

第4章：水果和蔬菜的風味形成

from "Reineccius Gary, 2006. Chapter 4- Flavor formation in fruits and vegetables, in Flavor Chemistry and Technology, pp. 73-102, Taylor & Francis".

4.1 INTRODUCTION

◆ 在生物學領域，當發現了一種植物的一些化學組成分，常會去瞭解該成分為何存在？譬如探討它的功能。基於風味成分是低分子物質，我們會預期這是正常生合成過程的一部分，這對於揮發性成分（例如香味劑，通常之醴類或酸類）通常是正確的，但對香氣成分而言，通常不是正確的。有趣的是，很少香氣化合物在植物（水果或蔬菜）扮演任何的生物功能。

事實上，多數的香氣化合物都來自降解反應(degradation reactions)。水果成熟期間，植物細胞壁軟化與內部組織崩解，使得酵素能作用於原本無法接觸的基質，酵素基上涉及合成的程序以及裂解反應。這樣的酵素作用就產生一大群低分子量的產物（揮發性香氣化合物），其中許多具有明顯的官能性質。

風味是在基因控制下透過主要的植物組成分所生成的，每一種代謝過程並和其他的代謝途徑互相牽連。風味化合物可以是某種代謝的直接產物，或是代謝途徑之間，或終產物之間的交互作用的產物。所生成的一大群揮發性化合物貢獻成熟水果的風味（香氣）。

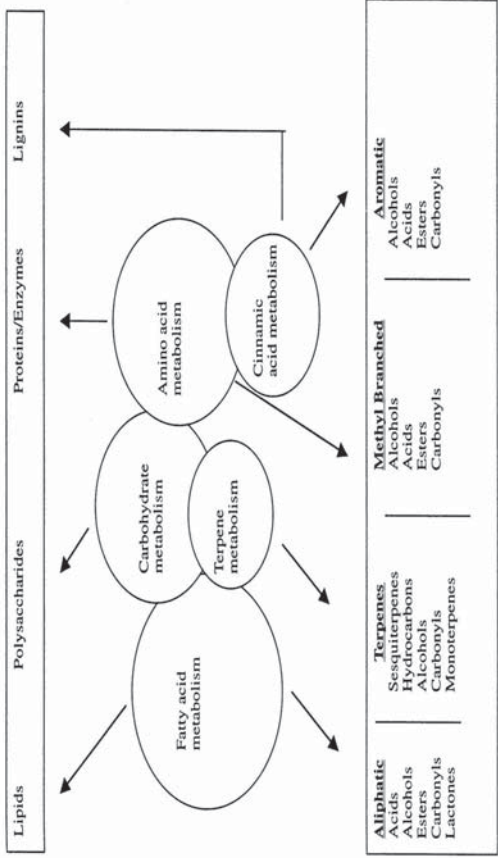


FIGURE 4.1 The formation of fruit aroma from major food components. (From Tressl, R., M. Holzer, M. Apetz, *Aroma Research*, H. Maarse, P.J. Groenen, Eds., Wageningen, Netherlands, 1975, p. 41. With permission.)

- 蔬菜並無成熟期，若發生細胞損傷，香氣化合物就經由酵素反應而迅速產生。例如切碎洋蔥。
- 在果實生成的早期，水果(香蕉、桃、梨、莓類)的典型風味並不存在，而是集中在很短的成熟期間完全生成，即風味生成期或成熟(ripening)發生在呼吸更年性上升時(climacteric rise in respiration)。此期間內，水果的新陳代謝轉變為異化作用(catabolism)，風味開始產生。所含的微量脂質、碳水化合物、蛋白質與胺基酸受酵素的催化而變成簡單的醴或酸類以及揮發性化合物。風味生成速率在更年性上升的後期成熟階段達最大。
- 有些果實在發育後期開始後熟時，呼吸速率驟然上升，達最高點後再逐漸下降，稱「更年型果實 climacteric fruits」，例如香蕉、芒果；在發育末期，果實的後熟進行很緩慢，呼吸速率不會上升，只平緩下降，稱「非更年型果實 non-climacteric fruits」，例如櫻桃、葡萄。

TABLE 4.1 Precursors of Aroma Compounds in Foods

Nutrient	Aroma Component
Carbohydrates	
Glucose	Organic acids: Pyruvic acid, acetic acid, propionic acid, acetoacetic acid, butyric acid, hexanoic acid, octanoic acid
Fructose	Esters: Pyruvates, acetates, propionates, butyrates, acetonoacetates, hexanoates, octanoates
Sucrose	Alcohols: Ethanol, propanol, butanol, hexanol, octanol
	Aldehydes: Acetaldehyde, propanal, butanal, hexanal, octanal
	Terpenes: Monoterpene, linalool, limonene, α -pinene, citronellal, citral, geranial
	Pyruvic acid, acetaldehyde, ethanol
	Isopropanol, isopropanol, α -keto-isobutyric acid
	3-Methylbutanal, 3-methylbutanol, α -keto-isocaproic acid
	2-Methylbutanal, 2-methylbutanol
	Benzaldehyde, phenylacetaldehyde, cinnamaldehyde
	Hydrocinnamaldehyde, p-hydroxybenzaldehyde
	p-Hydroxy phenylacetaldehyde, p-hydroxy cinnamaldehyde, p-hydroxy cinnamaldehyde
	Serine
	Threonine
	Glycine
	Thiazoles
	Cystine/cysteine
	Serine
	Fatty acids
	Linoleic acid
	trans-2-trans-4-Decadienal, hexanal, trans-2-octenal
	trans-2-Pentanal, trans 2-hexenol, hexanal
	cis-3-Hexenal, cis-3-hexenol
	trans-2-trans-4-Heptadienal, propanal
	Vitamins
	Carotene
	β -Carotene
	β -Ionone

Source: Salunkhe, D.K., J.Y. Do, *CRC Crit. Reviews Food Sci. Nutr.*, 8(2), p. 161, 1976. With permission.

4.2 BIOGENESIS OF FRUIT AROMA

- 在生長期，水果並無典型的風味，直至為期不短的成熟期間始發生而完成，也相當於呼吸轉變上升的時期。在此期間，水果的代謝(metabolism)變成異化作用(catabolism)，風味生成開始，即少量脂質、碳水化合物、蛋白質及胺基酸受酵素作用轉變成單純的糖類或酸類與揮發性化合物。

4.2.1- 脂肪酸代謝生成的香氣化合物

揮發性風味化合物可經過幾種不同的途徑而由脂質生成。主要的途徑包括 α -及 β -氧化(α - and β -oxidation)，及脂氧合酶(lipoxygenase)的酵素性催化氧化。

經 β -氧化途徑生成風味，以梨為例。一般認為癸二烯酸酯(decadienoate esters)是梨風味的載體carrier，亞麻油酸發生 β -氧化而生成。C18:2在每次的代謝分解中都變為短少兩個碳原子的CoA衍生物，最後和醇類反應而生成酯類。此過程中可能也有異構化作用而形成順、反式異構物。

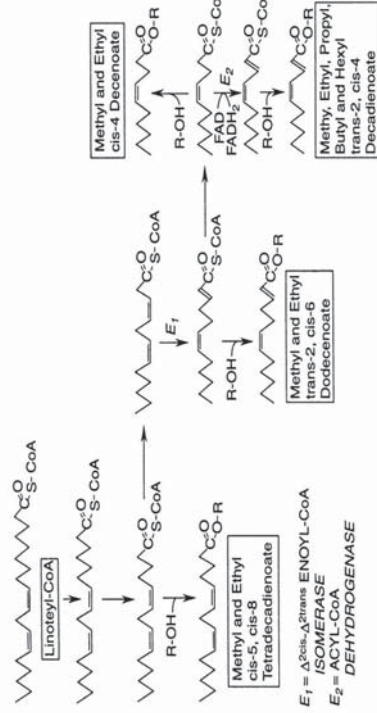


FIGURE 4.3 Proposed pathway for the production of unsaturated esters in pears. E1 = Δ^5 cis- Δ^2 trans-enoyl-CoA isomerase; E2 = Acyl-CoA dehydrogenase. (From Tressl, R., M. Holzer, M. Apetz, *Aroma Research*, H. Maarse, P.J. Groenen, Eds., Wageningen, Netherlands, 1975, p. 41. With permission.)

Pathways for the formation of several key volatiles derived from apple lipids

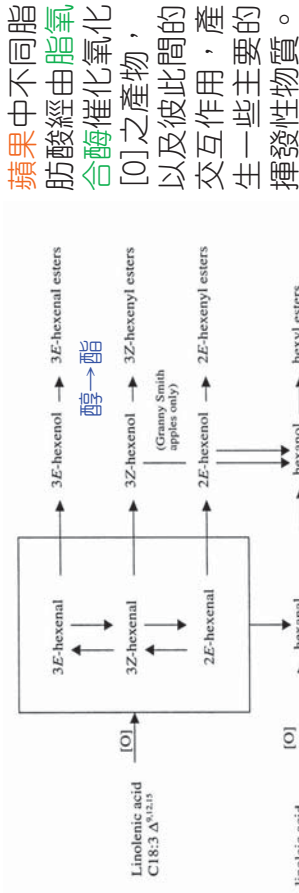


FIGURE 4.2 Biosynthetic pathways leading to straight-chain ester volatiles in Granny Smith and Red Delicious apples. ([O] is lipoxygenase catalyzed oxidation.) (From Rowan, D., J.M. Allen, S. Fielder, M. Hunt, *J. Agric. Food Chem.*, 47, p. 2553, 1999. With permission.)

◆脂質受脂氧合酶活性的作用生成種類最多的風味化合物。

水果的許多脂肪族酯類(aliphatic esters)、醇類(alcohols)、酸類(acids)及羰基物類(carbonyls)都是亞麻仁油酸C_{18:2}及次亞麻仁油酸C_{18:3}的氧化性降解(oxidative degradation)所衍生，對香蕉、蕃茄、蘋果、茶及橄欖油等風味也深具重要。

番茄中脂氧合酶催化的脂質氧化機制(圖4.4)，只列兩種最豐富的揮發性成分己醛(hexanal)及順-3-己烯醛(cis-3-hexenal)的形成途徑

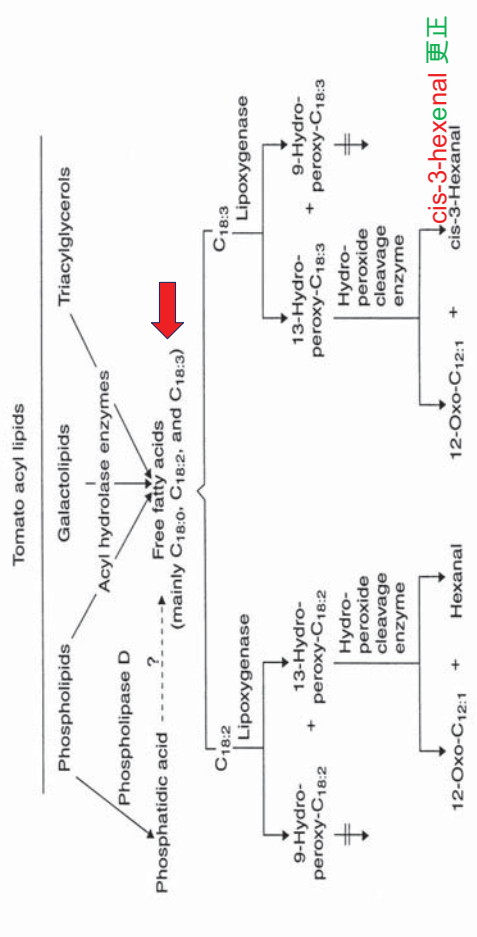


FIGURE 4.4 Proposed pathway for the formation of short chain carbonyls by enzymatic degradation of acyl lipids in disrupted tomato fruits. (From Galliard, F., J.A. Matthew, A.J. Wright, M.J. Fishwick, *J. Sci. Food Agric.*, 28, p. 863, 1977. With permission.)

- 有人可能質疑：水果中脂質非常少，這些脂質裂解途徑的重要性如何？
1. 香氣化合物的閾值低(ppm)，毋須太多的前驅物質即可生成ppm的香氣成分。
 2. 植物葉綠體中含相當量的亞麻仁油酸及次亞麻仁油酸。當水果成熟，由於葉綠體裂解而使得綠色消失，並釋出富含香氣前驅物之細胞膜脂質，進入各種途徑生成許多的酯類與羰基化合物，提供多數水果的特徵香氣。

實際上，C18:2及C18:3氧化產生多種揮發性成分，產生的酸、酮以及其它氧化過程的中間產物非常容易被植物中的其它酵素系轉化為醇、醛和酯類(圖4.5)。

已證實α-和β-氧化途徑同時存在，提供多樣的揮發性成分，進而轉化為風味化合物。

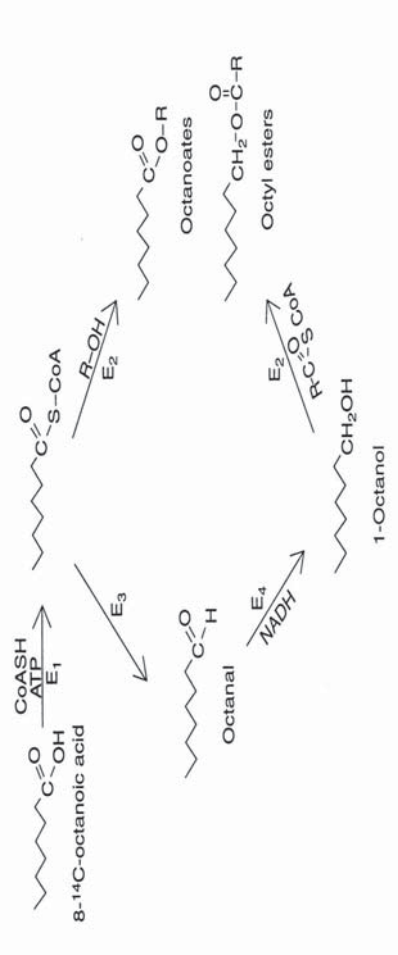


FIGURE 4.5 Reaction scheme for conversion of octanoic acid into esters, E₁, acyl-thiokinase; E₂, acyl-CoA-alcohol-transacylase; E₃, acyl-CoA reductase; E₄, alcohol-NAD oxidoreductase. (From Tressl, R., F. Drawert, *J. Agric. Food Chem.*, 21, p. 560, 1973. With permission.)

4.2.2 胺基酸代謝產生的香氣化合物

- ◆胺基酸代謝產生芳香族、脂肪族及支鏈的醇、酸、羰基化合物與酯類等物質，這些物質對於水果風味是重要的。
- 番茄萃取物中 valine、leucine、alanine及aspartic acid 轉變為短鍊羰基化合物。參予的酵素分布在不同的部位，番茄可溶性部分的酵素作用於leucine，粒線體中的酵素作用於alanine及aspartic acid。和溫室栽培番茄相比，田地種植者的酵素活性更高，這可解釋兩種番茄的風味上差異。
- 香蕉組織切片的研究，得知伴隨呼吸的更年性上升，valine及leucine 濃度增加約3倍，轉變成帶支鏈的風味化合物 (2-methyl propyl esters 及 3-methyl butyl esters)。

圖4.6：胺基酸 → deamination → 進行各種的還原及酯化作用 → 水果風味重要的揮發物(酸類、醇類及酯類)
胺基酸對蘋果風味也同樣重要，例如 isoleucine 是 2-methyl butyl ester 及 2-methyl butenyl ester 的前驅物質。

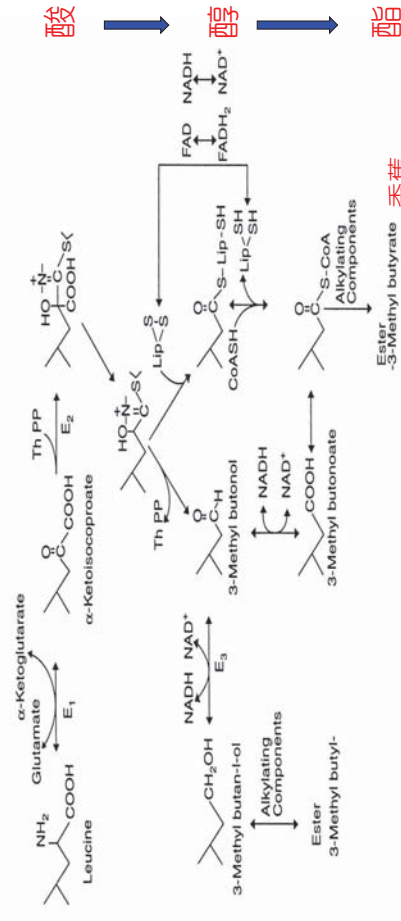


FIGURE 4.6 Conversion of amino acids into aroma components of banana as illustrated by leucine. E₁, L-leucine aminotransferase; E₂, pyruvate decarboxylase; E₃, aldehyde dehydrogenase; ThPP, thiamin pyrophosphate; oxidized lipoic acid; reduced lipoic acid; FAD, flavin-adenine dinucleotide; NAD⁺, oxidized nicotinamide-adenine dinucleotide; CoA-SH, coenzyme A. (From Drawert, F., *Aroma Research*, H. Maarse, P.J. Groenen, Eds., Pudoc, Wageningen, 1975, p. 245. With permission.)

13

- 此外，苯乙烯酸/肉桂酸類(cinnamic acids)是食品中許多芳香性風味化合物的中間產物，經單純的酯化即形成酯類，例如草莓及芭樂之肉桂酸甲酯及乙酯(methyl and ethyl cinnamate)，蔓越莓之肉桂酸乙酯；
- 從苯乙烯酸移去乙酸基(acetate group)產生苯甲酸/安息香酸(benzoic acids)，苯甲酸被酯化後再進一步轉化成苯甲酯(benzyl esters)，或者被還原產生各種的苯甲醛(benzaldehydes)及苯甲醇(benzyl alcohols)，苯甲酯類脫羧基後產生苯酚類(phenols)。

15

芳香族胺基酸同樣也是水果風味之重要前驅物。
一些芳香族風味化合物即衍生自tyrosine及phenylalanine (圖4.7)，其氣味特徵為phenolic or spicy的成分就來自此一途徑。

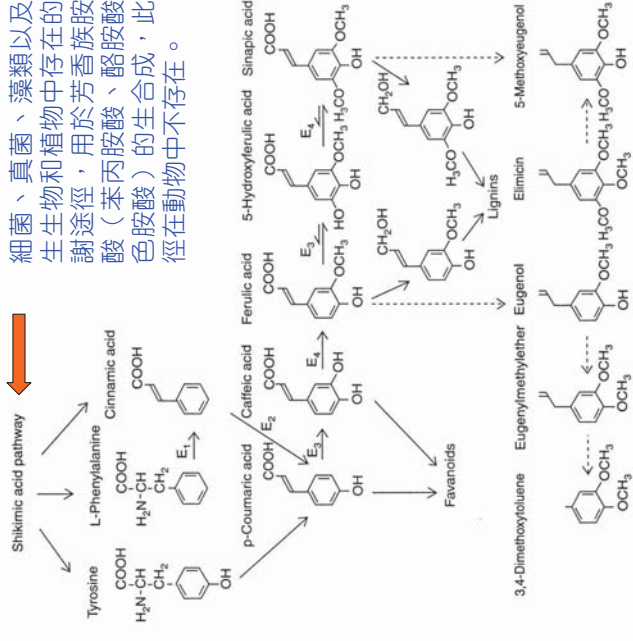


圖4.7 香蕉中酚酸及酚基酯類的生成途徑

FIGURE 4.7 Pathways for the formation of phenolic acids and phenol esters in banana. E₁, L-phenylalanine-aminotransferase; E₂, cinnamic-acid-hydroxylase; E₃, phenolase; E₄, methyltransferase. (From Tressl, R., F. Drawert, *J. Agric. Food Chem.*, 21, p. 560, 1973. With permission.)

14

4.2.3 碳水化合物代謝生成的香氣化合物

植物行光合作用取得能量，將二氧化碳轉變成醣類，再代謝為所需的成分如脂質及胺基酸。因此，可以說幾乎所有的風味前驅物質都間接來自碳水化合物代謝，但仍有少數的風味組成分直接來自碳水化合物的代謝，例如萜烯類(terpenes)源自碳水化合物與脂質兩者的代謝。

萜烯類按照所含異戊二烯單元(isoprene units)的數目分類。

- 單萜烯類(monoterpenes)：2個異戊二烯單位(10 carbons)
- 倍半萜烯類(sesquiterpenes)：3個異戊二烯單位(15 carbons)
- 雙萜烯類(diterpenes)：4個異戊二烯單位(20 carbons)

其中的單萜烯類尤其氧合型單萜烯類(oxygenated monoterpenes)對某些水果的香氣最重要，例如柑橘產品。

16

- 檸檬烯(limonene) 是大多數柑橘精油中的主要萜烯類物質，某些精油中的含量達95%，這種單萜烯破氫化合物(monoterpene hydrocarbon)基本上沒有氣味。
- 精油中氧合型單萜烯類物質的含量常不及5%，但通常卻提供不同柑橘品種的特徵風味。例如：檸檬醛(citral) 是檸檬精油的風味影響組成分，但含量很少超過2%。

其次的步驟包括 IPP 單元相互結合形成乙酸香葉草酯二磷酸(geranyl diphosphate)、乙酸金合歡酯(farnesyl diphosphate)及香葉基香葉酯二磷酸(geranylgeranyl diphosphate) 這些分別作為單萜烯、倍半萜烯及雙萜烯系列風味物質的前驅物質 [圖 4. 9]。

它們家族中的其它萜烯類化合物也是經由這三種前驅物質的環狀化(cyclization)或二次修飾而形成。

Figure 4.9 Formation of different families of terpenes from the universal precursor isopentenyl pyrophosphate (IPP). (From Little, D.B., R.B. Croteau, *Flavor Chemistry: 30 Years of Progress*, R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein, Eds., Kulwer Academ., New York, 1999, p. 239. With permission.)

FIGURE 4.9 Formation of different families of terpenes from the universal precursor isopentenyl pyrophosphate (IPP). (From Little, D.B., R.B. Croteau, *Flavor Chemistry: 30 Years of Progress*, R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein, Eds., Kulwer Academ., New York, 1999, p. 239. With permission.)

異戊烯酯二磷酸(isopentenyl diphosphate, IPP) (異戊間二烯 isoprene 的構成單位)的生成成途徑(圖 4.8)。

結合3分子的 acetyl-Co-A → 3-hydroxy-3-methylglutaryl-Co-A (HMG-CoA) → 還原 → mevalonic acid → 磷酸化與脫羧基反應

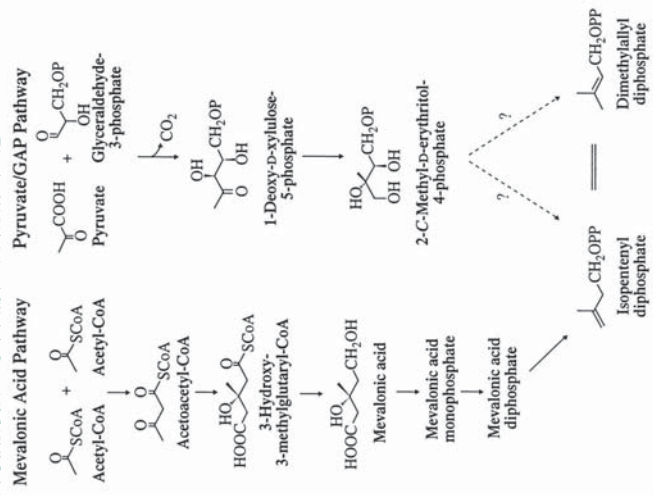


FIGURE 4.8 Biosynthetic pathway for the formation of isopentenyl diphosphate. (From Little, D.B., R.B. Croteau, *Flavor Chemistry: 30 Years of Progress*, R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein, Eds., Kulwer Academ., New York, 1999, p. 239. With permission.)

除了萜烯類，破水化合物還是植物中呋喃酮(furanones)的前驅物質。2,5-dimethyl-4-hydroxy-2H-furan-3-one (DMHF)的生成即為一例。該化合物及其各種衍生物是草莓香氣的主要成分。

圖4. 10所示，形成DMHF的主要前驅物質是 6-deoxy-D-fructose。

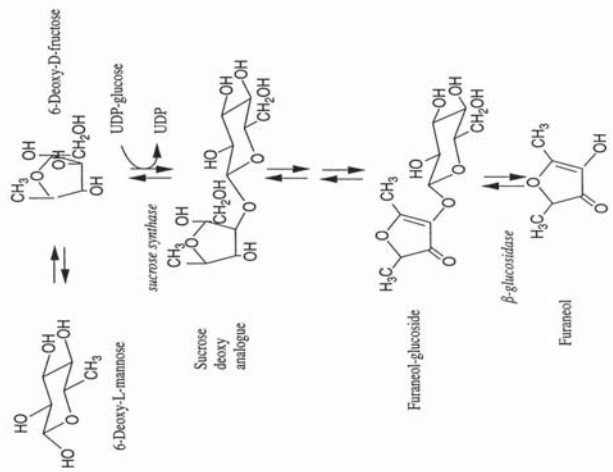


FIGURE 4.10 The biosynthetic pathway for the formation of furaneol® and its derivatives in strawberry. (From Roscher, R., P. Schreier, W. Schwab, *Metabolism of 2,5-dimethyl-4-hydroxy-2H-furan-3-one in detached ripening strawberry fruits*, *J. Agric. Food Chem.*, 45(8), p. 3202, 1997. With permission.)

4.3 BIOGENESIS OF VEGETABLE AROMA

- 前述，蔬菜中香氣的生成大異於水果，蔬菜無熟成期。
- 有些蔬菜的風味是在生長過程中生成的（大部分的滋味物質與少量的香氣成分），而其它剩餘部分（特別是香氣）則在細胞破損時發生。細胞破損(cellular disruption)使酵素和原隔離於細胞內的基質混合，產生揮發性物質。
- 少數蔬菜在細胞破損之前即帶有典型的香氣，譬如芹菜(含 phthalides 及 selines)、蘆荀(含 1,2-dithiolane-4-carboxylic acid)、甜椒(含 2-methyl-3-isobutyl pyrazine)等。

4.3.1 脂質在蔬菜香氣形成中的作用

- 母論早期認為含硫風味前驅物對大多數蔬菜的風味都非常重要，脂質的降解對幾乎所有蔬菜的香氣也有貢獻，雖在有些種類貢獻非常小，但其餘的都是主要的貢獻者，例如黃瓜及萵苣。
- 脂質進行脂氧合酶途徑來貢獻蔬菜香氣。如同在水果，脂氧合酶攻擊亞麻仁油酸及次亞麻仁油酸產生氫過氧化物(hydroperoxides)，然而脂氧合酶對每種蔬菜都有專一性的，如同氫過氧化物酶(hydroperoxide lyases)作用氫過氧化物而產生選擇性的醛類與醇類。此途徑的一例：黃瓜中主香氣組成分的生成途徑列於圖4.12。

圖4.11：蔬菜中風味物質生成的主要途徑。脂肪酸、碳水化合物及胺基酸代謝提供蔬菜香氣的前驅物質，含硫揮發性物質對有些水果如百香果、葡萄柚、鳳梨及黑醋栗等的香氣是重要的，對蔬菜的風味更加重要，蔬菜和水果中存在的含硫風味物質前驅物的種類不同。在生鮮蔬菜 thioglucosinolates及cysteine sulfoxides是揮發性含硫化化合物的首要前驅物質，而S-methyl methionine是一些煮熟蔬菜的一種重要前驅物質，例如玉米。

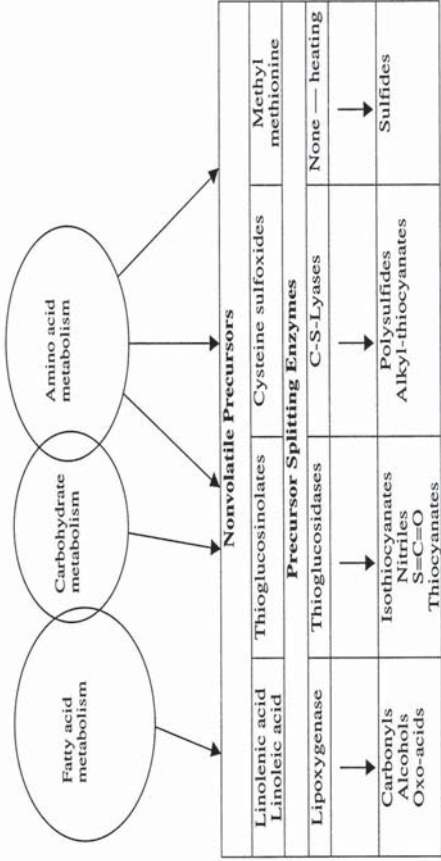


FIGURE 4.11 The formation of vegetable aroma from major food components. (From Tressl, R., M. Holzer, M. Apetz, *Aroma Research*, H. Maarse, P.J. Groenen, Eds., Wageningen, Netherlands, 1975, p. 41. With permission.)

不飽和脂肪酸降解轉化為不飽和醛和酸，這些物質賦予黃瓜特徵風味。值得注意的是，蔬菜中通常含很少數的酯類，主要是因為欠缺形成酯類的酵素系統。

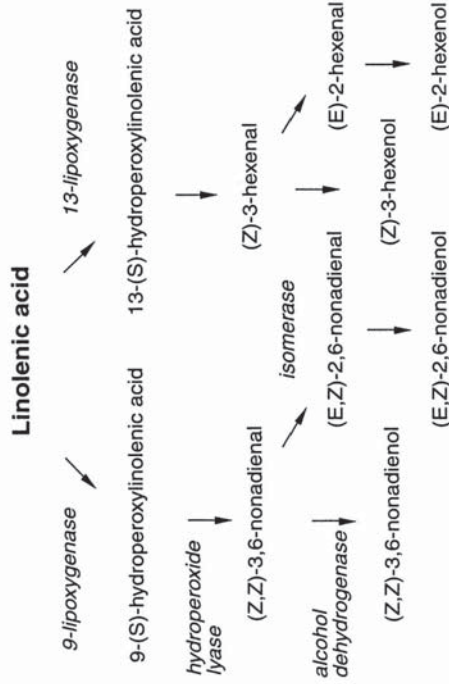


FIGURE 4.12 Formation of volatiles from linolenic acid via the lipoxygenase pathway in cucumber. (From Takeoka, G., *Flavor Chemistry: 30 Years of Progress*, R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein, Eds., Kulwer Academ., New York, 1999, p. 287. With permission.)

4.3.2 由半胱氨酸亞砒衍生物形成的香氣化合物

風味的生成來自半胱氨酸亞砒(cysteine sulfoxide)前驅物質之最佳實例就是洋蔥風味。

- 洋蔥細胞一旦損傷就產生完整的風味，這般迅速生成的風味是蔥屬植物的特徵（例如洋蔥、大蒜、韭及細香蔥）。
- S-烷(烯)基-L-半胱氨酸亞砒[S-Alk(en)yl-L-cysteine sulfoxides]是這類風味物質的前驅物質。分析27種蔥蒜植物，前驅物質含量較豐富者包括S-1-丙基(S-1-propyl) (洋蔥)、S-2-丙烯基(S-2-propenyl) (蒜) 及S-甲基半胱氨酸亞砒(S-methyl cysteine sulfoxides) (A. aflaturense B. Fedtschenko ?)。
- 其中，S-1-丙烯基半胱氨酸亞砒(s-1-propenyl cysteine sulfoxide)的生成途徑(圖4.13)。

25

烷基半胱氨酸亞砒(alkyl cysteine sulfoxide, **alliin**(蒜胺))之風味形成機制(圖4.13)。

次磺酸(sulfenic acid)生成前的步驟是酵素的作用，以後則是純化學的變化。次磺酸的反應活性高，和另一次磺酸反應迅速形成不安定的硫代硫酸酯(thiosulfinate)中間產物，再分解為較穩定的硫代磺酸鹽(thiosulfonate)與單、雙及三硫化物(mono-, di-, and trisulfides)。每種蔥屬植物中都存在數種不同的烷基前驅物質，經和各種次磺酸結合就可生成一大群不同的單、雙及三硫化物，正是這些硫化物決定蔥蒜的典型風味。

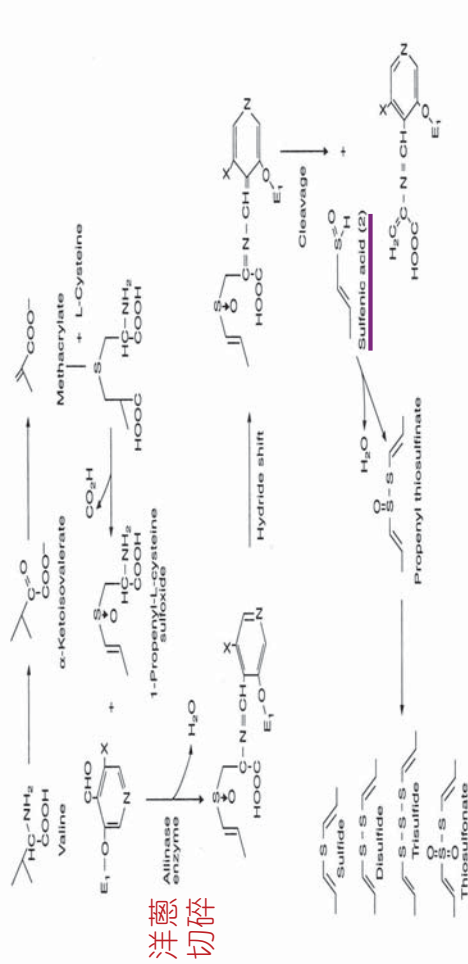
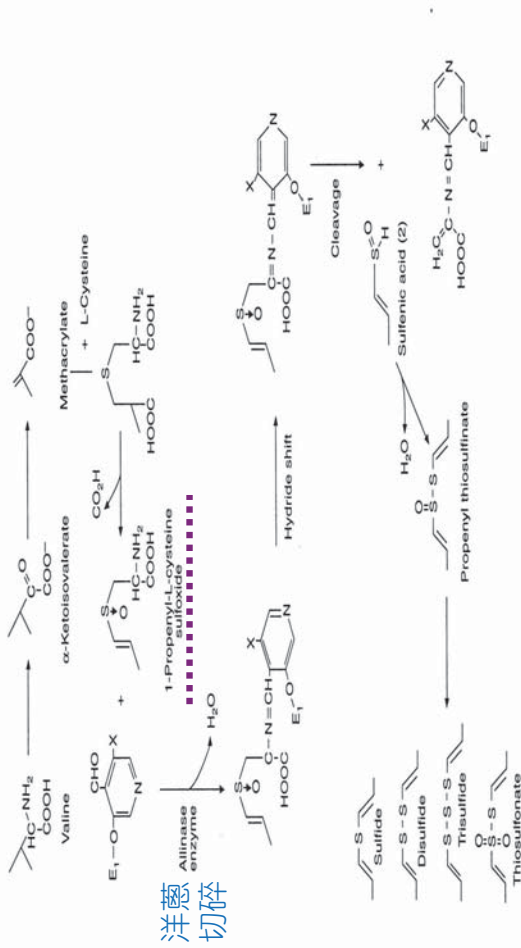


FIGURE 4.13 Biosynthesis of S-1-propenyl-L-cysteine sulfoxide, and subsequent flavor formation in onions. (From Granroth, B., *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser., A2*, p. 154, 1970. With permission.)

S-1-propenyl cysteine sulfoxide生成途徑：**valine** → 去胺基 → 去羧基 → 甲基丙烯酸酯(methacrylate) + L-cysteine → 還原反應與去羧基 → 1-丙烯基-半胱氨酸亞砒(1-propenyl-cysteine sulfoxide)



26

- 洋蔥的催淚因子硫代丙醛-S-氧化物(thiopropanal-S-oxide)的風味前驅物質是S-1-丙烯基半胱氨酸亞砒(S-1-propenyl-cysteine sulfoxide)。硫代丙醛-S-氧化物(CH₃-CH₂-CH=S=O)不安定，和丙酮酸(pyruvate)反應生成丙醇(propanol)、2-甲基戊醛(2-methyl pentanal)及2-甲基-2-戊烯醛(2-methyl pent-2-enal)。有趣的是，25種野生洋蔥中未發現催淚的性質，可能是S-1-丙烯基前驅物質不存在。

- 洋蔥中幾乎一半的半胱氨酸亞砒前驅物質是和γ-穀胺酰胺胜肽(γ-glutamyl peptides)結合的型式存在，蒜胺酶(alliinase)無法作用這些前驅物質，須穀胺酰胺胜肽游離釋出，這只有γ-穀胺酰胺轉肽酶(γ-L-glutamyl transpeptidase)才能作用，將穀胺酰胺基(glutamyl moiety)轉移至其它胺基酸。穀胺酰胺轉肽酶僅存在剛發芽洋蔥中，成熟洋蔥中無活性，因此，將近一半的風味成分在成熟洋蔥中不會出現。

28

- 芸苔屬植物(Brassica plants)的風味前驅物質也有來自**烷基半胱氨酸亞砜**(alkyl cysteine sulfoxide)，包括**綠花椰菜**(broccoli)、**芽甘藍**(brussel sprouts)、**捲心菜**(cabbage)、**花椰菜**(cauliflower)及**瑞典蘿蔔**(rutabagas)。

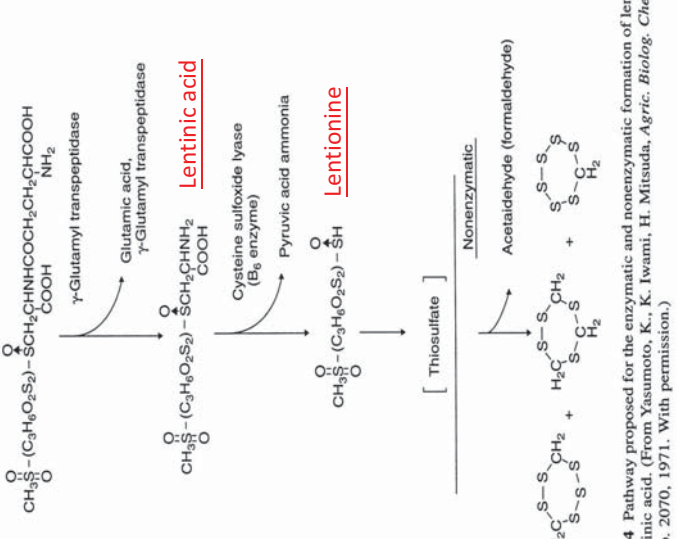
S-甲基-L-半胱氨酸亞砜(S-Methyl-L-cysteine sulfoxide)是這類蔬菜中的首要半胱氨酸亞砜衍生物，由**生鮮捲心菜**風味的研究，揮發性物質中的6%為二甲基二硫化物(dimethyl disulfide)，6%為二甲基三硫化物(dimethyl trisulfide)，3%為二甲基四硫化物(dimethyl tetrasulfide)，1.5%為甲基乙基三硫化物(methyl ethyl trisulfide)。

香菇中少見**半胱氨酸亞砜**前驅物質形成的含硫揮發性物質(圖4.14)。

與洋葱相似，**半胱氨酸亞砜**風味前驅物與**γ-穀胺醯胺**肽結合，故風味生成的第一步為γ-穀胺醯胺轉肽酶作用而釋出**麩胺酸**，其餘步驟也和洋葱相似，但最後產生香菇的主要風味組成分**麩菇香精**(**lenthionine**)(**lenthionine**)



FIGURE 4.14 Pathway proposed for the enzymatic and nonenzymatic formation of lenthionine from lenthionine acid. (From Yasumoto, K., K. Iwami, H. Mitsuda, Agric. Biolog. Chem., 35 (13 Suppl), p. 2070, 1971. With permission.)



4.3.3 硫代葡萄糖苷作為蔬菜風味前驅物質

- 屬**十字花科**的大多數蔬菜的香氣普遍都依賴**硫代葡萄糖苷**(**glucosinolate**)**前驅物質**。
- 硫代葡萄糖苷是**非揮發性**風味前驅物質，當細胞構造**破損**時被酵素水解生成揮發性風味，最初的產物為**異硫氰酸酯**(**isothiocyanates**)及**腈類**(**nitriles**)。進行二級反應後還能生成數群的風味化合物，圖4.15列出**白蘿蔔**中風味化合物生成之可能途徑。

首先**硫代葡萄糖苷**(glucosinolate)的葡萄糖部分被水解，形成**不穩定的分子結構**，可以比較容易裂解出**硫酸氫根離子**。可能形成**異硫氰酸酯**(isothiocyanates)或者**腈類**(nitriles)，這取決於分子的重排反應。如繼續發生反應可生成**硫醇**(thiols)、**硫化物**(sulfides)、**二硫化物**(disulfides)及**三硫化物**(trisulfides)等。

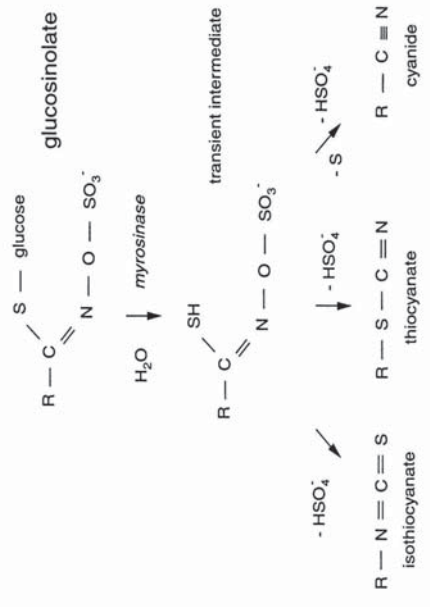


FIGURE 4.15 The conversion of glucosinolate precursors to aroma compounds by myrosinase. (From Takeoka, G., Flavor Chemistry: 30 Years of Progress, R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein, Eds., Kulwer Academ., New York, 1999, p. 287. With permission.)

- 異硫氰酸酯(isothiocyanates)也貢獻捲心菜風味，譬如烯丙基異硫氰酸酯(allyl isothiocyanate)，以及甲基(methyl)、n-丁基(n-butyl)、丁烯基(butenyl)及甲基(methyl)、硫代丙基(thiopropyl)異硫氰酸酯等。
- 烯丙基異硫氰酸酯是捲心菜中最重要的風味物質。

4.3.4 蔬菜風味形成的其它途徑

- 萜烯類物質在蔬菜中的分布更普遍，其生成機制和在水果中的生合成相似。

4.4.1 糖苷結構 glycoside structure

糖苷型式結合的風味化合物通常以glucosides、diglycosides 或 triglycosides 等存在。其配糖體(aglycone; 即風味化合物) 正常都是結合葡萄糖，糖苷的其餘構造會包含鼠李糖、果糖、半乳糖或木糖等其它單糖。

已發現200種以上的配糖體，包括脂肪族、萜烯和倍半萜烯醇類、降破倍半萜酸(norisoprenoids)、酸類、羥基酸(hydroxy acids)和苯丙烷衍生物(phenylpropane derivatives) 以及相關化合物(圖4.16)。

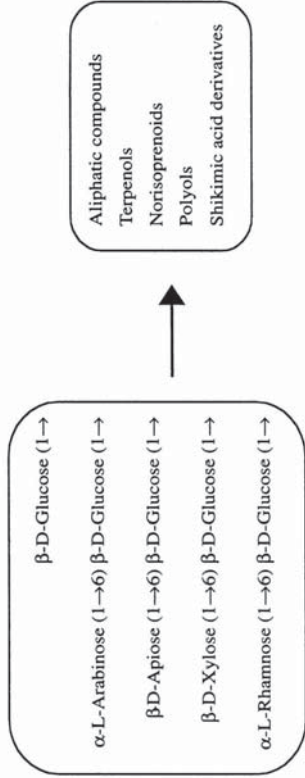


FIGURE 4.16 Main glycosidically bound aroma compounds found in fruits. (From Crouzet, J., *Functionality of Food Phytochemicals*, T. Romeo, Ed., Plenum Press, New York, 1997, p. 197. With permission.)

4.4 GLYCOSIDICALLY BOUND AROMA COMPOUNDS

- 有些香氣化合物是以糖苷(glycosides)之結合型式存在水果與蔬菜，除非釋出，因而不會貢獻食品香氣。
- 在成熟、貯存、加工或熟成期間，受到酵素、酸或加熱的作用而釋出。(表4.2, 葡萄、杏、芒果及百香果中的游離與結合態萜烯醇類)。

TABLE 4.2

Free and Bound Terpene Alcohols in Grapes, Apricot, Mango, and Passion Fruit

Fruit	Free Compounds	Bound Compounds	Bound/Free
Grapes (Muscat)	1.4	6.3	5.2
Apricot (Rouge du Roussillon)	1.0	5.2	5.2
Mango (African, ungrafted)	1.4	5.3	3.8
Purple passion fruit (Zimbabwe)	1.6	4.8	3.1
Yellow passion fruit (Cameroun)	1.5	1.5	1.0
Maracuja (Columbian)	0.5	1.1	2.2

Note: (mg/kg, expressed as linalool)

Source: Crouzet, J., *Functionality of Food Phytochemicals*, T. Romeo, Ed., Plenum Press, New York, 1997, p. 197. With permission.

4.4.2 糖苷結合態風味化合物的釋放

- 先前提及：受酸、熱或酵素的催化，配糖體可自糖苷釋出，許多水果汁的pH低，因而貯藏時足以引起緩慢的水解，這解釋生鮮植物性食物於熟成/貯藏時會發生一些風味的變化。
- 加熱更使水解大為加速。在正常的加熱處理，由於熱/酸的催化，芒果肉中的萜品醇(α-terpineol)濃度從1,800 μg/kg增至55,000 μg/kg。
- 很久一段時間，都認為罐頭鳳梨的特徵風味是由於熱反應（譬如梅納反應）生成的化合物所導致的，最後才發現，是簡單的加熱處理引起自身糖苷結合的呋喃酮(furaneol)釋放，給予罐頭鳳梨的特徵風味(the tinned flavor character)。

- 配醣體也會受**酵素的作用**而釋出

舉例：香草中存在的釋出主要途徑－綠香草豆中**游離香蘭素(vanillin)**很少，大多結合成為葡萄糖苷。香草製作需要**熟化**過程，利用**內源性葡萄糖苷酶(β-glucosidase)**將 **glucovanillin** 轉變成游離態香蘭素。

大多數酵素催化配醣體的釋放是一個**緩慢的過程**，因為負責水解的酵素是到低pH與葡萄糖濃度所抑制，而且，這些酵素的基質專一性很高，因而限制了應用微生物酵素在這方面的應用。

4.6 遺傳、營養、環境、成熟度和貯藏對風味生成的影響

- 毫無疑問的，並非所有的蘋果、橘子、咖啡都有相同的口味。我們通常挑選特定品種的蘋果(例如較美味的)，這是我們偏好這種口味。從廣告與經驗我們了解地理位置影響風味，也知到氣候及土壤條件影響風味，最好的水果是來自手工摘的、新鮮且樹上完熟的。
- 很多文獻也指出遺傳、環境、採收時間及收穫後處理等都會造成風味的差異。本節主要舉例幾篇研究報告，說明同一種食品間風味的差異。

4.5 LOCATION OF FLAVOR IN PLANT

風味物質在植物中的分布是不均一的，

- 例如烯丙基異硫氰酸酯 (allyl isothiocyanate) 在花椰菜外部組織的含量多於內部組織。
- 洋蔥的乾外部鱗片(dry outer scales)幾乎無催淚因子或丙酮酸，但愈深入球莖內部兩者的含量逐漸增加。
- 此外，除了部位別而**風味成分含量**有所不同，可能**風味輪廓**也會不同。

4.6.1 植物產品 4.6.1.1 遺傳(Genetics)

- 在日常生活與文獻中，都有充分的證據顯示植物遺傳會影響風味成分。**遺傳**決定了**前驅物質、酵素系統以及它們在風味形成中的活性**。
- 最常見的風味差異，大多是來自風味組成在定量化上基於**定性上的差異**。例如蕃茄中2-isobutylthiazole含量會相差2-3倍。
- 所有蘋果品種都含有相同的揮發性組成分，但不同品種之間揮發性成分的比率有所差異**。例如黃色品種傾向於生成較多的醋酸酯類，紅色品種含較多的丁酸酯類；具蠟質光滑表皮蘋果皮中會將脂肪酸基質轉變為短鍊脂肪酸類與少量具有軟木皮的蘋果皮中脂肪酸基質主要轉變為酮類與醇類。這些代謝上的差異常導致風味輪廓小但卻有意義的變化。
- 風味的變種差異可被接受是自然的，且事實上，人們都一直享受自然界提供的諸多例外。**

4.6.1.2 Environmental and Cultural Effects on Flavor Development on the Plant

4.6.1.2.1 土壤營養

- McIntosh 品種蘋果成長時施**氮肥**會提高揮發物的含量，但原因仍不確定。推測氮可利用性的提高可能使得成熟時游離胺基酸（支鏈酯類的前驅物質）較多量，然而氮用量和成熟期間游離胺基酸含量之間的相關性不高；另外的可能原因：氮的使用促進胺基酸前驅物質的含量，因而影響酯類的形成。
- 洋蔥、大蒜、捲心菜、芥末(mustard)及水芹(watercress)中風味發生大變化，是依存於**生長介質中的硫酸鹽含量**，這些植物的特徵風味都非常依賴含硫前驅物質。

- 洋蔥生長在**硫酸鹽貧瘠**的土質會欠缺典型風味與催淚效力，兩者隨著**硫酸鹽**量提高至基因可調控的極限程度而增加。
- 蔥類(S-alk(en)yl-L-cysteine sulfoxides)與十字花科(glucosinolates)的風味前驅物質並非成長所需的，但一定量**硫酸鹽**的營養對於植物合成必需胺基酸及蛋白質是需要的。故透過植物營養來調控風味可能提供機會來生產所要的風味強度。
- 透過植物營養控制風味，提供生產選擇性的風味強度之可能，生產更加清淡的蔬菜是所期望的，例如卷心菜煮後的氣味更低些，或蘿蔔的辣味更少些。但也有相反的研究結果，即發現**蕃茄給予氮及鉀重肥會降低官能評分值，導致不平衡的風味感**。

4.6.1.2.2 Water Availability

- **充沛的雨量**常導致既大且枝葉茂盛但缺少風味的植物，而經年雨量不足常使得水果與蔬菜尺寸較小、外觀不誘人，但風味較濃厚。這可能是**限制的水量造成植物的緊迫使得風味前驅物質含量增加，因而有較強的風味**，有很多文獻顯示當受到**緊迫**，植物會累積低分子量代謝物（例如醴類、胺基酸、有機酸等）。

4.6.1.2.3 Temperature

- **緊迫也來自溫度**。植物置於**低溫會累積同樣的低分子量代謝物**，此有如一項重大的回應要去降低植物組織的凍結點，提升霜害時的活存。
- 溫度影響風味的發生也基於**酵素反應的溫度依存性**。一般而言，酵素反應速率會隨溫度而增加直至酵素變性開始發生，然而，酵素反應受溫度促進的程度彼此間不同：當生長溫度上升10℃一反應的速率僅稍為上升，而另一反應則可能達到2倍，這導致風味化合物產生的歧異。

4.6.1.3 Influence of Maturity and Postharvest Storage on Flavor Development of the Plant

4.6.1.3.1 Maturity

- 美國的商業作法是，**採收未成熟的水果並控制它的成熟度**。通常水果必須耐受各種處理，貯藏數個月，然後長途運輸至市場銷售。這只能採收成熟前的水果才符合要求。文獻都會提到，水果若非樹上完熟再摘取，風味和完熟者相比會發生變化，但也有例外，例如**哈密瓜及有些的鱈梨品種**是脫離母樹之後才開始成熟。

- 桃子的特徵風味大部分來自**內酯**(lactones)，這些內酯含量隨著成熟度不斷增加，**人工催熟桃子即使成熟時內酯不會達到同等的量**，總內酯、苯甲醛(benzaldehyde)及總酯類等含量僅及樹上完熟者的20%、20%及50%。

- 相較於自然成熟的**番茄**，**人工催熟番茄不僅風味減弱，風味特性也走樣**。研究指出：未成熟番茄欠缺和自然成熟番茄同樣的酵素系統。當逐漸成熟時，產生更多對風味形成非常重要的酵素，因此人工催熟番茄欠缺產生特徵番茄風味必需的酵素系統。

4.6.1.3.2 Postharvest Storage

水果風味物質在呼吸更年性上升期迅速生成，這個時期通常發生在脫離植株後(提前收割和人工催熟)，因此這期間的貯藏條件會影響風味的變化。

- **水果在不適當的環境**（例如氣體組成，CO₂量升高及O₂量降低，溫度、溼度或照明）貯藏相當時期，風味就會和成熟後再採摘的水果差距很大，雖然之後仍可催熟而使顏色變化與組織軟化，但由於和香氣形成的代謝平衡被破壞，因而不能產生正常的風味。
- 貯藏條件對於成熟期間風味生成的重要性可以**香蕉風味**的研究為例。在貯藏溫度**5-25°C**時，**香蕉風味物質的形成與溫度間呈指數函數的關係**，在10-12°C延長貯藏時間香氣產生減少60%，而溫度低於5°C無特徵香氣形成。**冷藏損傷(chill injury)**的發生改變細胞內膜中的脂質，也不可逆地改變正常的呼吸作用，貯藏超過27°C同樣造成不正常的風味形成，發酵產物以乙醇及乙酸乙酯為主，特徵風味的產生減弱。
- 其它水果的風味品質似同樣也受到貯藏溫度的影響。例如蕃茄貯藏低於16°C，風味會受損。

- 有關**植物年齡**影響揮發性風味化合物發生之文獻很少。就**洋蔥**的研究，風味發生在種子發芽及生長時，洋蔥風味潛能約在20天後完全建立，種子本身不含前驅物質(cysteine sulfoxide derivatives)，且 alliinase 活性僅及成熟球莖的3%左右，可是洋蔥很快發展 alliinase 活性並於15-20天後達到最高峰，因此，在合乎商業用大小之前風味已充分形成。
- 植物年齡對於整體官能特性的影響也很清楚。鮮嫩蔬菜通常比成熟蔬菜更軟，更甜。一旦達到成熟後，蔬菜的整體品質就會迅速下降。

影響貯藏中風味形成之其它因素，例如蘋果以**調控環境**(controlled atmosphere)貯藏，通常會降低成熟期間揮發性物質的產生。**圖 4.17**顯示冷藏和低O₂/高CO₂兩種貯藏條件對蘋果的影響，與冷藏組相比，1%氧氣組蘋果中風味物質生成濃度非常少。

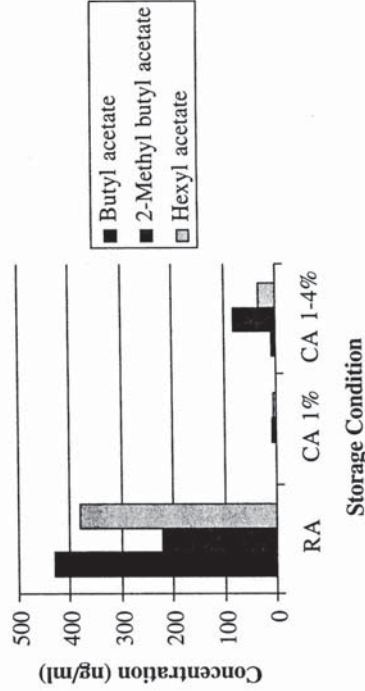


FIGURE 4.17 The influence of storage conditions on the acetate ester content of Gala apple tissue after 4 months storage at 1°C. **RA** = refrigerated storage, **CA 1%** = storage in 1% oxygen, **CA 1-4%** oxygen levels were raised by 1% each month. (From Fellman, J.K., T.E. Miller, D.S. Mattinson, J.P. Matheis, *Hort Sci.*, 35(6), p. 1026, 2000. With permission.)

- 蘋果以**低濕度**貯藏發現會增加 hexyl、isopentyl 及 butyl acetate 的釋出，減少對應的醇類。
- **低濕度**有利於酯類的形成；
- 蘋果予以**照明**提高貯藏時揮發物的產生，此乃光線催化皮內脂質氧化，該產物被代謝為短鏈酯類。
- 因此，某些環境條件被用來延長水果的保藏期限，這些條件幾乎都導致風味品質不可逆的降低或改變。

4.8 結論

- 水果與蔬菜的風味形成途徑雖然相同，仍有一些的差異：
- 水果風味在很短的**成熟期**形成，而蔬菜風味主要在**細胞破損時**發生。
 - **酯類**是水果的特徵風味成分，**含硫化化合物**為蔬菜風味的**重要貢獻者**。
 - 醇素途徑生成了醇類、醛類、酮類及酸類是兩者所共有的，**酵素催化的脂質氧化**是風味形成特別重要的途徑。
 - 很多因素影響新鮮水果和蔬菜的風味形成。**包括植物遺傳、土壤營養、生長環境、成熟階段、採收後貯藏條件等**。遺傳決定風味的營養素系統和風味前驅物質。土壤就提供風味形成必需的營養素，例如硫的供應不足，蘿蔔性而不曾形成特徵風味。生長條件影響不同酵素系統活性而顯著改變風味的形成。成熟階段和貯藏條件進一步影響風味。
 - **影響風味的有些變數是種植者可以控制的**。種植者應該考慮植物遺傳、土壤營養和水分供給等因素對產品風味的影響，產品外觀和產量是農也種植成功與否的兩項主要標準，但風味的指標愈顯重要。