

## 魚介類及其產品的香氣/臭氣成分

### Flavour of fish

Very fresh fish flavours 的特徵：mild, green, and planty notes that are easily recognized and readily associated with fresh fish. 且常依種類不同而異。

生鮮魚風味的化學基礎：the polyunsaturated fatty acids of fish lipids 為中心。亦即主要的 flavour impact compounds：來自脂肪酸被 lipoxigenase 作用而生成的 6-、8- 及 9-碳 aldehydes、ketones 及 alcohols。

- 6-碳揮發性化合物 (hexanal, *trans*-2-hexenal, *cis*-3-hexenal) 提供 distinctly green plant-like aromas, and are formed by a 15-lipoxigenase system acting on *n*-3 or *n*-6 polyunsaturated fatty acids. These compounds are mainly found in freshwater dwelling fish, and are not generally found in fish living in saltwater.

- 8-碳揮發性醇類及酮類 (1-octen-3-ol, 1-octen-3-one, 1,*cis*-5-octadien-3-ol, 1,*cis*-5-octadien-3-one) 存在大部分的魚類與水產品，貢獻 heavy plant-like and metallic-like flavours。這些揮發成分需要 12-lipoxigenase 及 lyase 的作用。
- 9-碳揮發性化合物提供 fresh, green cucumber-like aromas and flavours to certain fish species。棲息海洋的大西洋鮭並無 9-碳揮發性化合物，但洄游至半鹹水或淡水則會生成相當量。
- Lipoxigenases 存在於鰓組織及皮膚。皮膚產生生鮮魚香氣與風味化合物即是提供 hydroperoxides，貯存之後，fishy and oxidized flavours 會以加快的速率在這些部位生成。自由基所催化誘導之脂質自氧化在魚死後不久即出現，當氧化產物累積一定的濃度，fresh flavours 就逐漸被 stale and oxidized flavours 取代。

Sea-, brine- or iodine-like flavours: 海洋或鹹水魚的風味特徵不同於淡水魚，部分歸因於 variations in the carbonyls and alcohols。

Bromophenols: 廣泛分布於海洋來源的魚類及水產品，但淡水魚中不存在。

#### ■ 就風味性質的研究

- ◎ volatile bromophenols 加入淡水魚肉或其由乳化物，所給予的 flavour notes 就會想到海水魚及水產品，濃度 (ng/g) 很低的 2,6-dibromophenol and 2,4,6-tribromophenol 產生的風味被形容為 sea salt-, shrimp-, crab-, and iodine-like。
- ◎ 發現自海水魚之大多數的 bromophenols 其在水中表現 chemical, iodine-like or phenol-like flavours and aromas。
- ◎ 是故，基質的不同會影響 bromophenols 所表現風味的品質，它們也是導致淡水魚與鹹水魚風味不同之重要的揮發性化合物。
- 目前的了解：most volatile bromophenols in marine fish and seafoods are biochemically-formed by marine algae, sponges, and bryozoa (苔蘚動物), and become distributed in marine fish and seafoods through the food chain.

### Other characterizing flavours:

- 太平洋鮭與大西洋鮭煮後出現特別濃厚的 salmon-like or salmon loaf-like 風味。研究 fish oil and carotenoid fractions 組成的模式系統：類胡蘿蔔素直接作為前驅物質，也調控將脂質前驅物質轉變為 key compound 之反應。
- 煮熟小蝦鑑定出二種 long-chain, polyunsaturated methyl ketones (*cis*, *cis*, *cis*-5,8,11-tetradecatrien-2-one 及 *trans*, *cis*, *cis*-5,8,11-tetradecatrien-2-one)，風味特徵為 shrimp, crab, shellfish, and sea cucumber aromas，認為生合成的。但也有報告構造暫定的 5,8,11-tetradecatrien-2-one 在魚油中，形容為 a fish bowl-like aroma compound。故，some isomers of this compound appear very important in conveying fish or seafood-like flavour notes。
- 有些魚風味是在 cooking or processing 期間發生化學反應而生成。
  - 罐頭鮭魚具有 a very rich, meaty flavour and aroma，明顯不同於其它魚罐頭及煮熟鮮魚的風味，自鮭魚罐頭鑑定 2-methyl-3-furanthiol，(強烈的肉類、牛肉萃取物般香氣)，該成分也發現於其它肉類(賦予肉風味)。
  - 煮熟魚的許多風味化合物都來自 thermally-induced interactions。

## Deterioration of fish flavours

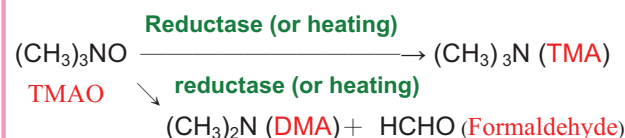
魚死後發生和風味有關的變化，乃組織中酵素持續作用所引起：**autolytic (autolysis 自家消化)**。

- 生鮮魚**早期**貯藏期間，**腺苷核苷酸 (Adenine nucleotides)**受魚肉內生性酵素進行一系列的水解反應，**肌苷三磷酸 (adenosine-5'-triphosphate, ATP)**經由幾個中間產物而轉變為**次黃嘌呤 (hypoxanthine)**。在魚類低溫貯藏食用期限的**後期**，**微生物**的代謝亦參與 **adenine nucleotides** 裂解。
- **肌苷酸 (Inosine monophosphate, IMP): a desirable flavour enhancer**，死後一段時間含量達最高量，隨之逐漸減少，魚肉變成 **less flavourful and less acceptable**。
- **次黃嘌呤**提供苦味 (bitterness)，反之**IMP**和魚肉的 **desirable sweet and salty tastes** 密切關連。
- 和生鮮魚中**非揮發性 desirable taste-active 核苷酸**(e.g. IMP) 同時存在的**揮發性成分**提供新鮮收穫魚 (freshly-harvested fish)的 **pleasant fresh green, plant-like flavours and aromas**。

- **冷藏鮮魚的鮮美、美味的特徵香氣及風味常很快就消失。**

- ◎ **IMP**因自家消化的反應而減少；**fresh-like**香氣揮發物則受微生物的轉變作用而大部分消失，例如具有**cucumber-like**風味之**trans,cis-2,6-nonadienal**變為風味弱的 **trans,cis-2,6-nonadienol**。這樣的轉變使得冷藏鮮魚的**官能品質**降低，亦即變成 **flat or neutral stages**。
- ◎ **雖然許多消費者不是很能接受的，這樣的魚仍被認為是可食用的。**

- 生鮮魚持續暴露空氣中冷藏保存，使得微生物作用生成 **sulphur compounds**，以及 **phenols and certain fatty acids**，引起 **spoiled or putrid aromas and flavours**。
- 三甲胺 (Trimethylamine, TMA)：an exceptionally potent aroma compound，提供 **old fishhouse-like, and crab-like qualities**。三甲胺連同二甲胺 (dimethylamine, DMA) 和 **deteriorated flavour quality of fish** (特別是海水魚) 密切關連。**淡水魚通常不含三甲胺**，剛捕獲海水魚也不含三甲胺或二甲胺，雖無氣味的前驅物質—**氧化三甲胺 (Trimethylamine oxide, TMAO)** 的含量豐富。



- 在某些魚種（如鱈魚科），透過**內生性酵素機制**可使二甲胺迅速生成，該酵素系統在冷凍條件下仍有活性。
- 三甲胺經由**腐敗菌的作用**而生成。故冷藏初期的生成量不高，在細菌對數成長期其生成量明顯增加，大大地損及風味品質，並連同來自高度不飽和脂肪酸自氧化產生的一些**揮發性不飽和醛類**，以**相乘效應**方式增強**魚腥味 (fishiness)**。
- 屬環狀胺類(cyclic amines)之 **pyperidine** 主要存在魚皮，帶有生鮮臭。河川魚臭的主體成分為 **pyperidine** 系化合物。另在生鮮或加熱魚介類亦測出各種 **pyridines** 及 **pyradines** (來自**醯-胺反應**，加熱食品之重要香氣成分) 衍生物。

- 生鮮與冷凍魚**脂質的自氧化**也會導致 **undesirable oxidized flavours**，從剛好可嗅出的程度至極為不喜歡的 **fish oil-like flavours and aromas**。
- ◎ **In oxidized fish**，揮發性自氧化化合物的種類複雜，報告指出源自**長鏈n-3 高度不飽和脂肪酸之 2,4,7-decatrienals** 是 **fishy and cod liver oil-like flavours** 之最重要的貢獻成分。
- 鱈魚及近緣魚種產生不良風味，尤其煮熟中及煮熟後，被指出和**cis-4-heptenal**有關，但無法以已知的自氧化機制解釋其生成。稍後發現 **trans-2,cis-6-nonadienal** 進行**retro-aldol** 縮合反應即成為 **cis-4-heptenal**。雖然 **cis-4-heptenal** 並不帶有 **fishy flavour**，但對 **2,4,7-decatrienals** 產生的魚腥味，可引起明顯的增強作用。

5. 臭氣成分

氣味是與味道、色澤、質感同樣可以左右食品品質的重要因素。在外國常把在嘴裡所感覺之味道和在鼻腔所嗅出的氣味合併一體，稱為風味（flavor）。由此可以了解，味道和氣味兩者有不可分的關係，但是食品的呈味成分是比较限於一些成分，然而臭氣成分的種類則非常多，並且大部份是微量就能發出強烈的氣味。

魚介類的氣味可以大別為生鮮品的氣味和調理以及加工品的氣味兩類，前者是從漁獲後開始至腐敗為止隨著鮮度降低而逐漸變化，後者則依調理和加工法的不同各有其相異的臭氣。還有依種類而有時甚至會帶有異常的臭氣。下面，將這些氣味相關之揮發性成分分別為胺類（含氮化合物）、酸類、羰基化合物以及其他（硫化氫、醇、酚等）等加以說明。

5.1 胺類（含氮化合物）

除了特殊的魚類之外，在漁獲後並沒有怎麼強的氣味，但在死後則較迅速地會產生魚腥臭，隨著時間的經過甚至產生鮮度降低之臭氣和腐敗臭。胺類是這些氣味有關的主要成分，例如氨、二甲胺（dimethylamine DMA）、三甲胺（trimethylamine,TMA）等為代表性的成分。

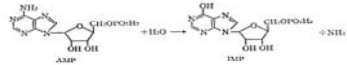


圖2.5.1 從AMP生成氨

氨，即使在新鮮的魚肉，由腺苷一磷酸（AMP）經AMP胺基水解酶（AMP deaminase）的作用，產生肌苷酸（IMP）時會生成氨（圖2.5.1），但隨著鮮度降低，從游離胺基酸和蛋白質的胺基而大量生成。不過，氨的濃度（水中為110 ppm），比DMA（同30 ppm）和TMA（同0.6ppm）高的關係”，所以對鮮度降低之臭味的影響並不大，然而相對地，軟骨魚則容易發生很強的氨臭。這是因為肌肉中所含多量的尿素因細菌的尿素酶（urease）作用而被分解成為氨和二氧化碳（圖2.5.2）。



圖2.5.2 從尿素生成氨

六氫吡啶主要存在於魚皮中，呈現魚腥臭之氣味，河川魚臭的主體成分為六氫吡啶系化合物。吡啶類和pyrazine類成分如圖2.5.5所示，種種衍生物從南極蝦的生鮮或煮熟凍結品中檢測出來<sup>8-10)</sup>。pyrazine類已知可以由糖和胺基酸的加熱而產生，當作加熱食品的香氣成分極為重要。但是在南極蝦，煮熟凍結品者比生鮮者為少，這可能是因為在煮熟之際，游離胺基酸以及其他可溶性氮化合物溶出所造成的結果。吡啶是以色胺酸為母體

Indole是以色胺酸(tryptophan)為母體所生成的，具有糞臭，貢獻腐敗臭。

所分解生成者，具有糞臭，與腐敗臭有關係。



圖2.5.5 魚介類所存在之環狀胺類

在新鮮的魚介肉中也含有微量TMA，但隨著鮮度降低主要因微生物的作用，由氧化三甲胺（TMAO）的還原而生成（圖2.5.3）。因此，TMA的生成總是受新鮮時的TMAO含量所左右，即隨而而述。TMA的濃度極低，因此被認為是對魚腥臭和腐敗臭有關之最要成分，但是對臭氣有直接關係之揮發性。使魚介肉的pH面有差異。例如，在pH5.8~6.4時，魚肉中的TMA只有0.2~0.5%揮發而已，但在pH6.8~7.7時，則增加為2~5%<sup>11)</sup>。



圖2.5.3 從TMAO生成TMA  
Hb, 氫（電子）供與體  
B, 同上氧化型

DMA是在低溫貯藏中的鰵類肌肉和內臟，或各種魚類的血合肉，因TMAO的酵酸性分解而生成的（圖2.5.4）<sup>8-10)</sup>。還有，在鮮度降低正在進行之階段，膽鹼（choline）也可以成為DMA和TMA生成之母體”。

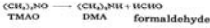


圖2.5.4 從TMAO生成DMA

DMA和TMA都可以在魚肉加熱時，由TMAO的熱分解而生成”，其熱分解率因魚種而異，紅肉魚比白肉魚明顯為很多。並且在同一種魚種，血合肉中的TMAO比普通肉中的TMAO更容易被分解。這是因為血紅素和肌紅素等血質蛋白質的分解促進作用所造成的，加熱過的血合肉之魚腥臭較強的原因就是這個緣故。

此外，像甲基胺（methylamine,CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>）、丙基胺（propylamine,CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>）、異丙基胺（isopropylamine,(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNH<sub>2</sub>）、丁基胺（butylamine,CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>）、異丁基胺（isobutylamine,(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>）、sec-丁基胺（CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>）、二乙基胺（diethylamine,(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH）等直鏈狀胺，以及六氫吡啶（piperidine）、吡啶（pyridine）、pyrazines類、吲哚（indole）等環狀胺在各種的魚介肉和其調理加工品中被檢測出來。

5.2 酸類

在新鮮的魚介肉也含有某程度之羧酸（formic acid,C<sub>1</sub>）和醋酸（acetic acid,C<sub>2</sub>），此外，亦可檢測出微量之丙酸（propionic acid,C<sub>3</sub>）、酪酸（butyric acid,C<sub>4</sub>）、戊酸（valeric acid,C<sub>5</sub>）、己酸（caproic acid,C<sub>6</sub>）等，但隨著鮮度的降低，這些脂肪酸會增加，同時也會檢測出異丁酸（isobutyric acid,(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCOOH）和異戊酸（isovaleric acid,(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>COOH）等。

胺類和後述之含硫化合物，一般都會因魚介肉之加熱而增加，但是揮發性酸的情形則不一定會增加，依Hughes<sup>11)</sup>使用鹹肉和大山<sup>12)</sup>使用鯊、鮪、鯛、泥鰱為研究的結果，羧酸、醋酸、丙酸的含量並沒有什麼變化



助宗鱈棒乾品<sup>[10]</sup>、全鰵魚乾<sup>[14]</sup>、臭鱈干製品<sup>[15]</sup>、鯉和魷的鹹鮓<sup>[16]</sup>等加工品也有檢測出上述的揮發性酸，但是臭鱈干的乾製品含醋酸最多，其氣味被認為對臭鱈干的特異臭味極為重要。臭鱈干液汁<sup>[17]</sup>含有與臭鱈干的乾製品大致相同的揮發性酸，不過其含量因產地而異。

關於揮發性酸類和胺類與魚肉的鮮度降低之臭味和腐敗臭的關聯，菊地等<sup>[1]</sup>調查的結果是如下情形。將鮪、鰹、鯖的鮮肉保存於5~7℃，調查其揮發性鹽基氮（volatile basic nitrogen, VBN）量 and 揮發性酸（volatile acid, VA）量，獲知VBN在30mg/100g，VA超過25mg/100g時則明顯地感到不快的臭味。另一方面，鮪、鰹、鯖的水煮罐頭的VBN是相當於生鮮魚肉之初期腐敗值之20~40mg/100g，但是VA則在10mg/100g以下並不高，而沒有不快臭味。但是若對它添加醋酸，使VBN與酸之量比接近1：1，則會發出像生鮮魚肉在鮮度降低時之不快臭味。由此事實，可知不快臭味的發生，揮發性酸的共存是很重要的。實際上，在鮮度降低而變成發出不快臭味之鱈肉，比生鮮肉含較多之醋酸、丙酸、異戊酸，而醋酸是佔主要部份。這些酸類和揮發性胺類的含量除以閾值，而求出對氣味的賦與度，則醋酸158/34.2，異戊酸5/1.7，TMA20/0.6，異戊酸雖然含量低，但顯示相當高的賦與度，胺類者因TMA的閾值顯著地低，所以賦與度很高。

這些揮發性成分的揮散度因pH而不同，因此對賦與度當然依pH而有差異。菊池等<sup>[1]</sup>調查了各種胺在pH6~8之揮發性，顯示在6以下時就不會揮散之事實。還有，淺川<sup>[18]</sup>使用印度鮫，調查其揮發性酸的存在狀態報告說，直接與臭氣關聯之游離型在鮮度良好時很少，但鮮度降低時則無論絕對量，比率都會增加。

### 5.3 羰基化合物

多數的羰基化合物可以從鮮度降低之魚介肉和調理、加工品中檢測出來。其中在種種的試料中廣泛出現者，醛類有甲醛（methanal, formaldehyde）、乙醛（ethanal, acetaldehyde）、丙醛（propanal, propionaldehyde）、丁醛（butanal, buty'r aldehyde）、2-甲基丙醛（2-methylpropanal, isobutyraldehyde）、戊醛（pentanal, valeraldehyde）、3-甲基丁醛（3-methyl butanal, isovaleraldehyde）、酮類有2-丙酮（2-propanone, acetone）。

這些羰基化合物可以由不飽和脂肪酸的氧化、分解而產生，但是醛類也可以由糖-胺基反應（梅納反應，Maillard reaction）的Strecker分解而產生。脂質，尤其不飽和脂肪酸對加熱魚肉的臭味發生有重要的相關性，小泉等<sup>[19]</sup>對此作如下的證明。就是將真鱈普通肉直接拿來加熱就會產生具有獨特性的氣味，但是若脫脂之後再加熱則臭味的發生就受到抑制。還有，加熱內的脂肪酸組成調查結果，獲知高度（多元）不飽和脂肪酸的組成比與未加熱肉相比是有降低。此外，若添加抗氧化劑再加熱則氣味的發生會受到某程度的抑制。

中村等<sup>[20]</sup>檢測真鰵和真鱈的烤燒氣味成分如表2.5.1所示，C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>的飽和及不飽和醛類，已很清楚對特有的烤燒氣味之發生擔負重要角色。真鰵的脂質在烤燒時也被檢測出相同的羰基化合物，因此，可以瞭解這些成分是由脂質的熱分解而生成的。他們並且指出，烤燒氣味中的焦臭成分，前述的pyrazine類可能是重要的成分。

### 5.4 含硫化合物

在鮮度降低之魚肉中有被檢測出硫化氫（hydrogen sulfide, H<sub>2</sub>S）、甲硫醇（methanethiol, mercapton, CH<sub>3</sub>SH）、二甲硫（dimethylsulfide, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S）、二乙硫（diethyl sulfide, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S）等，這些含硫化合物對其臭味有很大的影響。Herbert等<sup>[21]</sup>調查冷藏真鮭肉結果，認為硫化氫、甲硫醇、二甲硫是由半胱胺酸、胱胺酸、甲硫胺酸等游離含硫胺基酸所生成。但是，若將此真鮭肉以無菌條件貯藏，則這些揮發性含硫化合物完全不會產生，因此可以瞭解它們是由於細菌酵素的作用所生成的，不過，所產生的含硫化合物因細菌的種類而不同，例如*Pseudomonas putrefaciens*會產生甲硫醇、二甲硫、硫化氫，*P. fluorescens*和*Achromobacter sp.*會作用產生甲硫醇和二甲硫<sup>[21]</sup>。



二甲硫如上面所述，以含硫胺基酸為前驅物質之外，並已知是dimethyl-β-propiothetin（DMPT）生成之途徑（圖2.5.6），DMPT在綠藻和紅藻中含有多量，它經由酵素作用所生成的二甲硫，已知是引起「磯香」\* 的原因物質。DMPT可以由海藻植物及浮游生物所合成，透過食物鏈進而轉入各種水產動物，成為生成二甲硫的原因。鮭罐頭的異臭<sup>[22]</sup>和真鮭的black berry樣臭氣<sup>[23]</sup>是這種實際的例子。在鹽漬後就發生不快臭味之鼠鱚科的綠鰩美尾鰩，在表皮檢測出多量的甲硫醇和二甲硫，它們被認為是異臭的原因物質，但是它們的生成原因則尚未明確<sup>[24]</sup>。

久保田等<sup>[25, 26, 27, 28]</sup>在南極蝦的加熱臭味成分中鑑定出如圖2.5.7所示的含硫環狀化合物，指出除了上述的羰基化合物和pyrazine類之外，這些含硫化合物是形成特性性加熱氣味的成分。thialdine具有牛肉焙烤時之芳香氣味，但是其乙基衍生物和trithiolane類，dithiin類則具有蔥和蒜樣或是燃料用瓦斯樣的特有氣味。

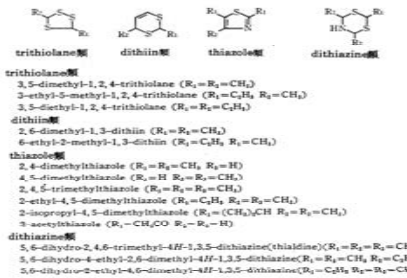


圖2.5.7 從南極蝦煮熟凍品所檢測出之環狀含硫化合物

### 5.5 其他

上述者之外，醇類、酯類、酚類、酚酯類、碳化氫等主要在調理、加工魚介類的臭氣成分中被檢測出來。例如小泉等<sup>[19]</sup>從加熱真鰵肉檢測出2種醇類（醋酸乙酯（ethyl formate）、醋酸乙酯（ethyl acetate））、7種醇類（C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>直鏈飽和醇和環戊醇（cyclopentanol））、15種碳化氫（C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub>的飽和及不飽和鏈狀碳化氫和苯）、McGill等<sup>[29]</sup>從冷凍鮭魚檢測出7種醇（C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>直鏈飽和及不飽和醇、甲基苯甲醇、methyl benzylalcohol、2-苯基乙醇、2-phenylethanol）、14種碳化氫（直鏈狀及環狀）、2種吖吩。

醇類和醚類。有報告指出分別是真海扇和香魚的特異氣味成分，是指有趣之事。在東北地方養殖的真海扇，從海中撈起放置後就逐漸增加獨特的臭氣味，然而其臭氣味成分，依Suzuki<sup>[10]</sup>鑑定為1-辛醇（1-octanol）、7-癸烯-1-醇（7-decen-1-ol, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH）、反-2-癸烯-7-癸二烯-1-醇（trans-2,cis-7-decadien-1-ol, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>OH）、cynthiaol等，還有目下等<sup>[11]</sup>指出以C<sub>8</sub>、C<sub>10</sub>的飽和及不飽和直鏈1級醇為主體，包括雙鍵結合的順、反及位置異構物10個成分以上所構成。這些成分已知是由無臭味之前驅物烷基硫醚與內臟的alkylsulfidehydrolase加水分解而生成的<sup>[12,13]</sup>。另一方面，天然香魚會發出與其餌料之砂海類香氣類似之胡瓜樣的特異臭氣。平野等<sup>[14]</sup>對兩者的香氣成分檢測出有正十五烷（n-pentadecane）、正十六烷（n-hexadecane）、正十七烷（n-heptadecane）及1-十七烯（1-heptadecene）。

酚和酚醚是煙製品和柴魚（鰹節）的香氣成分，已被鑑定出多數的化合物，都是從煙煙所由來的。因此，冷煙鮭香氣的主要成分為4-甲基鴉片醇（4-methylguaiacol）、2,6-二甲氧酚（2,6-dimethoxyphenol）等<sup>[15]</sup>，柴魚的香氣成分有1,2-二甲氧-4-甲基苯（1,2-dimethoxy-4-methylbenzene）<sup>[16]</sup>、2,6-二甲氧酚（2,6-dimethoxyphenol）、2,6-二甲氧-4-甲基酚（2,6-dimethoxy-4-methylphenol）、2,6-二甲氧-4-乙基酚（2,6-dimethoxy-4-ethylphenol）<sup>[17]</sup>、1,2,3-三甲氧苯（1,2,3-trimethoxybenzene）、2,3,5-三甲氧酚（2,3,5-trimethylphenol）<sup>[18]</sup>等分別為其主要的成分（圖2.5.8）。還有，柴魚之主要香氣成分，除此之外，亦有報告指出尚有環戊烷衍生物<sup>[19,20]</sup>、γ-內酯（γ-lactone）衍生物<sup>[21]</sup>、醇類<sup>[22,23,24]</sup>、dibenzofuran<sup>[25]</sup>、δ-cadinene<sup>[26]</sup>等成分。

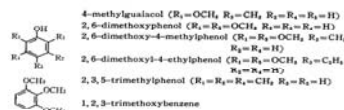


圖2.5.8 製品和煙魚香氣成分中重要的酚類和酚醚類

## 魚介類死後成分的分解

### ■ 蛋白質的分解

死後初期內生性蛋白酶的作用，中後期腐敗菌的分解。

### ■ 胺基酸的分解

◎ Decarboxylation：胺基酸脫除—COOH基，產生對應的胺與CO<sub>2</sub>。



◎ 脫胺基反應：胺基酸脫除—NH<sub>2</sub>基之反應，有下列形式。

(1)經由氧化的脫胺基反應而生成酮酸及氨：



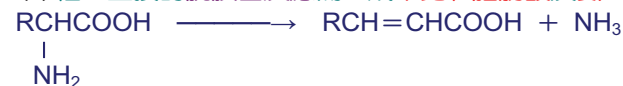
從酮酸再經還原反應而生成含氧酸類，或再經decarboxylation而生成醛類：



(2)經由還原性的脫胺基反應而生成飽和脂肪酸及氨：



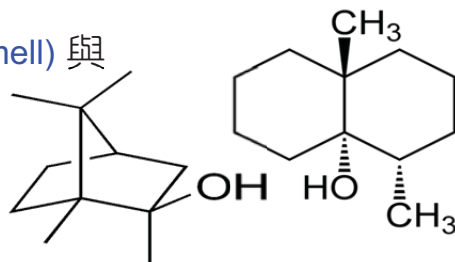
(3)經由直接的脫胺基反應而生成不飽和脂肪酸及氨：



(4)經由Stickland反應（嫌氣性梭狀芽胞桿菌屬某種細菌引起）而生成有機酸及氨：



淡水養殖魚的臭土味(earth smell) 與  
水中土霉味物質 geosmin 及  
2-methylisoborneol (MIB)



1. Geosmin is produced by several classes of microbes, including cyanobacteria (blue-green algae 藍綠藻) and actinobacteria 放線菌 (尤其 Streptomyces 鏈黴菌屬) especially), and released when these microbes die.
2. Some algae, particularly blue-green algae (cyanobacteria) such as Anabaena 魚腥藻屬, produce MIB together with other odorous chemicals such as geosmin. They give a musty or earthy odor that can be quite strong if an algal bloom is present.

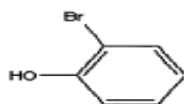
*J. Agric. Food Chem.*, **47** (6), 2367 -2373, 1999

## Distribution of Bromophenols in Species of Marine Algae from Eastern Australia

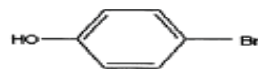
Frank B. Whitfield,\* Fay Helidoniotis, Kevin J. Shaw, and Denice Svoronos

*Food Science Australia, a joint venture of CSIRO and Afisc, P.O. Box 52, North Ryde, New South Wales 1670, Australia*

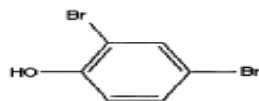
Forty-nine species (87 samples) of marine macroalgae from eastern Australia were analyzed by GC/MS for the key seafood flavor components 2- and 4-bromophenol, 2,4- and 2,6-dibromophenol, and 2,4,6-tribromophenol. All five bromophenols were found in 62% of samples, four in 32% of samples, and three in the remaining 6% of samples. 2,4,6-Tribromophenol was found in all samples and, with few exceptions, was present in the highest concentrations. The total bromophenol content determined on a wet-weight basis varied widely across species from 0.9 ng/g in the green alga *Codium fragile* to 2590 ng/g in the red alga *Pterocladia capillacea*. Species with the highest concentrations of bromophenols were all collected from sites exposed at low tide. The study demonstrates the wide occurrence of bromophenols in marine algae and provides a possible source of such compounds in fish that feed predominantly on ocean plants. The possible effect that dietary marine algae has on the flavor of omnivorous ocean fish is discussed.



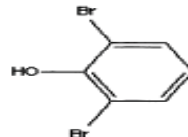
Compound 1: 2-bromophenol



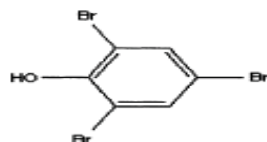
Compound 2: 4-bromophenol



Compound 3: 2,4-dibromophenol



Compound 4: 2,6-dibromophenol



Compound 5: 2,4,6-tribromophenol

*Water Science and Technology*, **40**(6): 53-58, 1999

## Biosynthesis of Bromophenols in Marine Algae

Flodin C.; Whitfield F.B.

The green marine alga *Ulva lactuca* is known to contain high concentrations of bromophenols. However, the biosynthetic pathways of their formation is not known. This study was aimed at identifying possible precursors of bromophenols. The bromophenol content and bromoperoxidase activity were measured in the alga collected every month from January to August 1997. Bromoperoxidases were extracted and incubated with various possible precursors of bromophenols and brominated reaction products were identified by gas chromatography-mass spectrometry. The results show that *U. lactuca* contains a **bromoperoxidase** which can convert phenol, 4-hydroxybenzoic acid and 4-hydroxybenzyl alcohol to bromophenols. L-tyrosine and 4-hydroxybenzaldehyde could not be converted to bromophenols. Bromophenol content and bromoperoxidase activity exhibited a seasonal variation with **high productivity in summer and low in winter**.