfide (56)**, which is important in garlic aroma, whereas **2,4-dithiapentane (57)** is the character impact compound of truffle oil.

□ Various **cyclic sulfides** are often found in **cooked meat**, including **3,5-dimethyl-1,2,4-trithiolane (58)** in beef and goat meat, and the **3-methylbutyl derivatives (3,5-di-isobutyl-1,2,4-trithiolane and 5,6-dihydro-2,4,6-tri-isobutyl-4H-1,3,5-dithiazine)** have been synthesised and shown to impart a typical bacon note. **Meat aroma contains many sulfide structures based on the furanthiol (62).**

47

□ **Dimethyl sulfide** 在水果風味是重要的，但也會在某些濃度時給予 the smell of the sea as well as **sweet corn and asparagus aromas**.

□ **Dimethyl trisulfide** 是芸薹屬蔬菜過度煮熟所產生不良風味的主要因素。天然存在含硫胺基酸、S-methyl-L-cysteine 及其 sulfoxide 等的加熱降解，對煮熟芸薹屬及蔥屬蔬菜的香氣有相當的貢獻，但是兩前驅物質的降解途徑不同，Dimethyl disulfide 是兩前驅物質所產生的最主要揮發物，而 **dimethyl trisulfide、dimethyl thiosulfinate、dimethyl thiosulfonate 及 2-methylthiopyridine** 等氣味活性裂解產物則來自 **S-methylcysteine sulfoxide**。

46

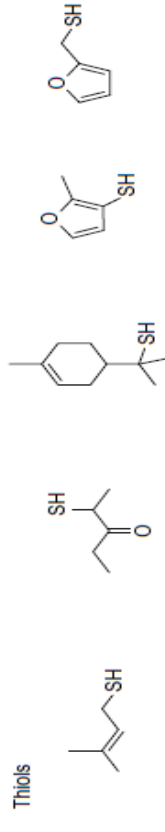
### 1.6.2 Thiols

□ **Alkylthiols** 如 methanethiol、ethanethiol 及 propanethiol 氣味閾值低，具 **sulfurous vegetable-like aromas**。

□ 一直被稱為汗臭般及臭鼬般香氣化合物的 **3-methyl-2-butene-1-thiol (59)**，常關聯光照射不良啤酒的不良風味，最近發現對紅酒香氣的貢獻重要，以及煎炸芝麻中最強氣味活性之一，被描述為 **meaty and sulfurous**。

□ 一系列的 mercaptoketones 是重要氣味活性化合物。Mercaptopropanone 賦予 a **pickled, meaty note**,

**2-mercapto-3-pentanone (60)** 及特別 **4-methyl-4-merapto-2-pentanone** 賦予強黑醋栗或貓尿般的香氣，



59

60

61

62

63

48

3-mercaptohexanol and 3-mercaptohexyl acetate 兩者提供 **a strong blackcurrant aroma to red wine**。

環狀硫醇 2,7,7-trimethylbicyclo[3.1.1]heptane-2-thiol (mercaptopinane) 賦予 **a tropical mango note**。

Both enantiomers of *p*-menth-1-en-8-thiol (61), 水中氣味閾值 < 0.0001 µg/kg, 賦予 **a intense grapefruit notes**。

榴槤氣味活性化合物中，許多是 thiols、dithiohemiacetals 或 dithioacetals based on 1,1-dithioethane，賦予**烤洋蔥香氣特徵**。

□ 屬 Furanthiols 之 2-methyl-3-furanthiol (62) 及 2-furanmethanethiol (63)：前者是**肉特徵影響化合物**，GC-O 測定的氣味閾值 0.005 µg/kg，而後者在肉香氣中也重要，具有更多的**烘烤主調及咖啡般特徵**。

49

### 1.6.3 Thiophenes 噻吩類

□ 這些含硫雜環類(sulfur-heterocycles) 是熱加工時所形成，尤其是**半胱氨酸的量大時**，提供生成所需的硫。簡單噻吩類的香氣並不起眼，常被形容為 sulfurous，且通常不太強。有一例外的是 2-methyl-3-thiophenethiol (64) 具有 a roasted meat character，發現於煎炸的芝麻，乃很強效的 2-methyl-3-furanthiol (62) 的噻吩同族物。

□ **咖啡含很多硫化物**。

Kahweofuran 是發現咖啡的二環狀噻吩，賦予 a roasty, smoky and sulfurous aroma，而 thiophenemethanol (65) 賦予 a coffee-like aroma。

較長鏈的 alkythiophenes 諸如 2-pentylthiophene (66) 及 alkythiazoles，相對較少的香氣，似作為過多硫化氫的接受器。

51

(續) 這些硫醇類在許多食品材料是氣味活性的，包括燕麥片、咖啡及芝麻，還有 2-methyl-3-furanthiol 也和加熱柳橙汁的風味變化有關。

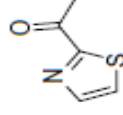
□ 當被氧化，這些硫醇類形成強效的二硫化物(disulfides)，也是極為氣味活性的，包括 bis(2-methyl-3-furan) disulfide (閾值 0.00002 µg/kg) 及 2-methyl-3-furan methyl disulfide。許多其他的強效硫化物是硫醇類和二硫化物類的交互作用所生成，Motttram et al. (1995; J. Agric Food Chem., 43, 189-193) 報告 30 種這類的化合物，賦予 meaty, oniony and roasted notes。

50

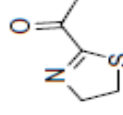
### 1.6.4 Thiazoles 噻唑類 and thiazolines 噻唑啉類

也是梅納反應所生成，**噻唑類**傾向提供 cooked、roasted and toasty notes。許多的**取代基噻唑類**存在煮熟食物及番茄，但最常見的是 2-acetylthiazole (67)，賦予 a nutty、roasted、popcorn aroma，其相關化合物 2-acetyl-2-thiazoline (68) 的閾值更低，賦予剛烤麵包的香氣。2-isobutylthiazole (69) 存在生馬鈴薯，提供特徵的 green and viney note。

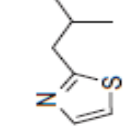
Thiazoles and thiazolines



67



68



69

52

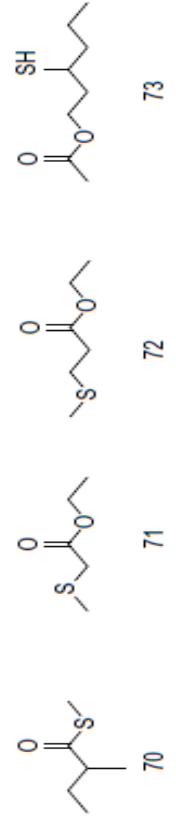
### 1.6.5 Thioesters and mercapto esters

這些酯類在濃縮的形式是強烈且令人反感的，但充分稀釋後，提供許多熱帶水果特徵的fruity and tropical aromas。

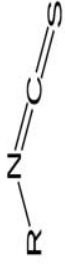
S-Methyl 2-methylbutanethioate (70)、ethyl (methylthio)acetate (71) 及 ethyl 3-(methylthio)propanoate (72) 是成熟Charentais香瓜的氣味活性成分，似是貢獻香瓜的熟成香氣。

3-Mercaptohexyl acetate (73) 發現於芭樂，低量存在的許多硫化合物對紅酒重要。

Thioesters and mercapto esters



### 1.6.6 Isothiocyanates 異硫氰酸酯類



異硫氰酸酯類是硫代葡萄糖甘類(glucosinolates)的水解產物，芸苔屬植物中存在豐富的二級植物代謝物。硫代葡萄糖甘化合物帶有苦味特徵，一旦被植物中的myrosinase酵素水解，產生各種生物活性化合物與刺激性香氣。裂解產物包含異硫氰酸酯類及硫氰酸酯類(thiocyanates) 以及腈類 nitriles及 epithionitriles，依反應條件而定。

異硫氰酸酯類提供刺激香氣及生物活性。煮熟花椰菜中，異硫氰酸烯丙酯(allyl isothiocyanate)(74)是關鍵氣味物，貢獻刺激、黑芥子般主調。Methyl thiocyanate、butyl isothiocyanate、2-methylbutyl isothiocyanate 及 sulfides是青花香氣的重要成分。沙拉芝麻菜中含量多的兩種異硫氰酸酯類與一種thionitrile是氣味活性化合物 [4-methylthiobutyl isothiocyanate, 5-methylthiopentyl isothiocyanate (75) and 5-methylthiopentanenitrile (76)]。

Isothiocyanates and thio nitriles

