

5.3.1.2 吡喃酮 (Pyranones)

麥芽酚 (Maltol); 3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one) 來自**碳水化合物**的**梅納反應**，具**焦糖般氣味**，許多食品中都存在 (Table 5.17)，惟大多低於氣味閾值(9 mg/kg; 水中)。可提高食品的甜度，特別醱類產生的甜味，並可遮蔽啤酒花和可樂的苦味。
乙基麥芽酚(Ethyl maltol); 3-hydroxy-2-ethyl-4H-pyran-4-one)效力為麥芽酚的4-6倍，**非天然成分**但可用於食品賦香。

Table 5.17. Occurrence of maltol in food

Food product	mg/kg	Food product	mg/kg
Coffee, roasted	20-45	Chocolate	3.3
Butter, heated	5-15	Beer	0-3.4
Biscuit	19.7		

5

Table 5.19. Odor thresholds of 4-hydroxy-5-methyl-(I) and 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (II) as a function of the pH value of the aqueous solution

pH	Threshold (µg/l)	
	I	II
7.0	23,000	60
4.5	2100	31
3.0	2500	21

↑
pH值降低 閾值變低

Table 5.20. Occurrence of 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone

Food	mg/kg
Beer, light	0.35
Beer, dark	1.3
White bread, crust	1.96
Coffee drink ^a	1.5-7
Emmental cheese	1.2
Beef, boiled	9
Strawberry	1-30
Pineapple	1.6-35

^a Coffee, medium roasted, 54 g/l water.

Table 5.20: 呋喃酮 II 為重要香氣物質之食品。

呋喃酮 I 的閾值高，對食品香氣的貢獻小，但它是 2-furfurylthiol 的前驅物而受注目；如果呋喃酮 II 中的羥基被甲基化而形成呋喃酮 IV，焦糖般香氣就消失。

7

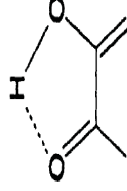
Table 5.18. Furanones in food

Structure	Substituent/deriv name or trade name (odor threshold in µg/kg, water)	Aroma	Occurrence
	A. 3(2H)-Furanones 4-Hydroxy-5-methyl-3(2H)-furanone (nasal: 23,000)	Roasted chicory-like, caramel	Meat broth
	4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (nasal: 60; retronasal: 25)	Heat-treated strawberry, pineapple-like, caramel	cf. Table 5.20
	2-(5-Ethyl-4-hydroxy-5-(2-methyl-1-ethylfuran-2-yl)oxy)propanoic acid (nasal: 7.5)	Sweet, pastry, caramel	Soya sauce, Emmental cheese
	4-Methoxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (nasal: 3400)	Sherry-like	Strawberry, raspberry ^b
	B. 2(5H)-Furanones 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone (nasal, R-form 90, retronasal, retronasal: 3)	Caramel, protein hydrolysate S-form 7	Coffee, sherry, seasonings, fennelreek seeds
	5-Ethyl-3-hydroxy-4-methyl-2(5H)-furanone (nasal: 30, retronasal: 3)	Caramel, 4-methyl protein	Coffee, seasonings

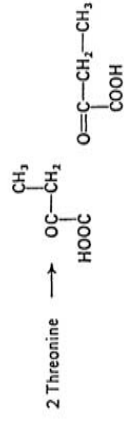
^a Of the two tautomeric forms, only the 5-ethyl-4-hydroxy-2-methyl isomer is aroma active.
^b Arctic bramble (*Rubus arcticus*).

5.3.1.3 呋喃酮 (Furanones)

碳水化合物降解所產生的大量產物之中，最醒目的香氣化合物是**3(2H)-及2(5H)-呋喃酮**(Table 5.18)。化合物 I ~ III、V、VI 以及**麥芽酚**與**環戊烯酮**(cyclopentenolones) 都有一平面的**烯醇-氧-構形**(下圖)和**焦糖般氣味**，水溶液的氣味閾值受 pH 值影響 (Table 5.19)。



呋喃酮 V (sotolon) 是**雪莉酒**、**法國白葡萄酒**、**咖啡飲料**和**蛋白質水解物**所製成調味料等的香氣之重要貢獻成分。具有光學異構物的對掌化合物，梅納反應的產物但也可由 4-hydroxyisoleucine (葫蘆巴種子中) 產生。



呋喃酮 VI (abhexon) 的香氣品質類似於 sotolon，由來自梅納反應的 2,3-pentane-dione 和 glycol aldehyde、或蘇胺酸 (threonine) 的降解產物之 α-oxobutyric acid 二分子 (Fig. 5.16)，經由**醛醇縮合** (aldol condensation) 而形成。

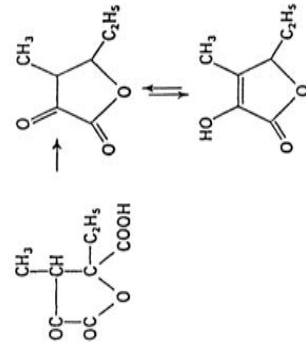


Fig. 5.16. Formation of 5-ethyl-3-hydroxy-4-methyl-2(5H)-furanone from threonine by heating

8

5.3.1.4 Thiols 硫醇類、Thioethers 硫醚類、Di- and Trisulfides 二硫及三硫化物

加熱食物時，從半胱胺酸、胱胺酸、單糖、thiamine和甲硫胺酸可得到大量的含硫化物。有一些是非常強烈的香氣化合物(Table 5.21)且令人愉快的氣味，有些是刺激的而不愉快的調性。

Table 5.21. Sensory properties of volatile sulfur compounds

Compound	Odor		Threshold (µg/l) ^a
	Quality	Quantity	
Hydrogen sulfide	Sulfurous, putrid		10
Methanethiol	Sulfurous, putrid		0.02
Dimethylsulfide	Asparagus, cooked		1.0
Dimethyltrisulfide	Cabbage-like		7.6
Dimethyltrisulfide	Cabbage-like		0.01
Methional	Potatoes, boiled		0.2
Methionol	Sulfurous		5.0
3-Methyl-2-butenethiol	Animal		0.0003
3-Mercapto-2-butanone	Sulfurous		3.0
3-Mercapto-2-pentanone	Sulfurous		0.7
2-Mercapto-3-pentanone	Sulfurous		2.8
2-Furfurylthiol	Roasted, like coffee		0.012
2-Methyl-3-furanthiol	Meat, boiled		0.007
Bis(2-methyl-3-furyl)disulfide	Meat-like		0.00002
3-Mercapto-2-methylpentan-1-ol	Meat-like, like onions		0.0016

^a In water.

甲硫醇(methanethiol)易氧化為二甲基二硫化物(dimethylsulfide)，再變為二甲基硫化物(dimethylsulfide)和二甲基三硫化物(dimethyltrisulfide)。

除特別活潑的2-mercaptoacetaldehyde，前述的硫化物在含有含蛋白質的食物被加熱或較長期貯存時都被鑑定存在。

2-furfurylthiol (FFT; 2-糠基硫醇)是焙烤咖啡的關鍵香味物質，也貢獻肉和硬皮黑麥麵包的香味，白麵包使用較多量酵母進行烘焙也可以生成。FFT的前驅物為furfural (糠醛)，假定的反應途徑：加入硫化氫生成thiohemiacetal、脫水、還原而生成FFT。另外，也可從furfuryl alcohol (糠醛乙醇；梅納反應中的揮發性主要產物之一)經脫水及附加硫化氫後而生成。烘焙咖啡所含的FFT和其它揮發性硫醇不僅有游離態，也有以雙硫鍵橋接至半胱胺酸、SH-胺基和蛋白質，利用還原(使用dithioerythritol)可釋出硫醇。

硫醇類(Thiols)：食品香氣的重要成分，因氣味強及可作為和其它揮發物反應(加入羰基或雙鍵)之中間產物。半胱胺酸的Strecker降解過程可得到硫化氫和2-mercaptoacetaldehyde (Fig. 5.17)，以同樣的方式，methionine產生methional (甲硫基丙醛)，再β-elimination後釋出methanethiol (甲硫醇)(Fig. 5.18)。果膠存在下，加熱methionine使之甲基化，得到dimethylsulfide (二甲基硫化物)(式5.7)。

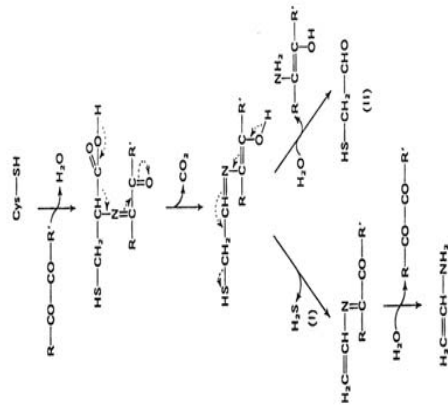
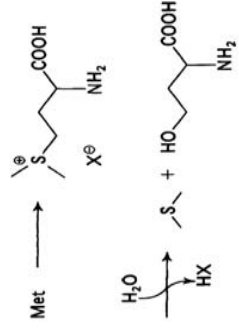


Fig. 5.17. Cysteine decomposition by a Strecker degradation mechanism: formation of H₂S (I) or 2-mercaptoethanal (II)

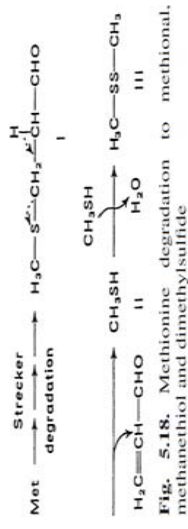
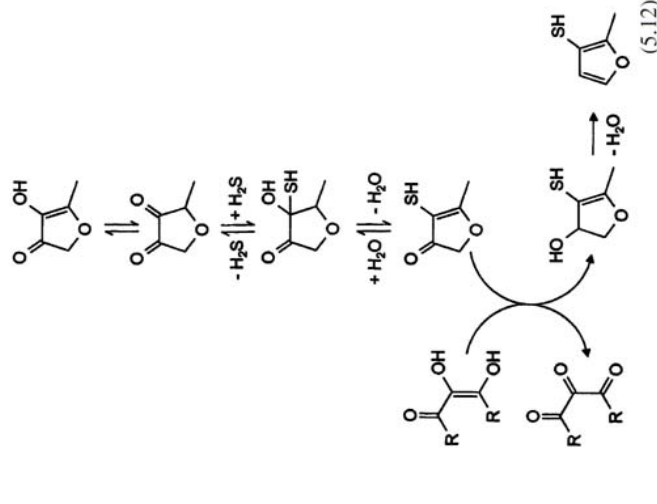


Fig. 5.18. Methionine degradation to methional, methanethiol and dimethylsulfide

2-methyl-3-furanthiol (MFT) 為FFT的異構物，同樣氣味阈值低但氣味性質不同，聞如煮肉味，是熟肉的關鍵氣味物之一。

Norfuraneol (表5.18中化合物 I) 為MFT的前驅物。式5.12所示，附加硫化氫變成4-mercapto-5-methyl-3(2H)-furanone，經還原(如梅納反應的還原酮)和脫水後生成MFT。

MFT也可在肉中經thiamine的水解而形成。針對製備肉香氣的反應系統之專利又獻感認為thiamine是前驅物。



- 3-methyl-2-butene-1-thiol是咖啡的烘焙香氣物質之一，可造成啤酒的不良風味(Table 5.5)，通常生成量很少，但閾值也非常低(Table 5.21)，故仍具有氣味活性。解釋此硫醇的形成乃基於蒞烯的光解作用(啤酒)或者咖啡烘焙過程的激烈條件下3-methyl-2-butene自由基生成，這種自由基和來自半胱氨酸的SH·自由基結合。啤酒humulons (律草酮類)被認為是烷基自由基的來源，在咖啡3-methyl-2-butene-1-ol (prenyl alcohol 異戊烯醇)也是一可能的前驅物，經脫水和附加硫化氫就產生該硫醇。

Table 5.21. Sensory properties of volatile sulfur compounds

Compound	Odor Quality	Threshold (µg/D) ^a
Hydrogen sulfide	Sulfurous, putrid	10
Methanethiol	Sulfurous, putrid	0.02
Dimethylsulfide	Asparagus, cooked	1.0
Dimethyldisulfide	Cabbage-like	7.6
Dimethyltrisulfide	Potatoes, boiled	0.01
Methional	Sulfurous	0.2
3-Methyl-2-butenethiol	Animal	5.0
3-Mercapto-2-butanone	Sulfurous	0.0003
3-Mercapto-2-pentanone	Sulfurous	3.0
2-Mercapto-3-pentanone	Sulfurous	0.7
2-Furfurylthiol	Roasted, like coffee	0.012
2-Methyl-3-furanthiol	Meat, boiled	0.007
Bis(2-methyl-3-furyl)disulfide	Meat-like	0.00002
3-Mercapto-2-methylpentan-1-ol	Meat-like, like onions	0.0016

^a In water.

5.3.1.5 Thiazoles (噻唑類)

- 噻唑與其衍生物在咖啡、熟肉、熱馬鈴薯、加熱牛奶和啤酒等食品中測出。
- Table 5.22中2-acetyl-thiazoline (II) 對快炒牛肉的香氣貢獻最深，模式研究得知，半胱氨酸的脫羧基產物cysteamine和2-oxopropanal為前驅物，在pH 7.0的產量高於在pH 5.0。這和炒牛肉時的香氣形成一致，即持續加熱肉中化合物II的濃度再降低。
- 噻唑IV在牛奶加熱時產生，與「stale」不良風味有關。
- 噻唑V是番茄香氣的組成分之一，番茄產品中常添加20-50 ppb來增強香味。

Table 5.22. Thiazoles and thiazolines in food

Name	Structure	Aroma quality	Odor threshold (µg/kg, H ₂ O)
2-Acetyl-thiazole		Cereal, popcorn	10
2-Acetyl-2-thiazoline		Popcorn	1
2-Propionyl-2-thiazoline		Popcorn	1
Benzothiazole		Quinoline, rubber	
2-Isobutylthiazole		Green tomato, wine	3

右圖：硫化物 I-III 和 trithioacetone [trithioacetaldehyde (I) 的類似物]，是實際在肉烹煮過程中形成，或者分析時揮發性區分的濃縮過程中衍生的人為成分，仍未了解。

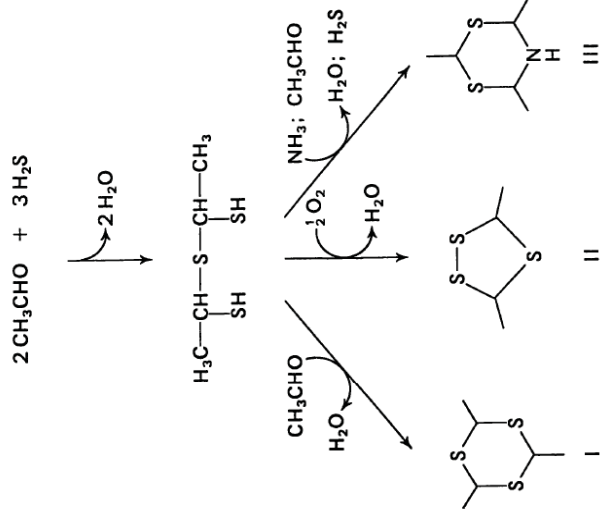
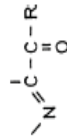


Fig. 5.20. Formation of 2,4,6-trimethyl-s-trithiane (I), 3,5-dimethyl-1,2,4-trithiolane (II) and 2,4,6-trimethyl-5,6-dihydro-1,3,5-dithiazine (III)

5.3.1.6 Pyrroles (吡咯類)、Pyridines (吡啶類)

加熱食物形成的揮發性化合物包括眾多的吡咯類及吡啶類，特別是含下列構造特點的N-雜環化合物：



(5.13)

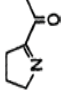
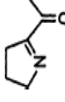

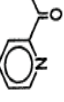
此特色似是產生烘烤氣味所需要的，事實上Table 5.23中全部以及2-acetyl-thiazole、2-acetyl-thiazoline (見Table 5.22) 與 acetylpyrazine (Table 5.23?)都有此結構，且是烘烤或類似餅乾氣味，但閾值變動頗大，最低者為2-acetyl-及2-propionyl-1-pyrroline。

Table 5.23. Pyrrole and pyridine derivatives with a roasted aroma

Name	Structure	Odor threshold (µg/kg, water)	Occurrence
2-Acetyl-1-pyrroline (APy)		0.1	White-bread crust, rice, cooked meat, popcorn
2-Propionyl-1-pyrroline		0.1	Popcorn, heated meat
2-Acetyl-tetrahydropyridine (ATPy)		1-6	White-bread crust, popcorn
2-Acetylpyridine		19	White-bread crust

- **2-acetyl-1-pyrroline (APy)** 提供**白麵包皮**香味以及某些亞洲米的甜美爆米花香氣。模式試驗：**脯氨酸和鳥胺酸的Strecker降解**而形成的**1-pyrroline** 為APy及ATPy的前驅物，烤白麵包時鳥胺酸來自酵母(發酵)，酵母中鳥胺酸濃度約為游離態脯氨酸的4倍。此外，酵母中的**三碳糖磷酸(triose phosphates)** 也是前驅物，受熱後產生。儘管ATPy氧化成 2-acetyl-pyridine，氣味閾值約增10倍，仍保有爆米花香氣，但若APy氧化成2-acetyl-pyrrol，閾值增為1萬倍，已聞不出燒烤味。


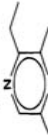




Table 5.23. Pyrrole and pyridine derivatives with a roasted aroma

Name	Structure	Odor threshold (µg/kg, water)	Occurrence
2-Acetyl-1-pyrroline (APy)		0.1	White-bread crust, rice, cooked meat, popcorn
2-Propionyl-1-pyrroline		0.1	Popcorn, heated meat
2-Acetyl-tetrahydropyridine (ATPy)		1.6	White-bread crust, popcorn
2-Acetylpyridine		19	White-bread crust

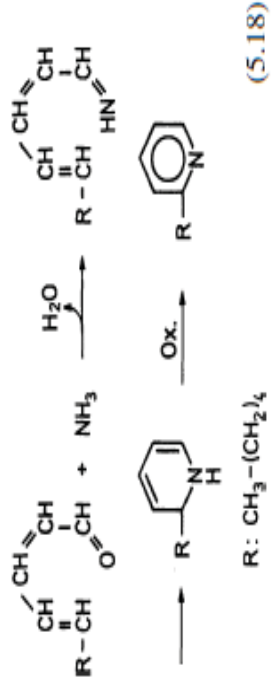
5.3.1.7 Pyrazines 吡嗪類

加熱食物時會形成頗多的揮發性吡嗪類。有70種獨自屬於只含C、H及N元素構成的alkyl pyrazines一族。在咖啡、麵包皮、油炸肉及可可飲料之稀釋分析，僅Table 5.24中前6種化合物測出，吡嗪II及V的FD因子(flavor dilution factor)值最高。

Table 5.24. Pyrazines in food






Structure	Substituent	Aroma quality	Odor threshold value (µg/l; water)
	Trimethyl-	Earthy	90
	2-Ethyl-3,5-dimethyl-	Earthy, roasted	0.04
	2-Ethenyl-3,5-dimethyl-	Earthy, roasted	0.1
	2-Ethyl-3,6-dimethyl-	Earthy, roasted	9
	2,3-Diethyl-5-methyl-	Earthy, roasted	0.09
	2-Ethenyl-3-ethyl-5-methyl-	Earthy, roasted	0.1

2-Pentylpyridine 貢獻**烘烤羊肉脂的氣味**(油膩的greasy、板油似的氣味suety odor；閾值：0.12 µg/kg 水)，會造成大豆產品氣味的缺失，已知前驅物為來自 asparagine 及 glutamine 熱裂解之氨和 2,4-decadienal 反應而生成：



- GC-嗅聞研究：吡嗪II、III、V及VI在烷基吡嗪類屬閾值最低者(0.07 pmol/L air)，食品中生成的II及V濃度高於III及VI，依濃度/閾值的比值，吡嗪II及V的香氣活性高於其它烷基吡嗪類。
- 雖然吡嗪I及IV的閾值遠大於II、III、V及VI (Table 5.24)，由於加熱食物時形成很高的濃度因而稀釋分析時它們仍可測出，故部分補償原先的香氣弱勢。

Table 5.24. Pyrazines in food

Structure	Substituent	Aroma quality	Odor threshold value (µg/l; water)
	Trimethyl-	Earthy	90
	2-Ethyl-3,5-dimethyl-	Earthy, roasted	0.04
	2-Ethenyl-3,5-dimethyl-	Earthy, roasted	0.1
	2-Ethyl-3,6-dimethyl-	Earthy, roasted	9
	2,3-Diethyl-5-methyl-	Earthy, roasted	0.09
	2-Ethenyl-3-ethyl-5-methyl-	Earthy, roasted	0.1

- **2-oxopropanal**和**丙胺酸**為吡嗪**II**、**IV**及**V**的前驅物，也是2-ethyl-5,6-dimethylpyrazine的前驅物(食品中的存在濃度都無法產生氣味)。和在食品中吡嗪的形成一樣，吡嗪**IV**是模式試驗的主要成分，其次為**II**及**V** (Table 5.25)。
- 強烈氣味的吡嗪**VIII**~**X** (Table 5.24) 是一些植物及微生物的代謝物產物，由於非常穩定而能耐受咖啡的烘焙加工。

Table 5.25. Formation of aroma active alkyl pyrazines on heating alanine and 2-oxopropanal^a

Pyrazine ^b	Amount (µg)
2-Ethyl-3,5-dimethyl- (II)	27
2-Ethyl-3,6-dimethyl- (IV)	256
2-Ethyl-5,6-dimethyl-	2.6
2,3-Diethyl-5-methyl- (V)	18

^a The mixture of educts (2 mmol each; pH 5.6) was heated for 7 min to 180 °C.

^b Roman numerals refer to Table 5.24.

21

	Acetyl-	Roasted corn	62
	2-Isopropyl-3-methoxy-	Potatoes	0.002
	2-sec-Butyl-3-methoxy-	Earthy	0.001
	2-Isobutyl-3-methoxy-	Hot paprika (red pepper)	0.002

22

5.3.1.8 Amines 胺類

不只醛類，胺類也可自Strecker降解生成。Table 5.26所列胺類的閾值受pH影響，胺基酸經酵素性的脫羧基和Strecker降解產生相同的胺類生成，製造可亞時這兩種反應都發生，但Strecker降解反應占優勢。一種特殊氣味強的胺—三甲胺(trimethylamine)由choline降解而形成。

Table 5.26. Precursors and sensory properties of amines

Amine	Amino acid precursor	Odor Quality	Threshold (mg/l)	
			Water ^a	Oil
2-Methylpropyl	Val	Fishy, amine-like, malty	8.0	48.3
2-Methylbutyl	Ile	Fishy, amine-like, malty	4.9	69.7
3-Methylbutyl	Leu	Fishy, amine-like, malty	3.2	13.7
2-Phenylethyl	Phe	Fishy, amine-like, honey-like	55.6	89.7
3-(Methylthio)propyl	Met	Fishy, amine-like, boiled potato	0.4	0.3

^a pH 7.5.

23

5.3.1.9 Phenols 酚類

- **Phenolic acids (酚酸)**和**lignin (木質素)**被加熱降解或微生物分解成食品中檢測出的**酚類**，部分列於Table 5.27。

Table 5.27. Phenols in food

Name	Structure	Aroma quality	Odor threshold (µg/kg, water)	Occurrence
p-Cresol 對-甲酚		Smoky	55	Coffee, sherry, milk, roasted peanuts, asparagus
4-Ethylphenol 4-乙基苯酚		Woody		Milk, soya source, roasted peanuts, tomatoes, coffee
Guaiacol 愈創木酚		Smoky, burning, sweet	1	Coffee, milk, crisp bread, meat (fried)
4-Vinylphenol 4-乙炔基苯酚		Harsh, smoky	10	Beer, milk, roasted peanuts

24

- 燃燒木頭(lignin pyrolysis)產生的煙用於製作冷燻與熱燻肉類及魚類產品，這是 phenol enrichment 加工。

- 有些酒精飲料如威士忌和奶油含低量的一些酚類，這使其具有典型的香味。

- 模式試驗得知阿魏酸(ferulic acid)為重要的前驅物。熱裂解時主要產物4-Vinylguaiacol 形成，而4-ethylguaiacol、vanillin及guaiacol為二級產物。

- 柳橙汁巴斯德殺菌時，p-vinyl guaiacol 也可生成自阿魏酸，當濃度大於1 mg/kg時產生陳味(stale taste)。

25

2-Methoxy-4-vinylphenol 2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	Clove-like	5	Coffee, beer, apple (cooked), asparagus
Eugenol 丁香酚	Spicy	1	Tomato paste, brandy, plums, cherries
Vanillin 香草醛	Vanilla	20	Vanilla, rum, coffee, asparagus (cooked), butter

5.3.2 Enzymatic Reactions

- 香氣化合物由動物、植物及微生物正常代謝的一部分所發生的許多反應而形成。以組織破壞譬如解體或蔬果切割引起發酵素性反應特別的重要，酵素也間接影響香氣形成，譬如在初期階段由可用的蛋白質、多醣類或酚類化合物釋出胺基酸、醣類或鄰-醌類(o-quinones)，這些成分再進一步由非酵素性反應轉變為香氣化合物。

5.3.2.1 Carbonyl compounds、Alcohols

- 脂肪酸和胺基酸為大量的揮發性醛類的前驅物，而碳水化合物降解只是乙醛(ethanal)的來源，由於乙醛在較高濃度時有香氣活性，對於譬如柳橙及葡萄柚果汁的新鮮調性(fresh note)極為重要。

27

Table 5.28. Pyrolysis products of some phenolic acids (T: 200 °C; air)

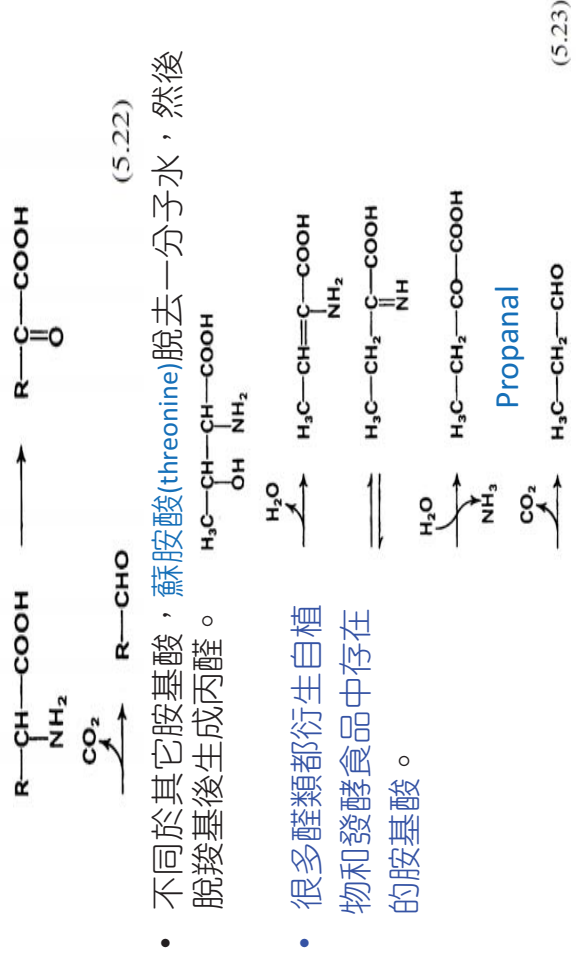
Phenolic acid	Product	Distribution (%)
Ferulic acid	4-Vinylguaiacol	79.9
	Vanillin	6.4
	4-Ethylguaiacol	5.5
	Guaiacol	3.1
Sinapic acid	3-Methoxy-4-hydroxy-acetophenone (Acetovanillone)	2.6
	Isoeugenol	2.5
	2,6-Dimethoxy-4-vinylphenol	78.5
	Syringaldehyde	13.4
	2,6-Dimethoxyphenol	4.5
	2,6-Dimethoxy-4-ethylphenol	1.8
	3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-acetophenone (Acetosyringone)	1.1

- 蔬果中亞麻酸與次亞麻酸受到脂氧合酶或連同氫過氧化物解離酶(lyase)之氧化性降解，產生 oxo acids 酮酸類、醛類及 allyl alcohols 烯丙基醇類。醛類中的 hexanal、(E)-2-hexenal、(Z)-3-hexenal 及/或 (E)-2-nonenal、(Z)-3-nonenal、(E,Z)-2,6-nonadienal 和 (Z,Z)-3,6-nonadienal 乃重要的香氣成分。

氧存在下，經常這些醛類在組織解體後很快就出現，有部分醛類被酵素還原為對應的醇類。相較下，蘑菇脂氧合酶及氫過氧化物解離酶表現不同的反應專一性，洋菇脂質中的亞麻酸氧化裂解為 R(-)-1-octen-3-ol 及 10-oxo-(E)-8-decenoic acid，該烯丙基醇(allyl alcohol)有少部分受空氣中的氧而氧化為對應的酮，由於閾值降低數百倍，這兩種酮和醇賦予洋菇和 Camembert 蘑菇的氣味。

28

- Strecker降解所形成的醛類(見Table 5.16)也可得自胺基酸的醇素性轉胺作用或氧化性脫胺作用的代謝副產物。首先，胺基酸受酵素作用轉變為α-keto acids，再脫羧基而生成醛：



- Fig. 5.27說明：蘇胺酸轉化而來的α-ketobutyric acid，可再轉變為異白胺酸(isoleucine)，而丁醛和2-甲基丁醛由副反應途徑而得。

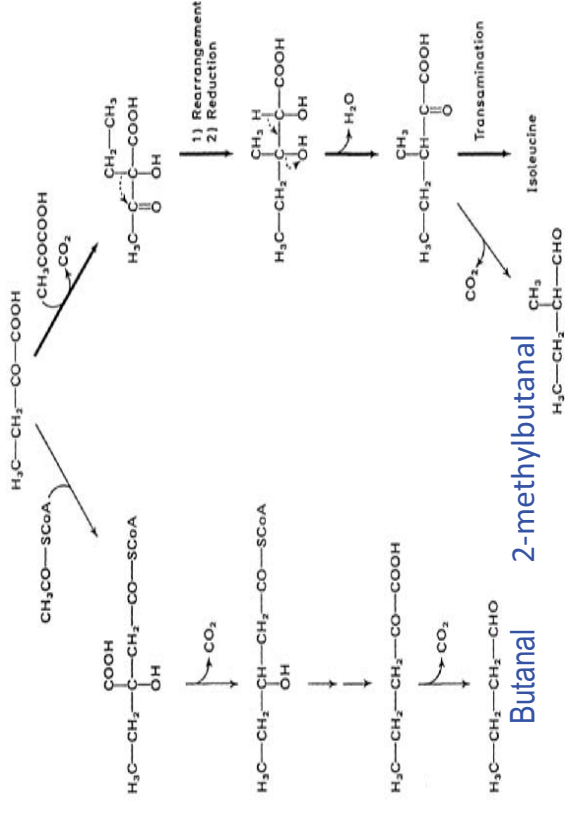


Fig. 5.27. Formation of aldehydes during isoleucine biosynthesis (according to *Pienkl, 1969*). → main pathway → side pathway of the metabolism

Acetolactic acid
乙醯乳酸：Val
及Leu生成成途徑的中間產物，由2分子丙酮酸縮合而成。

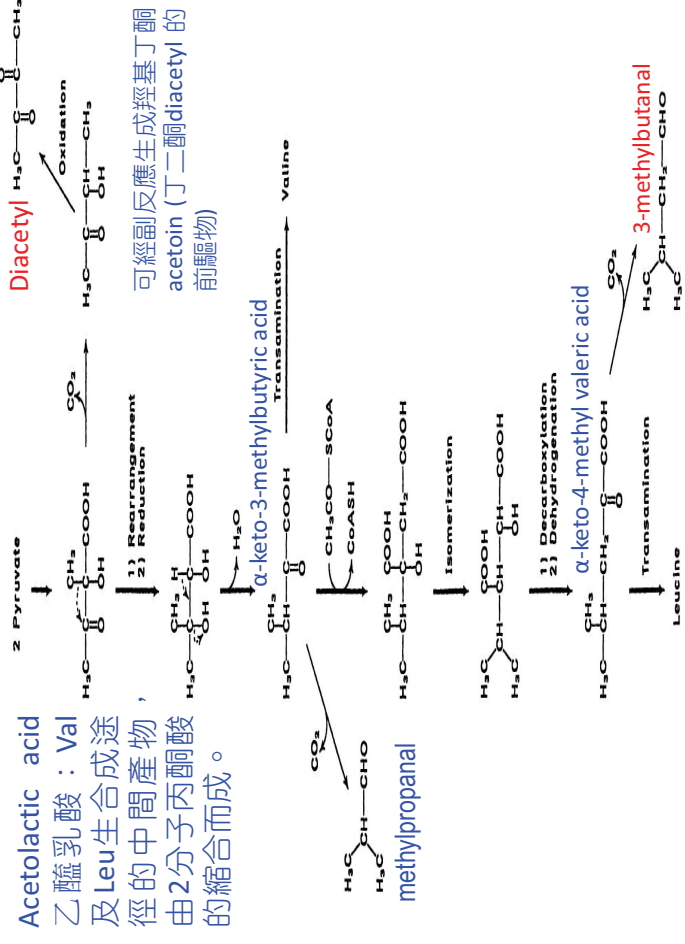


Fig. 5.28. Formation of carbonyl compounds during valine and leucine biosynthesis (→ main pathway → side pathway of the metabolism)

- 柑橘中發現酵素可將 α-ketocarboxylic acids 脫羧基而轉變成醛類，酵素的基質專一性列於Table 5.29。

Table 5.29. Substrate specificity of a 2-oxocarboxylic acid decarboxylase from orange juice

Substrate	V _{rel} (%)
Pyruvate	100
2-Oxobutyric acid	34
2-Oxovaleric acid	18
2-Oxo-3-methylbutyric acid	18
2-Oxo-3-methylvaleric acid	18
2-Oxo-4-methylvaleric acid	15

- 醇脫氫酶(alcohol dehydrogenases)可還原來自脂肪酸及胺基酸代謝的醛類成為對應的醇類。



- 在植物和微生物，醇的形成強烈受反應平衡所影響，NADH濃度高甚於NAD有利於乙醇形成。然而，酵素專一性變動大，大多數情況下，大於C₅的醛還原速率很慢，因此，不飽和脂肪酸氧化裂解所形成的醛，是醇和醛混合物，其中醛類占多數。

5.3.2.2 Hydrocarbons 碳氫化合物、Esters 酯類

- 蔬果（如鳳梨、蘋果、梨、桃、百香果、奇異果、芹菜、荷蘭芹）都含有不飽和C₁₁碳氫化合物之香氣物質，尤引人注目的是閾值很低的(E,Z)-1,3,5-undecatriene 和 (E,Z,Z)-1,3,5,8-undecatetraene，有balsamic 香酯木、spicy 香料、pinelike 松木般的氣味。
- 碳氫化合物來自不飽和脂肪酸的β-氧化、脂氧合酶催化、自由基氧化為carbonium 後再脫羧基而形成。
- 酯類是很多水果香氣的重要組成分，只由完整細胞(intact cells)合成(式5.26)：

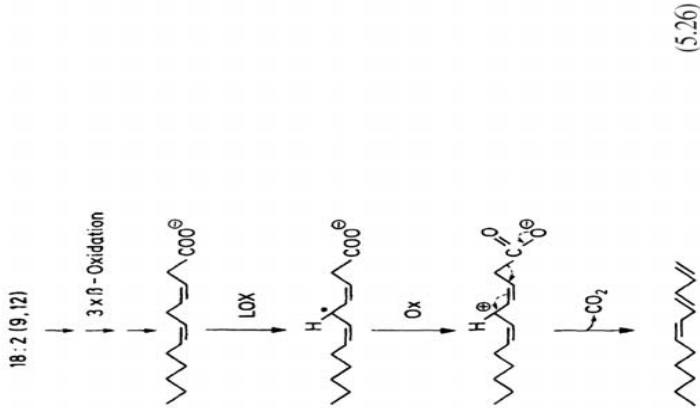


Table 5.30. Odor thresholds of esters

Compound	Odor threshold (µg/kg-water)
Methylpropionic acid methyl ester	7
2-Methylbutyric acid methyl ester	0.25
Methylpropionic acid ethyl ester	0.1
(S)-2-Methylbutyric acid ethyl ester	0.06
Butyric acid ethyl ester	0.1
Isobutyric acid ethyl ester	0.02
3-Methylbutyric acid ethyl ester	0.03
Caproic acid ethyl ester	5
Cyclohexanoic acid ethyl ester	0.001
(R)-3-Hydroxyhexanoic acid ethyl ester	270
Caprylic acid ethyl ester	100
(E,Z)-2,4-Decadienoic acid ethyl ester	0.06
trans-Cinnamic acid ethyl ester	60
Benzoic acid ethyl ester	40
Salicylic acid methyl ester	58
Butyl acetate	5
2-Methylbutyl acetate	3
3-Methylbutyl acetate	38
Pentyl acetate	101
Hexyl acetate	7.8
(Z)-3-Hexenyl acetate	12
Octyl acetate	20
2-Phenylethyl acetate	20

一些酯類的氣味閾值 (Table 5.30)。有甲基支鏈的酯類(來自白胺酸和異白胺酸的代謝)閾值很低，而acetates (乙酸酯類)的氣味閾值大於對應的 ethyl esters (乙基酯類)。

當水果均質譬如果汁加工，存在的水解酶 (hydrolyases) 酵素迅速水解酯類，使水果香氣變淡。

Fig. 5.30: 梨重要香氣物質 ethyl (E,Z)-2,4-decadienoate，自亞麻酸合成。

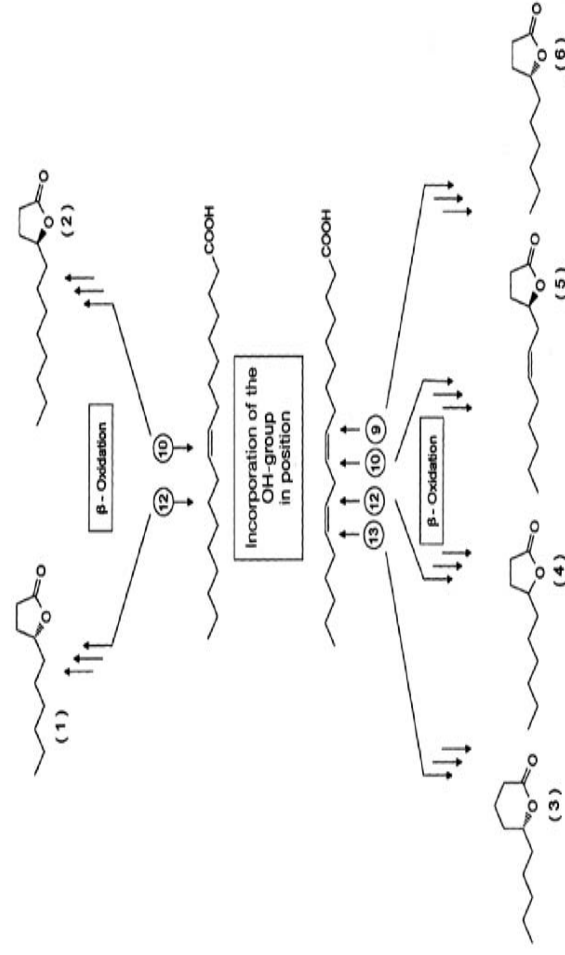


Fig. 5.30. Biosynthesis of γ - and δ -lactones from oleic and linoleic acid (according to *Tresselt et al.*, 1996) (1) R-7-decalactone, (2) S- δ -decalactone, (3) R- δ -decalactone, (4) γ -decalactone, (5) R-(Z)-6- γ -dodecyl-lactone, (6) R- γ -nonalactone

5.3.2.3 Lactones 內酯

食品中可發現許多的內酯，有些是奶油、椰子脂及各種水果典型的香氣物質 (Table 5.31)。

Table 5.31. Lactones in food

Name	Structure	Aroma quality	Occurrence
4-Nonanolide (γ -nonalactone)		Reminiscent of coconut oil, fatty	Fat-containing food, crispbread, peaches
4-Decanolide (γ -decalactone)		Fruity, peaches	Fat-containing food, cf. Table 5.13
5-Decanolide (δ -decalactone)		Oily, peaches	Fat-containing food, cf. Table 5.13
(Z)-6-Dodecen- γ -lactone		Sweet	Milk fat, peaches
3-Methyl-4-octanolide (whisky- or quercus lactone)		Coconut-like	Alcoholic beverages

- 這些內酯的香氣有部份是令人愉快的，這些物質也用於食品的商业賦香。在 γ -及 δ -lactones的同質系列，分子量增高則閾值降低(Table 5.32)。

Table 5.32. Odor thresholds of lactones

Compound	Odor threshold ($\mu\text{g}/\text{kg, water}$)
<i>γ-Lactones</i>	
γ -Hexalactone	1600
γ -Heptalactone	400
γ -Octalactone	7
γ -Nonalactone	30-65
γ -Decalactone	11
γ -Dodecalactone	7
<i>δ-Lactones</i>	
δ -Octalactone	400
δ -Decalactone	100
6-Pentyl- α -pyrone	150

- 內酯的合成：前驅物 油酸和亞油酸 被氧化(位置與立體專一性)為 hydroxy acids (Fig. 5.30)，然後 β -氧化使鏈變短與環狀化形成內酯。

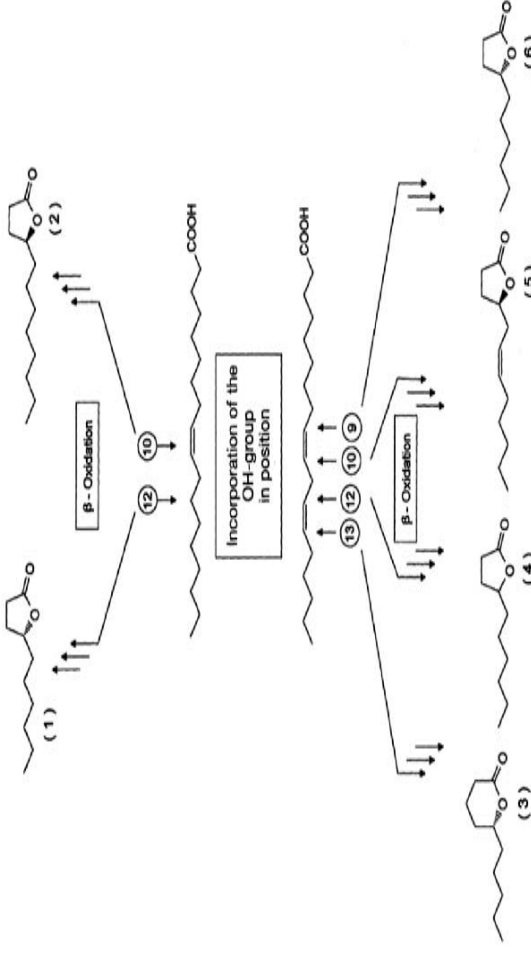


Fig. 5.30. Biosynthesis of γ - and δ -lactones from oleic and linoleic acid (according to Tressl *et al.*, 1996) (1) R- γ -decalactone, (2) S- δ -decalactone, (3) R- δ -decalactone, (4) γ -decalactone, (5) R-(Z)-6- γ -dodecenolactone, (6) R- γ -nonalactone

奶油的關鍵氣味物質 (R)- δ -decalactone 的形成步驟(Fig. 5.31)。亞麻油酸在牛體內代謝生成二次產物(Z)-6-dodecen- γ -lactone (Fig. 5.30)，有點甜的氣味可提升奶油香氣，但在肉中卻是不受歡迎的。

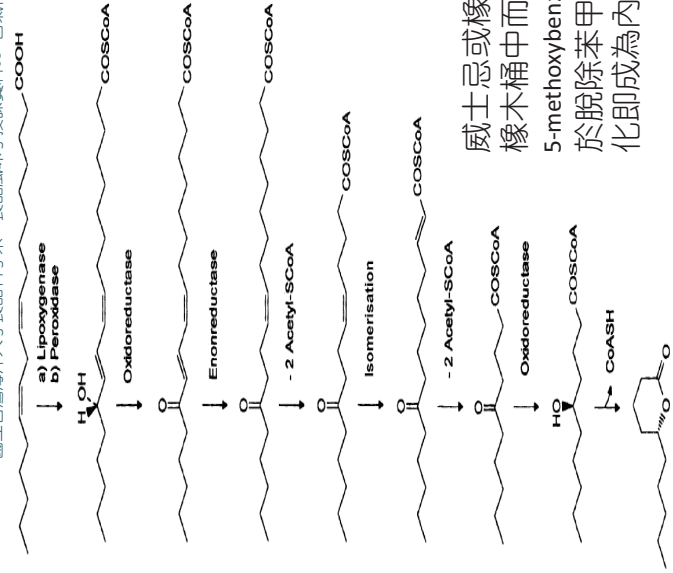


Fig. 5.31. Formation of R- δ -decalactone from linoleic acid (according to Tressl *et al.*, 1996)

5.3.2.4 Terpenes 萜烯類

水果、蔬菜、藥草及香辛料、葡萄酒中的單萜烯及倍半萜烯類(Table 5.33)。

Table 5.33. Terpenes in food

<i>Monoterpenes</i>	
<i>Acyclic (including cyclic derivatives)</i>	
	Myrcene (I)
	trans-Ocimene (II)
	cis-Ocimene (III)
	Linalool (IV)
	2,6-Trimethyl-2-vinyl-5-hydroxytetrahydropyran ^a (IVa)
	2-Methyl-2-vinyl-5-hydroxyisopropyltetrahydrofuran ^a (IVb)

Table 5.33. (Continued)



Table 5.34. Sensory properties of some terpenes

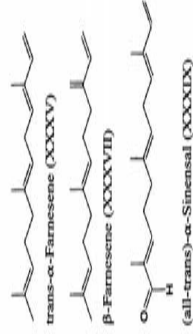
Compound ^a	Aroma quality	Odor threshold (µg/kg, water)
Myrcene (I)	Herbaceous, metallic	14
Linalool (IV)	Flowery	6
cis-Furanilalool oxide (IVb)	Sweet-woody	6000
Geraniol (V)	Rose-like	7.5
Geranial (Va)	Citrus-like	32
Nerol (VI)	Rose-like	300
Citronellol (VII)	Geranium-like	10
cis-Rose oxide (VIIa)	Citrus-like	0.1
R(+)-Limonene (IX)	Terpene-like, medicinal	200
R(-)-alpha-Phellandrene (XI)	Dill-like,	500
S(-)-alpha-Phellandrene (XI)	herbaceous	200
alpha-Terpineol (XVII)	Lilac-like,	330
(R)-Carvone (XXI)	peach-like	50
1,8-Cineol (XXIII)	Spicy,	12
(all-E)-alpha-Sinensal (XXXIX)	camphor-like	0.05
(-)-beta-Caryophyllene (XLIX)	Orange-like	64
(-)-Rotundone (L)	Spicy, dry	0.008
	Peppery	

^a The numbering of the compounds refers to Table 5.33.

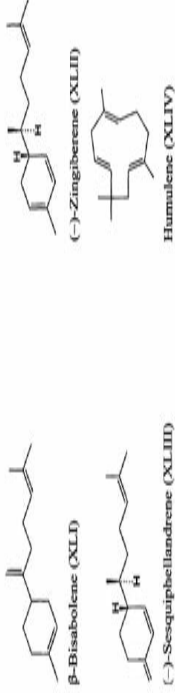
這些萜烯類產生廣泛的氣味，絕大多數聞之令人愉悅的，氣味閾值變動很大 (Table 5.34)，在 flavoring plants 含大量的某些萜烯類，儘管閾值相當高，仍是香味調性的影響化合物，譬如小茴香中的 S(+)-alpha-phellandrene。

Sesquiterpenes

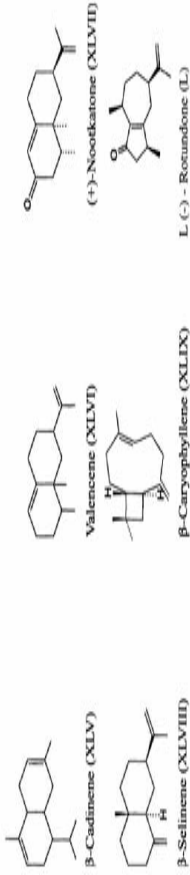
Acylic



Monocyclic

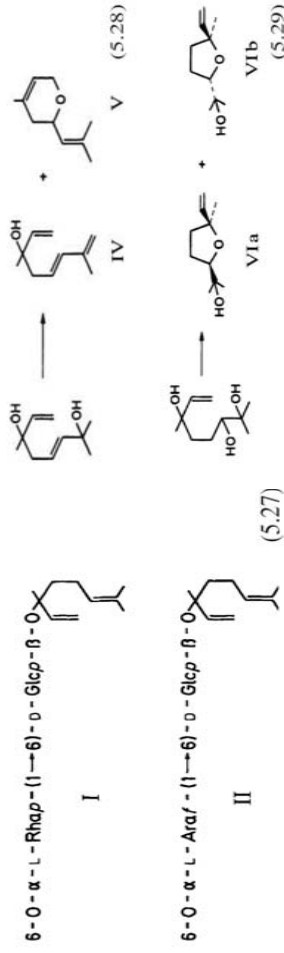


Bicyclic



^a Compounds IVa and IVb are also depicted as pyranilalool and furanilalool oxide, respectively.
^b Corresponding aldehydes geraniol (Va), nerol (VIb) and citronellal (VIIa) also occur in food. Citral is a mixture of nerol and geraniol.
^c (-)-3,7-Dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol (hotrienol) is found in grape, wine and tea aromas.

果汁含有羥基的單萜烯類如 linalool、geraniol、nerol 等，至少有一部份是糖苷型式，釀酒葡萄與葡萄酒中發現 linalool-beta-rutinoside (I) 及 linalool-6-O-alpha-L-arabinofuranosyl-beta-D-glucopyranoside (II)。



果醬製作時，萜烯糖苷受酵素作用或果汁的低pH而水解，後者又因熱處理而加速。在一般情況下，含2或3個羥基的萜烯類被釋出並繼續反應，在葡萄汁中從 3,7-dimethylocta-1,3-dien-3,7-diol 生成 hotrienol (IV) 及 neroloxide (V)，或從 3,7-dimethylocta-1-en-3,6,7-triol 得到 cis-及 trans-furanilalool oxides (VIa and VIb)。

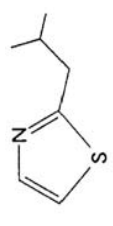
- 大多數萜烯類都有一個或更多不對稱中心，也有部分萜烯類為光學不活性型式，l-及d-型式發生在不同植物。鏡像體(enantiomers)與非鏡像(立體)異構物(diastereoisomers)的氣味特徵相異，例如：表5.33中，薄荷油中的l-型(1R, 3R, 4S)薄荷醇(menthol) (XIV) 具有清甜、涼爽和清新的刺激氣味，而d-型(1S, 3S, 4R) 很明顯有令人不愉快的藥味、樟腦味和霉味。香芹酮 (Carvone) (XXI) 為R(-)-型時薄荷氣味，若是S(+)-型有類似香芹子(caraway)的氣味。
- 食品貯藏期間一些萜烯類很容易氧化，表5.5和22.1.1.1節說明由氧化引起的香氣缺陷。

Table 5.35. Tertiary thiols in food

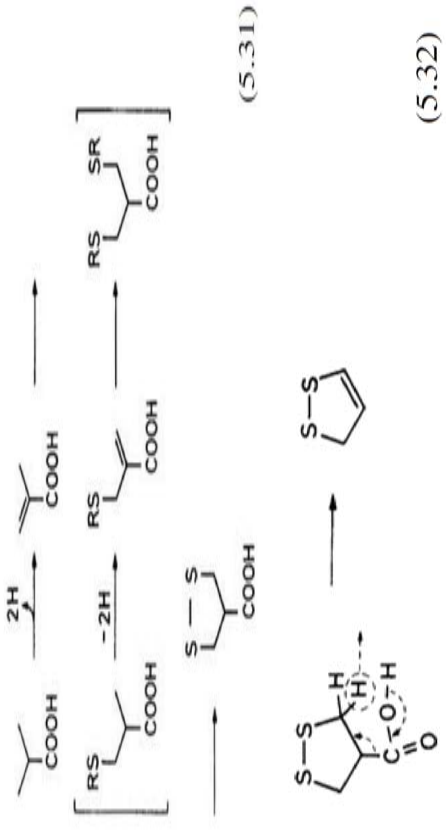
Name	Structure	Odor threshold (µg/kg, water)	Occurrence
4-Mercapto-4-methyl-2-pentanone		0.0001	Basil, wine (Scheurebe), Grapefruit
4-Methoxy-2-methyl-2-butanethiol		0.00002	Olive oil (cf. 1.4.3.2.1.1), black currants
3-Mercapto-3-methylbutylformate		0.003	Roasted coffee
1-p-Menthen-8-thiol		0.00002	Grapefruit

5.3.2.5 Volatile Sulfur Compounds 揮發性硫化物

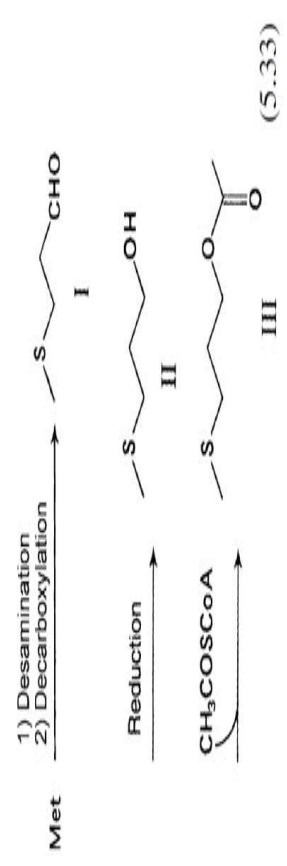
- 許多菜的香氣就來自多種酵素反應而得的揮發性硫化物。例如植物家族十字花科(Brassicaceae)和百合科(Liliaceae)蔬菜的香氣是由硫代葡萄糖苷(glucosinolates) 或S-烷基-半胱胺酸亞砜(S-alkyl-cysteine-sulfoxides) 分解而形成。
- 2-異丁基噻唑 (2-Isobutylthiazole) (表5.22中化合物V；下圖) 貢獻番茄香氣，可能是白胺酸及半胱胺酸的二次代謝產物。



- 異丁酸 (isobutyric acid) 是蘆荀酸 (asparagus acid; 1,2-dithiolane-4-carboxylic acid) 的前驅物，脫氫後得到 methyl acrylic acid，再附合至一未知的含硫親核性物 (式5.31)。烹煮時，蘆荀酸被氧化性脫羧基為產生蘆荀香味的1,2-dithiocyclopentene (式5.32)。



- 葡萄酒和啤酒製造中形成的揮發性硫化物源自甲硫胺酸和微生物代謝的副產物，包括 methional (I)、methionol (II) 及 acetic acid-3-(methylthio)-propyl ester (III) (Reaction 5.33)。



- 三級硫醇類 Tertiary thiols (Table 5.35) 是最強烈香氣物質的一部分，濃度非常低時為水果氣味，當濃度提高猶如貓尿味，故稱之 catty odorants。一些水果、橄欖油、葡萄酒和烘焙咖啡中測出，為重要的貢獻成分，可能是經由硫化氫附加至異戊二烯(isoprene)代謝的代謝物而形成。

啤酒中 3-mercapto-3-methylbutylformate 乃不歡迎的成分，濃度低至 5 ng/L 仍引起不良風味。1-p-Menthene-8-thiol 貢獻葡萄柚香氣，屬對掌化合物，其(R)-型鏡像體的氣味閾值極低 (Table 5.35)，(S)-型鏡像體的氣味弱且不明確。

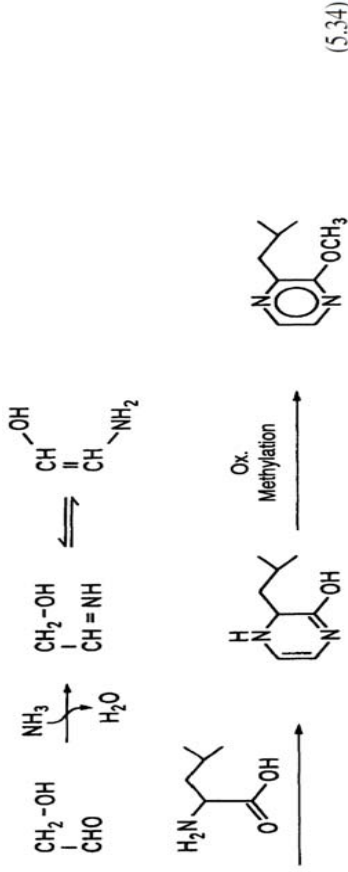
Table 5.35. Tertiary thiols in food

Name	Structure	Odor threshold (µg/kg, water)	Occurrence
4-Mercapto-4-methyl-2-pentanone		0.0001	Basil, wine (<i>Scheurebe</i>), Grapefruit
4-Methoxy-2-methyl-2-butanethiol		0.00002	Olive oil (cf. 14.3.2.1.1), black currants
3-Mercapto-3-methylbutylformate		0.003	Roasted coffee
1-p-Menthen-8-thiol		0.00002	Grapefruit

49

5.3.2.6 Pyrazines 吡嗪類

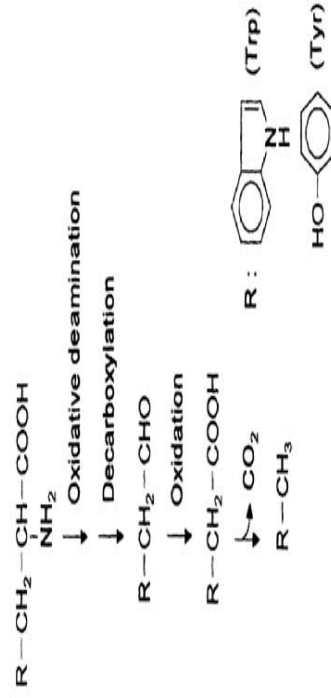
- 匈牙利番椒 (Paprika pepper; *Capsicum annuum*) 和辣椒 (*chillies*; *Capsicum frutescens*) 含高量的 2-isobutyl-3-methoxypyrazine (Table 5.24; X)。由白胺酸生成，途徑如式5.34。
- 2-sec-butyl-3-methoxy-pyrazine 是胡蘿蔔典型香氣物質之一。
- 微生物也可生成吡嗪類，如 2-isopropyl-3-methoxypyrazine 已證實為 *Pseudomonas perolans* 及 *Pseudomonas taetrolens* 的代謝副產物，使蛋、乳製品與魚產生霉味/土味之不良風味。



51

5.3.2.7 Skatole (糞臭素)、p-Cresol (p-甲酚)

- 糞臭素、p-甲酚分別由色胺酸與酪胺酸的微生物降解而生成。

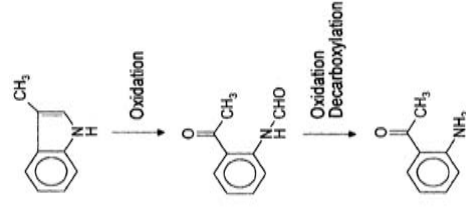


- 葵花油及澱粉中的糞臭素閾值：15.6、0.23 µg/kg。影響 Emmental 乳酪的香氣，引起白胡椒的香氣變差。也可由非醇素性的途徑形成，色胺酸經 Strecker 降解、氧化為 indolylacetic acid、脫羧基。

50

52

- 糞臭素氧化裂解為 o-aminoacetophenone (式5.36)，為一種動物氣味，也是墨西哥玉米餅及玉米卷的主要風味物質，引起牛奶乾製品不佳的氣味，水中的閾值 0.2 µg/kg 很低。p-aminoacetophenone 在水中的閾值 100 mg/kg 很高。



- p-甲酚(澱粉中的閾值 130 µg/kg) 連同糞臭素在氣味變差的白胡椒一起檢出。在柑橘油或果汁中由檸檬醛 (citral) 降解而形成。

(5.36)