第5章: 加工引起的食品風味變化

from "Reineccius Gary. 2006. Changes in food flavor due to processing, In "Flavor Chemistry and Technology", pp. 103-138, Taylor & Francis"

5.1- INTRODUCTION

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

加工風味一般分為以下幾類:

- 1. 產品的原材料中缺少某種特徵風味物質,只有經過精心加工始能得到預期的風味結構(例如咖啡);
- 2. 由於胺基酸與醣之間發生的梅納反應或其它相關的反應 而產生的風味物質(例如肉類風味);
- 3. 由可控制的酵素催化反應所產生的風味物質(例如酵素修 飾乳製品風味);
- 4. 發酵產品(例如酒類、醋);
- 5. 油脂高溫反應製品(例如油炸風味)。 這些風味物質有些是幾種加工方法結合而產生的,例如咖啡與可可包括發酵及烘烤;茶葉在烘焙之前發酵或不 發酵均可;香草必須經過發酵與加工;乳製品需熱處理 酵素催化。

2

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理 (3

5.2-- THE MAILLARD REACTION

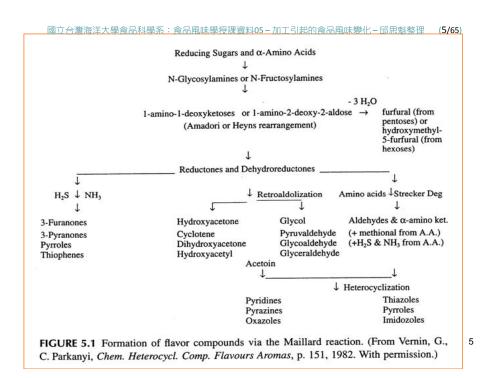
- 早在1912年法國化學家梅納在研究蛋白質的生合成時,做了一次錯誤的嘗試,將濃縮的葡萄糖溶液與甘胺酸反應,發現反應物的顏色逐漸變黑、起泡,產生烤麵包似或烤肉或烤堅果的香味。往後5年中他繼續深入研究,梅納反應就是以他的名字命名的。
- 梅納反應是非酵素性褐變 (焦糖化caramelization、梅納反應、 抗壞血酸褐變 ascorbic acid browning等)的路徑之一,在這些 路徑中,梅納反應在風味形成上扮演最大的作用。
- 人們喜好的一些風味就是此反應的緣故,剛烤的麵包、炸肉條、剛泡的咖啡或巧克力都是消費者喜歡的,但這些食物的特徵風味都是加熱後始生成的。

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理

5.2.1-- general overview of the Maillard reaction

- 整體上,梅納反應是<mark>羧基物(carbonyls)和胺類(amines)</mark>之間的反應。食品中的羰基物通常是還原醣,胺類來自胺基酸或蛋白質。在香料工業,羰基化合物會是一種純物質如丁二酮(diacetyl),而胺類是氨、或胺類的一種。
- 梅納反應的主要產物 melanoidins 與其它非揮發性化合物。 產生3500種以上的揮發性化合物,且多數的閾值很低,對 食品的香氣極為重要(下頁圖5.1)。這些揮發物只佔全部反應 產物質量的很小部分,但它們卻是這些食品風味的主要貢 獻者。例如可可豆(cocoa beans)烘焙後,減少1.3 g (每100克豆) 的還原醣和胺基酸,只生成0.9 mg的吡嗪類(pyrazines) (巧克力 的特徵揮發物),亦即約 0.07%反應物被轉變成吡嗪類,其 餘的變成其它產物。
- It is typically these minor products that make the largest contribution to flavor.

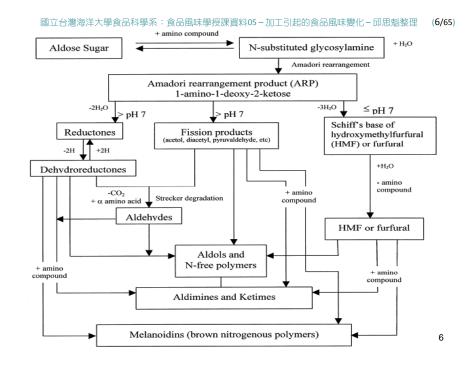
4



國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理 (7/65)

5.2.2-- pathways for flavor formation via the Maillard reaction

- 梅納反應產物的種類多,意謂非常多可能的途徑 進行;在醛、酮、還原醣及脂肪氧化生成的羰基 化合物和胺、胺基酸、胜肽、蛋白質甚至氨之間 發生反應,本質上,是羰胺基(carbobyl-amine)間的 縮合反應。
- · 主要的反應途徑(下頁圖5.2)。



AMINO ACID 另一途徑 Strecker 降解(途徑C)為二羰基 (dicarbonyls) 或羥羰基(hydroxycarbonyl)中 SUGAR 間產物和胺基酸的胺基及脫羧基縮合 產生對應的 Strecker aldehydes。 Amadori/Heyns rearrangement Fragmentation products (B) compounds Retro-aldol H2S, NH3, amino -amino acid acod fragments α(β)-cleavage Condensation products 1- and 3-Dexoyosones H₂S, NH₃ AMINO ACID reduction Cyclization products Cyclization products Strecker H₂S С reduction dehydration Flavor substances

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理

FIGURE 5.2 Major pathways for the formation of flavor substances during the Maillard reaction. (From Kerler, J., C.Winkel, *Food Flavour Technology*, A.J. Taylor, Ed., Sheffield Publ., Sheffield, U.K., 2002, p. 302. With permission.)

- 1) 風味前驅物質的形成,包括形成Amadori重 排產物、Heyns重排產物和脫氧醣酮(deoxy ketoses);
- 2) 風味物質的形成,包括脫氧醣酮的脫水、 碳水化合物裂解、胺基酸降解、以及碳水 化合物和胺基酸碎片的縮合反應;
- 3)類黑素/蛋白黑素(melanoidins)的形成。

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理

這些不穩定的重排產物失去胺 基酸(或胺基)形成 1-deoxyhexosone 和 3-doxyhexosone, 脫氧位置的選 擇性和pH、胺基酸的胺基的鹼性 有關。

在中性、弱鹼條件或胺基酸鹼 性較強(如脯胺酸的二級胺基)時形 成 1-脫氧醣酮(1-deoxy-ketose)。在酸性 條件或胺基鹼性較弱時形成 3-脫 氧醣酮(3-deoxy-ketose)(圖6.4)。

初級梅納反應不會產生香味 也不會引起褐變,但其產物是極 為重要的非揮發性香氣化合物的 前驅物質。

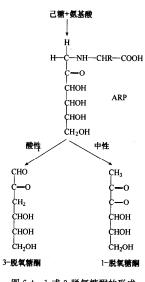
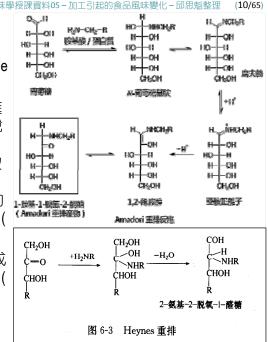


图 6-4 1-或 3-脱氧糖酮的形成 11

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理 (一)、初級反應階段 — 風 HaN-CHa-R 味前驅物質(N-glycoside; H QH N-substituted glycosylamine H-OH CHANG 醣苷胺)的形成 還原醣羰基與胺基之間淮 行加成→迅速1分子脫 H-NHCH₂R 水而變成Schiff base → EΩ HO-H 環狀化形成對應的N-取 H-CH H—CH CH₂CH 代醛基胺 → Amadori 重 排轉變成有反應活性的 1-股基-1-股氢-2-酮酸 Amadori 重排產物 1-amino-1-deoxy-2-ketose (圖6-2)

酮醣→ Heynes 重排轉變成 2-amino-2-deoxy-1-aldose (圖6-3)。



國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理

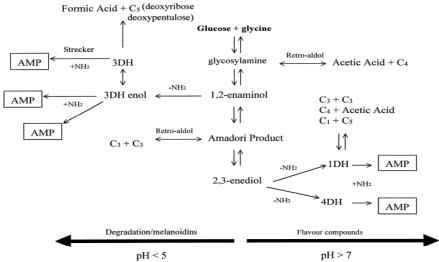


Figure 2. Scheme glucose/glycine Maillard reaction adapted from Tressl et al. [13]. AMP (Advanced Maillard Products); 1-DH (1-deoxy-2,3-diketose); 3-DH (3-deoxyaldoketose); 4-DH (4-deoxy-2,3-diketose).

14

Amadori重排產物可經如下幾條主要的路線進行反應:

(1) pH≤7時利於1,2-烯醇化,經過1,2-烯胺醇、3-脫氧-1,2-二羰基化合物,最終生成5-羥甲基糠醛/糠醛和類黑素。(2) pH>7且溫度較低時利於2,3-烯醇化,生成2,3-烯二醇、1-甲基-2,3-二羰基化合物(脫氫還原酮)、乙醯基烯二醇(還原酮)。脫氫還原酮易使胺基酸發生脫羧、脫胺反應形成醛和α-胺基酮類,即Strecker降解反應。(3) pH>7且溫度較高時利於裂解,產生丙酮醇、丙酮醛和丁二酮(diacetyl)等活性的中間體。

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理 (15/65

- 例如,6-脫氧己醣(鼠李糖)的1-脫氧醣酮產物1,6-二脫氧酮形成 HDF (圖6-6)。
- 戊醛醣和二級胺反應形成HMF, 5-羰基葡萄糖在極性溶劑中加熱 也可以形成HMF (圖6-7)。
- 4-取代的己醣(麥芽糖或乳醣)經 過1-脫氧醣酮中間產物形成麥芽 酚(圖6-8)。

图 6-8 麦芽酚的形成过程

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C} \stackrel{\frown}{\longrightarrow} \\ \text{CHOH} \\ \text{CHOH} \\ \text{CH}_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{OH} \\ \text{HDF} \\ \end{array}$$

图 6-6 HDF 的形成过程

图 6-7 4-羟基-5-甲基-3 (2H) -呋喃酮 (HMF) 的形成 15

在形成胺基酮醣和胺基醛醣等重要非揮發性香氣前驅物質之後,梅納反應變為更複雜,反應後產生還原酮、糠醛和不飽和羰基化合物等,這些不同的化合物依次反應,開始形成無氮及含氮的褐色可溶性化合物。此階段主要包括 4 類 反應:

1. 脱氧酮醣脱水形成呋喃型化合物。主要產物有呋喃醛(糠醛)(furfural)、4-羥-5-甲基-3(2H)-呋喃醛(5-(hydroxymethyl)furfural, HMF; 羥甲糠醛)、4-羥-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃醛(HDF)和吡喃 (pyrans)型化合物如麥芽酚(maltol)(圖6-5)。

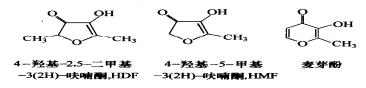


图 6-5 脱氧糖酮脱水产物

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理 (16/65)

2. 碳水化合物碎片的形成。碳水化合物裂解是梅納反應的重要過程。梅納反應混合物中碳水化合物初級裂解產物的濃度很低,它們非常活潑,進一步反應很快形成更穩定的次級產物,有乙二醛、丙酮酸、丁二酮等風味成分。碳水化合物初級裂解機制主要是經由中間產物脫氧醣酮的逆醛化反應(圖6-9)。

图 6-9 脱氧糖酮的逆醛化反应

α-胺基酮 (α-aminoketone) 進一步反應形成其它風味產物,如經

胺基酸的Strecker降解。梅納反應中原料胺基酸的選擇是 决定產物感官特性的主要因素。最重要的胺基酸降解機 制是Strecker降解(圖6-10),羰基化合物作為配體,和胺基 酸發牛轉胺基作用,胺基酸轉變為少一個碳的醛,同時 生成CO2。

图 6-10 氨基酸的 Strecker 降解反应

在Strecker降解中,各種的特殊醛(亦稱Strecker醛類)是非常 重要的風味物質,是造成食品不同香氣的因素之一,也 是進一步反應的中間產物(表6-1)。

表 6-1		氨基酸 Strecker 降解形成的醛		
	氨基酸		醛	-
	丙氨酸		乙醛	
	缬氨酸		异丁醛	
	亮氨酸		3-甲基丁醛	
	异亮氨酸		甲基丁醛	
	苯丙氨酸		苯乙醛	17
	蛋氨酸		甲硫醛	

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理 (19/65)

• 高溫(180-200℃)下,胺基酸會進行其它降解途徑,如半胱胺 酸(cysteine)和蛋胺酸(methionine)的熱降解反應(圖6-13、圖6-14)。

图 6-13 半胱氨酸的高温热降解反应

異構化形成烯醇胺,再經環狀化形成吡嗪類(pyrazines)化合物 (圖6-11)。

图 6-11 氨基酸 Strecker 降解产物形成吡嗪化合物

梅納反應系中加入α-二羰基化合物(α-dicarbonyls)可加速胺基酸 的降解速度,在食品中有些是天然存在的(圖6-12),或是 碳水化合物的初級裂解產物(乙二醛、丙酮酸、丁二酮)。

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理

胺基酸碎片和碳水化合物碎片的縮合反應。上述反應形 成不穩定的碎片相互間反應形成更穩定的風味物質:此 嗪(pyrazine)、吡啶(pyridine)、吡咯烷(alkyl pyrrole)、噻唑 (thiazole)、硫代烷、硫醇烷、氧唑、環狀化合物等。其中 的吡嗪是最主要且最具影響的產物。例如,己醣和天門 冬醯胺酸反應形成甲基化吡嗪(圖6-15)。反應所需的氮原 子可來白Strecker降解產物、半胱胺酸熱裂解產物、氨水

$$\begin{array}{c} \text{CHO} & \text{CH}_2\text{NH}_2 & \text{H} \\ \text{CHO} & \text{CH}_2\text{NH}_2 & \text{H} \\ \text{N} & \text{N} & \text{N} \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{H} \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{CHO} & \text{CH}_2\text{NH}_2 & \text{H} \\ \text{N} & \text{N} & \text{N} \\ \text{RA} & \text{RA} & \text{RA} \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{CHO} & \text{CH}_2\text{NH}_2 & \text{H} \\ \text{CHO} & \text{CH}_2\text{NH}_2 & \text{H} \\ \text{CHO} & \text{CH}_2\text{OH} & \text{H} \\ \text{CH}_2\text{OH} & \text{CH}_2\text{OH} & \text{H} \\ \end{array}$$

SD: Strecker降解

• 硫化氫和醛反應形成硫代烷、硫醇烷(圖6-17)。

图 6-17 美拉德反应中各种硫化物的形成

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理 (23/65)

21

補充:來自梅納反應的揮發物質(From. "Flavour formation in meat and meat products, Food Chem., 62: 415-424, 1998.")

- 胺基酸和還原醣之間發生的梅納反應,包含肉類之煮熟食品風味化合物形成之最重要途徑之一,反應初期階段為羰基和胺基的縮合形成 glycosylamine,其次重排與脫水而生成各種醣脫水與降解產物如呋喃醛及呋喃酮衍生物、hydroxyketones、二羰基化合物。之後階段包括這些化合物和其它反應性組成分如胺類、胺基酸、醛類、硫化氫與氨之交互作用,這些的階段提供煮熟肉各自特徵不同的香氣化合物,其中一重要相關的反應為梅納反應形成的二羰基化合物所牽連的胺基酸的Strecker降解。
- · 胺基酸脫羧與脫胺基而形成醛類,二羰基化合物則轉變成α-胺基酮 (α-aminoketone)或胺基醇 (aminoalcohol),如果胺基酸是半胱胺酸,降解也會產生硫化氫、氨及乙醛,這些成分連同梅納反應生成的羰基化合物提供更多來源的中間產物並繼續風味生成的反應(Fig. 2),這產生許多種類的重要風味化合物,包括呋喃(furans)、吡嗪 (pyrazines)、吡咯(pyrrols)、噁唑(oxazoles)、噻份(thiophenes)、噻唑 (thiazoles)和其它雜環化合物。由核醣與半胱胺酸衍生之含硫化合物對於肉的特徵香氣特別重要。

(三)、最終反應階段-類黑素的形成

- 最終階段相當複雜,歷程尚未完全清楚。梅納反應風味物質形成階段產生的眾多活性中間體,如葡萄酮醛、3-脫氧醣酮、3,4-二脫氧醣酮、HMF、還原酮類、不飽和醛亞胺等,可繼續與胺基酸反應,最終生成類黑素,一種褐色含氮色素,此過程包括醇醛縮合、醛胺聚合、雜環化反應等。
- 大致是醛酮在胺催化下發生羥醛縮合反應生成不含氮的聚合物,以及醛類(尤其 α,β-不飽和醛)-胺類在低溫下很快聚合或共聚為高分子的含氮類黑素。
- 脱氮聚合物也可以與胺類發生縮合、脫氫、重排、異構化等一系列反應生成類黑素。類黑素是棕黑色的固體,一般含氮3-4%,結構不明,且組成與原料和生成方式有很大關係。目前已知類黑素分子結構中含有不飽和的咪唑、吡咯、吡啶、吡嗪之類的雜環,以及一些完整的胺基酸殘基等。

22

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理 (24/6

Fig. 2. Some important flavour intermediates in the Maillard reaction in meat.

貢獻 烘烤 和 煮熟的 香氣:食品的烘烤風味常和雜環化合物如 pyrazines ★ thiazoles 及 oxazoles 有關。Alkyl-substituted thiazoles 的氣味閾值通常 低於 pyrazines,雖然在內中濃度比較低。隨熱處理愈嚴苛,這兩類 化合物明顯增加,全熟烤肉中 pyrazines 是揮發物質中的主要-Alkyl-substituted pyrazines (圖3)與 thiazoles (圖4)的可能形成途徑與機制。

$$\begin{array}{c} R_1 & O \\ R_2 & O \end{array} + \begin{array}{c} R - CH - COOH \\ NH_2 & O \end{array} - \begin{array}{c} H_2O \\ OH \end{array} + \begin{array}{c} R_1 \\ O - CO_2 \\ R_1 & Strecker \\ Aldehyde \end{array} + \begin{array}{c} H \\ R_2 & O \\ R_2 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_1 & O \\ R_2 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_1 & O \\ R_2 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_1 & O \\ R_2 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_1 & O \\ R_2 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_2 & O \\ R_2 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_2 & O \\ R_3 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_4 & O \\ R_2 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_2 & O \\ R_3 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_4 & O \\ R_2 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_3 & O \\ R_4 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_4 & O \\ R_4 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_5 & O \\ R_5 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_5 & O \\ R_5 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_5 & O \\ R_5 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_5 & O \\ R_5 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_5 & O \\ R_5 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_5 & O \\ R_5 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_5 & O \\ R_5 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_5 & O \\ R_5 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_5 & O \\ R_5 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_5 & O \\ R_5 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_5 & O \\ R_5 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_5 & O \\ R_5 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_5 & O \\ R_5 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_5 & O \\ R_5 & O \end{array} + \begin{array}{c} CH - N \\ R_5 &$$

Fig. 3. Strecker degradation of amino acids, showing a route for the formation of alkylpyrazines, and the formation of ammonia, hydrogen sulfide and acetaldehyde from cysteine.

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理 (27/65)

(續 From. "Flavour formation in meat and meat products, Food Chem., 62: 415-424, 1998.")

煮熟肉的肉香('meaty' flavor)。所有煮熟肉都具有肉香,因而很多 的研究在鑑定具有此特徵的化合物,且不少是為了將仿製肉風 味料應用至調味加工產品。2-methyl-3-(methylthio)furan in cooked beef: 低閾值0.05 µg/kg。2-methyl-3-furanthiol及bis-(2-methyl-3-furanyl) disulfide: 後 者閾值0.05 ng/kg。含2-furanylmethyl基團之硫醇和二硫化物(Fig. 5)。

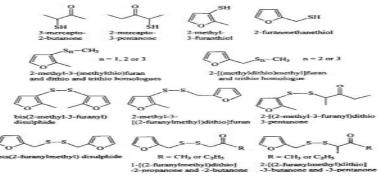


Fig. 5. Some thiols, sulfides and disulfides found in the volatiles of cooked meat (MacLeod and Ames, 1986; Gasser and Grosch, 1988; Farmer and Patterson, 1991; Madruga, 1994; Madruga and Mottram, 1995).

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理

(繪 From: "Flavour formation in meat and meat products, Food Chem., 62: 415-424, 1998.")

度都低,但氣味閾值非常低, 特徵為含硫味、類似洋蔥味以及有時肉香氣。

Fig. 4. Route for the formation of thiazolines and thiazoles in the Maillard reaction from the reaction of hydroxyketones, aldehydes with ammonia and hydrogen sulfide.

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理

(續 From. "Flavour formation in meat and meat products, Food Chem., 62: 415-424, 1998.")

• GC-嗅聞硫醇和二硫化物的氣味特徵(Table 1)。

Table 1. Odours of some thiols and disulfides found in cooked meat volatiles; evaluated by GC odour-port assessment (Madruga, 1994)

Compound	Odour description
3-mercapto-2-butanone	fried onion, sulfury, cooked meat
2-mercapto-3-pentanone	brothy, mashed potatoes
2-methyl-3-furanthiol	meaty, roast meat, boiled meat
bis(2-methyl-3-furanyl) disulfide	meaty, boiled meat
2-methyl-3-(methyldithio)furan	meaty, sulfury, fatty
2-[(2-methyl-3-furanyl)dithio]-3- pentanone	meaty
bis(2-furanylmethyl) disulfide	roast, brazil nuts, baked mushroom
2-[(methyldithio)methyl]furan	brothy, spices, roast, fatty
3-[(2-furanylmethyl)dithio]-2- butanone	onion, burnt rubber, burnt wood
3-[(2-furanylmethyl)dithio]-2- pentanone	sweet, onion, roast nuts

(續 From: "Flavour formation in meat and meat products, Food Chem., 62: 415-424, 1998.")

• 各種furan sulfides and disulfides形成的路徑很可能是硫化氫和 dicarbonyls、furanones、furfurals之間的交互作用,產生thiols及 mercaptoketones。這些硫醇氧化生成對稱型與不對稱型二硫 化物。在肉中,來自核醣核苷酸之ribose phosphate是furan及 thiophenethiols的主要前驅物質,經脫磷酸化與脫水形成中間 產物4-hydroxy-5-methyl-3(2H)-furanose, 迅速和硫化氫反應(Fig. 6)。

Fig. 6. Route for the formation of 2-methyl-3-furanthiol, bis(2-methyl-3-furanyl) disulfide and 2-methyl-3-(methylthio)furan from ribose phosphate (based on van den Ouweland and Peer, 1975).

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理 (31/65) (繪 From: "Flavour formation in meat and meat products, Food Chem., 62: 415-424, 1998.")

• Table 2中,脂質存在時許多揮發物的量降低,一般牛肉TG 對於梅納揮發物含量的影響遠低於PL成分。

Table 2. Relative concentration of some selected heterocyclic compounds formed from the reaction between cysteine and ribose in the presence of different lipids (Farmer et al., 1989; Farmer and Mottram, 1990)

Compound	No Lipid	BTG	BPL	PE	PC
2-mercapto-3-pentanone	1	0.72	0.49	0.53	0.53
3-mercapto-2-pentanone	1	0.77	0.47	0.49	0.50
2-methyl-3-furanthiol	1	0.40	0.15	0.24	0.27
2-methyl-3-thiophenethiol	1	0.08	0.01	0.10	0.20
2-furylmethanethiol	1	0.67	0.63	0.72	0.62
2-thiophenethiol	1	0.32	0.03	0.14	0.46
2-pentylpyridine	0	0.09	1	1.5	18.6
2-pentylthiophene	0	0	1	10.9	23.9
2-hexylthiophene	0	0.15	1	2.4	6.6
2-pentyl-2 <i>H</i> -thiapyran	0	0.01	1	4.0	11.0

BTG, beef triglyceride; BPL, beef phospholipid; PE, phosphatidylethanolamine (from egg yolk); PC, phosphatidylcholine (from egg yolk).

脂質和梅納反應間的交互作用

- 1. 來自脂質氧化的飽和與不飽和醛類是煮熟肉volatile profile 的 主要貢獻者,而羰基化合物和胺基、硫醇基之間的反應乃 梅納反應中的重要步驟。所以肉蒸煮時,脂質衍生的醛類 會參與梅納反應。
- 2. 磷脂質和肉風味。較之三酸甘油酯(TG),磷脂質(PL)含較多 的高度不飽和脂肪酸,加熱時更易氧化,有時會引起加熱 煮熟肉的不良風味,即和warmed-over flavor有關。但肉初期加熱 之氧化,仍貢獻所需要的香氣。
- 3. 瘦肉除去TG, 其煮熟肉的香氣和未處理組無區別; 若除去 TG和PL,其煮熟肉香氣明顯大不同,變成烤、類似餅乾的 香氣。除去TG組和對照組有同樣的揮發物質組成,以脂肪 族醛類與醇類為主,但TG及PL除去組中脂質氧化產物消失 ,反之alkyl pyrazines大量增加。這些結果顯示正常肉中,磷 脂質與其降解產物會抑制梅納反應中雜環香氣化合物形成 的反應路徑。

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理 (續 From: "Flavour formation in meat and meat products, Food Chem., 62: 415-424, 1998.")

結論:

- 1. 煮熟肉包含複雜的揮發性化合物,衍自脂質和水溶性前驅物質兩 者,提供烤、水煮、脂肪與種類關連等風味,以及所有煮熟肉共 同的特徵肉香。
- 2. 脂質的熱降解提供煮熟肉帶有油脂(fatty)香氣之化合物,以及決 定種類特徵的風味。梅納反應主要賦予數量眾多而美味、烤和煮 熟等風味的雜環化合物。
- 3. 五碳醣(特別是肉中核醣核苷酸的核醣)和含硫胺基酸(半胱胺酸) 乃前述反應的重要前驅物質,furanthiols、furan sulfides and disulfides 是非常重要的風味化合物,閾值特別低,貢獻於特徵的肉香。
- 4. 梅納反應—醣和胺基酸的種類,相關反應的Strecker降解—形成不 同的產物;包括來自這些中間產物彼此間的交互作用而生成風味 。肉其餘的組成分、脂質氧化產物之醛類也參與這些梅納中間產 物(特別是硫化氫和氨)的反應而產生其它的揮發性化合物。
- 5. 磷脂質是這些脂質氧化產物的重要來源,透過參與如上的交互作 用,控制肉在蒸煮期間含硫化合物的產生。

- 多數食品科學系學生所認知的梅納反應,大都從營養素損失(必須胺基酸或消化性損失)或顏色生成的章節中了解此一反應。
- 但須知道:幾乎任何的條件下加熱食品都會造成營養品質的損失與顏色產生,但是導致一種特定風味生成的反應卻極為特殊的。因此,反應物、環境及加熱條件等都要特別精確的選擇來製造所要的風味。

5.2.3.1- Heating Time/Temperature

- 由梅納反應之風味生成,加熱溫度是最重要的影響參數之一。例如燉肉缺少烤肉般的風味特徵,主要是水活性較高而加熱溫度較低之故。
- 如了解風味形成的每個特定的途徑都有其依定的活化能, 就更理解溫度對於風味形成是如何的影響。

33

35

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理 (35/6)

- 加熱時間也是決定風味特性的關鍵因素。大多數情況,延長反應時間可獲得更多產物。然而增長梅納反應時間並不會提高風味強度而是改變風味化合物的最終平衡,從而改變了風味特性。
- 咖啡豆烘焙時,每種香氣化合物的量都隨著時間而變化,因此組成化合物的平衡即感官特性也會隨加熱時間而改變(圖5.4)。

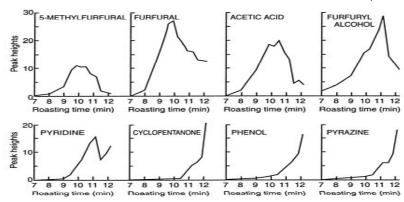


FIGURE 5.4 The influence of roasting time on the amount of some aroma compounds in coffee beans. (From Yamanishi, T., Flavor Research: Recent Advances, R. Teranishi, R.A. Flath, H. Sugisawa, Eds., Marcel Dekker, New York, 1981, p. 231. With permission.)

溫度對於風味生成的影響(圖5.3)。呋喃硫醇(furanthiol) 在高溫的反應速率最大,其次為吡嗪(pyrazine)及糠醛(furfural),溫度較低時,則糠醛的產生速率最大。反應溫度高低不同,產物的濃度也不同(反應活化能不同),風味特徵可能因而相異。

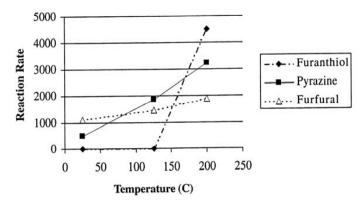


FIGURE 5.3 Influence of temperature on rate of formation of various aroma compounds.

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理

5.2.3.2- Influence of System Composition 反應系統組成的影響

- 胺基酸和醣的類型都會影響梅納反應的速率。
- 醣組成: pentoses (xylose or arabinose) > hexoses (glucose or fruc-tose) > disaccharides (lactose or maltose) > trisaccharides > corn syrup solids > maltodextrins > starches; 胺基酸: glycine 的反應性最大。
- 如梅納反應作為風味形成的反應,碳水化合物型式對反應 速率之影響大於對風味特徵的影響。
- 製造 process flavor, 醣類型對風味特徵之影響小,更重要的是選擇胺基酸的種類。例如含硫胺基酸是生成肉或咖啡風味所需的; valine、leucine及isoleucine是巧克力風味所需的; methionine 是馬鈴薯風味所需的。

5.2.3.3- Influence of Water Activity

Water availability 會影響許多梅納反應途徑的速率,因而影響整體風味形成的速率與可能的風味特性。

34

The Effect of pH on the Formation of Volatiles During

2.4

16.5

7.5

33.7

101

64.3

mg Yield 27.2

31.9

14.1

50.7

the Heating of a HMF/Cysteine Model System

7.0

8.2

4.3

24.7

33.9

23.7

5.2.3.4- Influence of pH

- pH 也影響梅納反應中某些途徑的反應速率,因而 改變揮發性物質形成之間的平衡。 在pH 3-10之間 ,反應速率隨著pH的上升而呈增加i 的前驅物質。再偏鹼性的環境中 與氨快速生成類黑素,顏色就很快加深。
- 例如:pH對吡嗪形成的影響極大,pH 9.0加熱系統 比在相同條件下pH 5.0時, 吡嗪量增加近500倍。

37

模式系統中加熱時 pH對於數種揮發成分生成的影響 (表5.1):顯示有些揮發物的形成有其最適的 pH值,

Source: Mottram, D.S., F.B. Whitfield, Thermally Generated Flavors, T.H. Parliment, R.J. McGorrin, C.-T. Ho, Eds., Amer. Chem. Soc., Washington,

38

5.2.3.5- Influence of Buffer/Salts

鹽(緩衝液)的種類與濃度也會影響反應速率。不同緩衝液 對梅納反應的影響也有所不同,一般認為磷酸鹽是最好的 催化劑,其影響反應速率為pH依存性(pH dependent),在pH 5-7有最好的催化效應。

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理

5.2.3.6- Influence of Oxidation/Reduction State

• 氧化及還原狀態的影響。在glucose-ammonia模式系統,對此 嗪生成之影響: 氧無催化效果, 抗氧化劑沒食子酸丙酯 (propylgallate) 在100℃短時間(2 h)反應時有顯著的抑制作用,但 長反應時間18 h時影響小。在長反應時間時 BHT 也有些抑制 作用。但是,在充滿氧的情況下,反應產物會略微下降。 當反應中加入金屬離子 CuCl2及 ZnCl2同樣降低吡嗪產量、 但增加褐變。

5.2.4 kinetics of the Maillard reaction and flavor

• 研究少,但已知揮發物形成對於組成與製程改變兩者都非 39 國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理

 The formation of oxygen-containing heterocyclic compounds during the heating (80-150°C) of aqueous model systems (cysteine and glucose): 表5.2 (top), 加熱時間與揮發物生成量為線性相關 零級反應(和反應物濃度無關)。

TABLE 5.2 Kinetic Data for the Formation of Volatiles During the Heating of Model Systems

Compound	Ea (Kcal/mole)	Compound	Ea (Kcal/mole)
Furfural	35.2ª	2-Acetylfuran	36.2ª
5-Methylfurfural	37.0ª	Di(H)di(OH)-6-methylpyranone	30.7a (16)b
Hydroxymethylfurfural	28.1ª		
Isovaleraldehyde	19 ^b	2-Acetyl-1-pyrroline	14b (12.4 and 16.5)c
Phenylacetaldehyde	22 ^b	5-Me-2-phenyl-2-hexenal	
2-Acetylfuran	18b (34.2)a		

- * From Schirle-Keller, J.P., G.A. Reineccius, Flavor Precursors: Thermal and Enzymatic Conversion, R. Teranishi, G. Takeoka, M. Guntert, Eds., Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1993, p. 244. With permission.
- b From Chan, F., G.A. Reineccius, Maillard Reactions in Chemistry, Food, and Health, T.P. Labuza, G.A. Reineccius, V. Monnier, J.O. O'Brien, J.W. Baines, Eds., Royal Chem. Soc. London, London, 1994, p. 131. With permission.
- c Unpublished data.

TABLE 5.1

Flavor Compound

2,4-Hexanedione

2-Acetylthiazole

Thiophenones

3-Hydroxy-2-pentanone

3,5-Dimethyl-1,2,4-trithiolanes

D.C., 1994, p. 180. With permission.

 含硫揮發成分的生成量隨加熱時間或溫度的增加而增加, 但濃度的高峰值因種類而異。含硫化合物測得的活化能介於15-33 Kcal/mole。

5.2.4.5- Summary

- The work to date has demonstrated that the formation of flavors is very system dependent.
- Reaction rates are generally influenced by pH and Aw of the model system. Also, secondary reactions may consume some volatiles, and thus their final concentrations in a system are dependent upon the secondary reaction kinetics as well.
- Overall, we have come to accept that flavor formation/concentration
 is a dynamic situation. Flavor compounds are formed and reacted to
 give a blend that we recognize as a given flavor. This balance can be
 very sensitive to the chemical environment and thermal processing.

41

5.2.5-- Flavor formation via the Maillard reaction

- 梅納反應產生最多的風味化合物為脂肪族醛(aliphatic aldehydes)、 酮類、雙酮類(diketones)和低級脂肪酸。然而,含氧、氮、 硫或這些原子混合的雜環化合物(heterocyclic compounds)種類更 多,日對加熱處理食品的風味更加重要。
- 5.2.5.1- Carbonyl Compounds: 羰基化合物生成的主要途徑為 Strecker degradation。由 dicarbonyls 和 free amino acids 反應, 羰基化合物來源為梅納反應的中間產物,也可以是食物的組成分,如ascorbic acid,或酵素褐變的最後產物,如醌類 (quinones),或者脂質氧化的產物。 Strecker降解終產物為 CO2、胺、脱胺基和脱羧基的胺基酸所對應的醛類。 Strecker aldehydes也可由自由基機制而產生,生成的醛類也 進行額外的反應。

42

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理

5.2.5.2 Nitrogen-Containing Heterocyclic Compounds

在許多食品中測出超過100種的吡嗪(pyrazines), 吡嗪的官能性質相當歧異。烷基吡嗪(alkyl pyrazines) (圖5.5a)一般具有烘烤的、類似堅果的風味。甲氧基吡嗪(methoxypyrazines) (圖5.5b)通常具有泥土的、蔬菜特徵。

FIGURE 5.5 Classes of nitrogen-containing heterocyclic volatiles formed via the Maillard reaction (a. pyrazine, b. methoxypyrazine, c. pyrrole, d. pyridine, e. pyrroline, f. pyrrolidine, g. pyrrolizine, and h. piperine).

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理

此路(Pyrroles) 也是含氮雜環化合物(圖5.5c)。其中,

- 2-formyl pyrrole (甜玉米般風味)及2-acetyl pyrrole (焦糖般氣味) 含量最豐富,廣泛存在食品中。
- 基本上, proline + hydroxy proline → Strecker降解 → pyrroles。
 如果食品系統不含有proline或者hydroxy proline,則此陷形成需要至少五碳或以上的糖類。
- Acylalkyl pyrroles生成的另一途徑: the reaction of an amino acid with the corresponding furan。

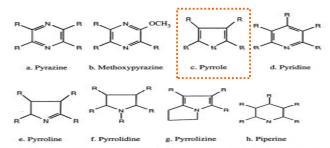


FIGURE 5.5 Classes of nitrogen-containing heterocyclic volatiles formed via the Maillard reaction (a. pyrazine, b. methoxypyrazine, c. pyrrole, d. pyridine, e. pyrroline, f. pyrrolidine, g. pyrrolizine, and h. piperine).

此啶(Pyridine compounds) (Figure 5.5d)

- 在褐變食品中不若 pyrroles及pyrazines 的普遍存在。
- 多樣的氣味性質:清新風味green notes 最為普遍, 3-methyl pyridine has a green odor, as do many of the singly substituted pyrazines. 3-methyl-4-ethyl pyridine has been characterized as being sweet and nutty.
- Pyridine有刺激性、不快的氣味, 2-acetyl-pyridine 菸草般氣味。

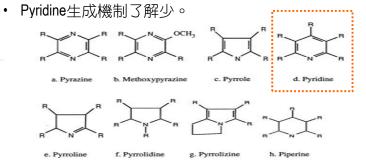


FIGURE 5.5 Classes of nitrogen-containing heterocyclic volatiles formed via the Maillard reaction (a. pyrazine, b. methoxypyrazine, c. pyrrolie, d. pyrrolie, e. pyrroliene, f. pyrrolidine, g. pyrrolizine, and h. piperine).

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理 (47/65)

5.2.5.4 Sulfur-Containing Heterocyclic Compounds

許多不同型式的含硫雜環化合物是由梅納反應產生,包括噻吩_(thiophenes)、二硫醇(dithioles)、二噻烷(dithianes)、二噻烷 (dithiins)、三硫環戊烷(trithiolanes)、三噻烷(trithanes)、四噻烷 (tetrathianes)、噻唑(thiazoles)、噻唑啉(thiazolines)、噻唑烷 (thiazolidines)等。透過梅納反應產生的主要雜環含硫化合物為噻唑及噻吩 (圖5.6 d,e)。

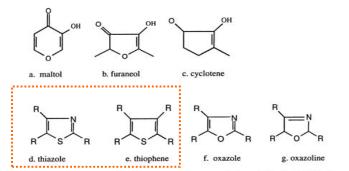


FIGURE 5.6 Oxygenated and sulfur-containing compounds formed via the Maillard reaction.

5.2.5.3 Oxygen-Containing Heterocyclic Compounds

- · 呋喃酮(furanones)、吡喃酮(pyranones)是和焦糖化和梅納風味都關連的含氧雜環化合物,最常見的氣味特徵:焦糖味caramel-like、甜味sweet、水果味fruity、奶油香butter-scotch、堅果味nutty或燒焦味burnt。在參與褐變反應之碳水化合物縮合物中,比率與絕對量上都是占優勢的成分。
- 焦糖特性和分子中含一平面上比鄰的C-alkyl-enol carbonyl group (alkyl-C=C(OH)-C:O)官能基構造有關。麥芽酚(maltol, 圖5.6a)、乙基麥芽酚(ethyl maltol)具焦糖氣味,廣泛作為帶甜味產品的風味促進劑;也普遍使用的呋喃烯醇(furaneol; 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)furanone; 圖5.6b),具有鳳梨焦香味。麥芽酚的五碳類似物Cyclotene(圖5.6c)也有非常特殊的甜的楓木氣味特徵,構造近似的化合物如3-ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-l-one(焦糖、堅果、楓木與奶油香糖調味)也常用於風味工業。

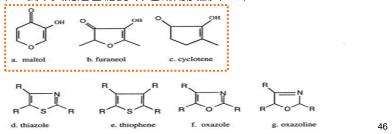


FIGURE 5.6 Oxygenated and sulfur-containing compounds formed via the Maillard reaction.

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理 (48/6

Thiazoles 與 pyrazines 的官能性質有些相似:

- Alkylthiazoles: 清新、堅果、燒烤、蔬菜或肉風味。
- Trimethyl thiazole: 可可、堅果風味。
- 2-isobutyl thiazole: 一種最有名的噻唑類化合物,具有強烈的、 清新的番茄葉氣味,重要的蕃茄風味成分。
- 2,4-dimethyl-5-vinyl thiazole: 類似堅果的氣味
- 2-acetyl thiazole: 一種堅果、穀物和爆米花的風味。

除蔓越莓之例外,噻吩僅發現於煮或烤的食物中。

Thiophene帶刺激性,2,4-dimethyl thiophene對炸洋蔥風味重要;2-acetyl-3-methyl thiophene在0.25 g/100 L濃度有蜂蜜類似的氣味,但0.11 g/100 L時則是堅果及澱粉味;5-methyl thiophene-2-carbox-aldehyde具咖啡焦香。如同 thiazoles 和thiophenes,這些化合物基本上都藉由含硫胺基酸和梅納反應中間產物的反應而生成。另外則是含硫胺基酸先生成H₂S,然後再和褐變中間產物反應。

- 氧唑(oxazoles)和氧唑啉(oxazolines) (圖5.6f,g) 僅梅納反應發生 的食品系統中出現。
- Oxazoles的典型氣味:清新味、甜味、花香味、或類似蔬菜的香氣。但,氧唑環上帶有4或5碳長鏈,及第2或4碳上缺少烷基之氧唑具有特殊的燻肉脂肪風味(例如5-butyl oxazole)。
- Oxazolines 具廣雜的官能性質。2-isopropyl-4,5,5-trimethyl-3oxazoline: 類似朗姆酒的香味; 2-isopropyl-4,5-diethyl-3-oxazoline: 典型的可可風味。

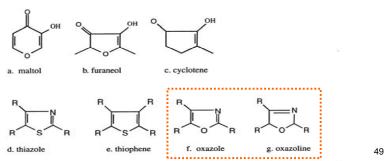


FIGURE 5.6 Oxygenated and sulfur-containing compounds formed via the Maillard reaction.

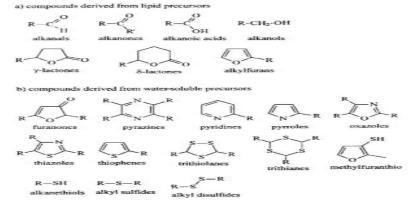
國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理 (51/65)

Deep fat fried flavor 5.3.1

- 油炸食品例如薯條、甜甜圈及點心類,通常都頗受消費者 喜好。這樣的普遍性特別依賴油脂賦予食品之物理性質 譬如 潤滑性、飽腹感、質地等,而特殊的油炸風味也非常 獨特且必要的。油炸風味同時來自 thermally induced changes in the food (Maillard reaction) and flavor developed in the frying oil.
- 眾所周知,深度油炸產品只有在煎炸油使用一段時間後才 產生特徵的風味,新鮮油並不能做出好風味的產品。
- The mechanism of flavor development in heated oils is essentially that of lipid oxidation.

5.3 FLAVORS FROM LIPIDS

食品處理加工時,脂質進行變化而貢獻出風味。在煮熟肉 中已發現數百種揮發性化合物,包括alphatic hydrocarbons、 aldehydes、ketones、alcohols、carboxylic acids和esters。通常, 這些化合物來自於脂質的脂肪酸組成分的氧化。



1. Some classes of volatile compounds produced during the cooking of meat.

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理

|熱誘導氧化包括 H•白由基、附加至氧分子0。形成過 氧化物白由基(peroxide radical)、氫過氧化物生成、然後裂解生 成揮發性風味化合物。

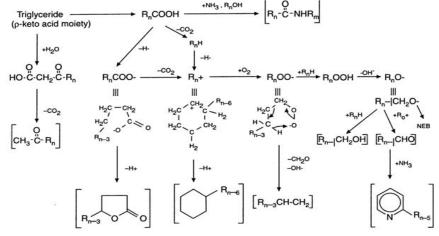


FIGURE 5.7 Proposed mechanism for the formation of volatiles from heated animal fats. (From Ohnishi, S., T. Shibamoto, J. Agric. Food Chem., 32(5), p. 987, 1984. With permission.)

- 熱誘導氧化(heat-induced oxidation)的產物不同於室溫下典型的脂質氧化產物。其原因為每一項化學變化都有各自的活化能,故在一定的處理溫度下各有其速率。
- 加熱氧化的第二項不同點:比典型的室溫氧化更加隨機的性質。溫度高可增加脂肪酸的氧化位置,而產生多樣的揮發性風味物質。因此,風味形成的化學反應機制雖是相同的,熱氧化所產生的風味是獨特的。
- 自深度油炸中鑑定出很多的揮發性物質,包括很多酸、醇、醛、碳氫化合物、酮、內酯、酯、芳香化合物及其混雜化合物等。很明顯的,梅納反應(吡嗪、支鏈醛類、呋喃酮、甲硫醛)和油脂氧化反應(不飽和醛類)是油炸類食品主要香氣的主要來源。

5.3.2 lactones

食品中內酯(lactones)生成,可經由微生物作用、脂質的深度氧化(室溫或加熱)或加熱。奶油(butter)加熱後很快就聞到風味變成一種非常令人喜歡的甜而焦糖化風味,這大部分是內酯生成所致。

5.3.3 secondary reactions

脂質貢獻食品風味的生成,也可經由參與其它的化學途徑, 如最受注目的梅納反應。

53

54

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理 (55/65

油脂及其降解產物參予梅鈉反應的主要作用方式如下:

- 脂質裂解產物與來自Strecker降解產物的氨或胱胺酸的胺基之反應。熱誘導油脂氧化產生大量的反應性長碳鏈碳基化合物如醛和酮,這些羰基非常容易與梅鈉反應產生的氨或胺反應(圖6.23)。
- · 脂質提供獨特的羰基反應物,包含長的碳骨架鏈。加熱食品中發現的雜環香氣化合物,帶有4個C或以上的R基者認為是衍生自脂質。如2,4-癸二烯醛是典型的油脂降解產物,含共軛的二烯醛部分可以和硫化氫及氨發生Mickael加成反應,形成中間體,最終形成嘧啶、噻吩以及其它含硫和含氮雜環化合物,明顯不同於一般的梅鈉反應。

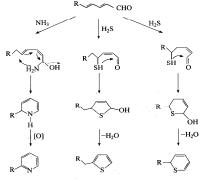


图 6-23 脂类和美拉德反应的相互作用: 2,4-癸二烯醛和 H₂S及 NH₃ 的反应

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理

- Phosphatidylethanolamine的胺基和醣類來源的羰基化合物之反應。脂質也可能貢獻參予梅鈉反應的胺基,這就會增加反應所需的游離胺基的數量。
- 來自氧化脂質之自由基參與梅納反應。
- 羥基或羰基脂質降解產物與梅納反應產生的游離H₂S之反應。
 加熱食物中許多含硫雜環類就來自於脂質(長鍊的R基)。
 在肉類或其模式系統中的研究,發現肉的低脂部分(肌肉部分)提供肉味、肉湯味的共同風味特徵,脂肪部分則提供基
 予脂質/梅納交互作用而形成各種肉的主要特徵風味。

 Meat process flavors contain approximately the same sugars and amino acids for the basic meat flavor but contain different fats to give the unique pork, beef, or chicken notes.

文獻: Flavour formation in meat and meat products, Food Chem., 62: 415-424, 1998.

- 食品長時間貯存時,氧化反應會造成油耗不良風味(rancid offflavor),但在煮熟肉氧化反應快速發生,提供貢獻於所要的 風味特徵之不同揮發成分。
- 瘦肉含有肌肉層三甘油酯以及組成構造的磷脂酯,因此, 所有肉類之揮發成分,不論有否皮下脂肪的存在下煮熟, 都是含有衍自脂質的揮發成分,這樣揮發成分形成的含量 較多,而只在嚴苛條件下燒烤的肉,梅鈉反應衍生的揮發 成分才變成主要組成分。
- 脂質衍生的化合物氣味閾值通常遠高於衍生自水溶性前驅物質之肉類揮發成分中的含硫和含氮雜環化合物,因而, 許多脂質衍生的揮發成分其香氣重要性就不如濃度更低的 雜環化合物。

• 但在所有煮熟肉,6-10碳飽和與不飽和醛類是主要的揮發性化合物,故對於肉香氣可能有重要的影響,這些醛類的氣味特徵為 green、fatty及tallowy,2,4-decadienal 具有油炸食品的香氣,可知脂肪族醛類是貢獻煮熟肉的 fatty flavor。

- 不同肉類的特徵風味一般認為源自脂質來源。脂質降解主要產物的醛類和某些肉類的特徵可能有關,豬和雞肉三甘油酯中相較於牛肉或羊肉含較高比率的高度不飽和脂肪酸,在肉中產生更多的不飽和醛類,進而影響豬雞肉的特殊香氣。綿羊(sheep)肉含一些其它肉類不存在的甲基支鏈飽和脂肪酸(如4-methyloctanoic acid 及 4-methylnonanoic acid),這些酸使得羊肉帶特別風味,和許多國家的低消費者接受性有關。
- 燉牛肉揮發物質12-methyl-tridecanal濃度為430 μg/kg,遠低 於小牛肉、羊肉和鹿肉,在豬、雞及火雞肉僅微量,該成 分具油膩味、類似牛肉香氣,對牛肉特徵香氣是重要的。

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理

酯類對於天然食物(如生鮮水果)與發酵食品的風味都相當重要。酯類可能是一些酒精性飲料風味之最重要成分,

啤酒中鑑定出94種酯類,多數是由初次代謝產生,亦即

在酵母菌以細胞內的酵素作用而產生。酵母菌的脂質代謝

提供許多的酸類及醇類,兩者進行酯化就產生各種酯類。

58

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理 (59/65)

5.4 FLAVORS FORMED VIA FERMENTATION

- 發酵是提供許多獨特風味之一種處理。每天都接觸到各種的發酵產品,諸如:醬油、乳酪、酸乳、麵包、啤酒、酒、魚醬油、西式香腸等。這些產品的風味是從發酵微生物的初次代謝,或者微生物細胞解離後殘存酵素活性的作用而生成。初次代謝肩負多數的酒精性飲料的風味,而殘存酵素活性是熟成起司的風味所必需的。
- 微生物能生產非常多不同類的風味化合物。表5.3列出微生物可進行的一些反應。

5.4.2 Acids

5.4.1 Esters

- 由微生物產生酸對很多發酵食品的風味是重要的。乳酸對發酵乳製品風味是最重要的酸,其特徵為無氣味、但帶有sour milk taste。
- 和乳酸生成最有關連的微生物歸納為homofermentative (同質發酵,如Lactobacillus bulgaricus產生乳酸占85%以上的代謝終產物)或 heterofermentative (異質發酵;如Leuconostoc sp.,生產乳酸、醋酸、乙醇、二氧化碳、及其它代謝物),在酒發酵期間,乳酸也可從L-蘋果酸的轉變而生成。發酵期間也產生許多其它有機酸與脂肪族酸;游離脂肪酸如再進行二次反應例如氧化,能產生非常多新的風味化合物。

TABLE 5.3 Reactions Catalyzed by Microbes

Oxidation

Oxidation of CH or C=C Dehydrogenation of CHOH Dehydrogenation of CH-CH

Reduction

Hydrogenation C=O Hydrogenation C=C

Isomerization
Esterification/Hydrolysis

Transglycosidation Methylation Condensation

Acvlation

Cleavage of C-C Decarboxylation Dehydration Amination/Deamination Halogenation Phosphorylation

Source: From Tressl, R., M.Apetz, R. Arrieta, K.G. Grunewald, Flavor of Foods and Beverages, G. Charalambous, G.I. Inglett, Eds., Academ. Press, New York, 1978, p. 145. With permission.

59

57

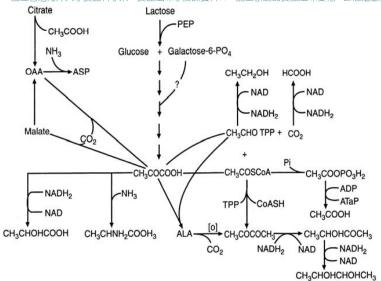


FIGURE 5.8 Formation of various flavor compounds via fermentation of lactose and citrate. (From Sandine, W.E., P.R. Elliker, J. Agric. Food Chem., 18(4), p. 557, 1970. With permission.)

5.4.3 Carbonyls

- 羰基化合物 make a particularly significant contribution to the flavor of fermented dairy products。如前述,羰基化合物可由碳水化 合物或檸檬酸代謝、脂質氧化或胺基酸裂解而產生。
- Diacetyl (具有 buttery, nut-like aroma) 是乳製品風味的最重要羰基化合物的 一種。Diacetyl產生白檸檬酸發酵。

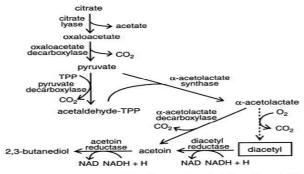


FIGURE 5.9 Formation of diacetyl during fermentation in dairy cultures. (From Hutkins, R.W., Applied Dairy Microbiology, E.L. Marth, J.L. Steele, Eds., Marcel Dekker, New York, 1993, p. 207. With permission.)

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理

5.4.4 Alcohols

醇類基本上對風味的貢獻小,除非濃度相當高(ppm)或屬於 不飽和醇(例如: I-octen-3-ol)。醇類來自微生物的初級代謝 活性(例如:乙醇)或羰基化合物被遗原為對應的醇類。

5.4.5 Terpenes

- 單及倍半萜烯(mono- and sesquiterpenes)和柑橘類產品、香 辛料及香草的風味最共通關連。基本構造為五碳的異戊二烯單位(isoprene unit) (2-methyl-l,3-butadiene),可以是open chain, closed chain, saturated, or unsaturated, 可以含有 O, N, 或 S。
- 一大群萜烯類(terpenes) 已知都是微生物所產生,但是無市 售發酵產品的特徵風味衍生白萜烯類。

5.4.6 Lactones

內酯 (lactones) 對幾種發酵產品的風味有重要的貢獻 是乳製品及酒精性飲料。發酵酒精性飲料中微生物的內酯 合成來自胺基酸。

國立台灣海洋大學食品科學系:食品風味學授課資料05-加工引起的食品風味變化-邱思魁整理

5.4.7 Pyrazines

• Pyrazines通常是關聯於非酵素性褐變,但也來自微生物作 用。自熟成乳酪鑑定出幾種pyrazines (2-acetyl, dimethyl, 2methoxy-3-ethyl, 2,5 or 2,6-diethyl-3-methyl, trimethyl, tetramethyl, and trimethyl pyrazine),其中的一些pyrazines於熟成期間可經 中梅納反應生成,很可能都是微生物作用所生成。

5.4.8 Sulfur compounds

- 微生物所生成的大多數含硫香氣化合物,源頭為 sulfate, 最初鑲在含硫胺基酸(L-methionine and L-cysteine)及胜肽之 glutathione。這些含硫前驅物被代謝生成各種具有官能重要 性的香氣化合物。
- Methionine可裂解產生多種含硫香氣化合物,其中最重要的 methional 閥值很低,貢獻許多食品的風味。Met 也可被微 生物的解離酶(lyases) 作用生成 methanethiol, 此成分直接貢 獻風味或再進行二次反應而產生不同的sulfides, disulfides, tetrasulfides. and thioesters等。