

食品科學技術 專題討論彙編

第八號



食品工業發展研究所編印

臺灣省新竹市

中華民國六十三年七月

食品科學技術

專題討論彙編

第八號

發行人 曾 桐

編輯委員 (以姓氏筆劃爲序)

吳 碧 鏗

食品工業發展研究所食品加工組組長

林 景 明

食品工業發展研究所副所長

陳 尚 球

食品工業發展研究所顧問、國防醫學院副院長

陸 伯 勳

食品工業發展研究所顧問、美國加州大學教授

王 振 勇

食品工業發展研究所食品工程組代組長

陳 懋 良

食品工業發展研究所顧問、國防醫學院生化系主任

陳 敏 捷

食品工業發展研究所食品微生物組技師代組長

黃 中 平

食品工業發展研究所推廣訓練組組長

張 爲 憲

食品工業發展研究所食品化學組組長

鄧 滋 璋

食品工業發展研究所食品工業月刊主編

出版者 食品工業發展研究所

新竹市西大路光復里十號之一

電話：二三一九一、二三一九二

內政部登記內版台誌字第二九〇五號

印刷者 德皋印刷設計股份有限公司

台北市新生南路一段161巷12號之2

電話：七五七五二〇

中華民國六十三年七月初版

本所自民國六十二年六月至十二月半年期間內，共舉行學術討論會十二次，主持討論之學者專家達十餘位。所有專題討論的文稿，均曾印發與會人員，部份並曾摘要登於本所發行之“食品工業”月刊。

茲爲便於讀者參考，並促進對食品工業科學研究之興趣，特蒐集上述稿件，商請原主持人重加整理，存菁去蕪，精益求精，以期內容更爲完整。其中部份稿件，因時間關係，未曾舉行討論會，而頗具參考價值者，仍收入本彙編中，一併刊印。至於尚有已討論或未討論之稿，因篇幅所限，未能列入者，遺珠之憾，特致歉意，並希見諒。

編者謹誌

食品科學技術
專題討論彙編

第八號

總目錄

辛辣醬儲藏安定性之研究與改良·····	王 豐 洲·····	1
收縮包裝·····	王 振 勇·····	27
聚乙烯之性質與用途·····	方 登 禮·····	41
食品之物理化學測定與官能特性之關係·····	李 榮 輝·····	53
油脂之抗氧化劑及其測定法·····	李 敏 雄·····	65
細菌孢子萌芽的控制及其在熱殺菌上之應用·····	林 冠 中·····	83
乙醯澱粉之製造及其在食品工業上之應用·····	林 棟 樑·····	103
茶中之酚類物質·····	張 瑞 郎·····	111
螢光抗體技術應用在食品微生物迅速檢查的展望·····	許 文 輝·····	123
殘留農藥在食品加工過程中之變化(二)·····	傅 遠 鴻·····	145
食品中Lysine的有效性·····	盧 景 鐘·····	159
我們生活環境中之有機氯殺蟲劑·····	簡 道 南·····	175

Literature Review on Special Topics

No. 8

Contents

Studies on the Improvement of the Storage Stability of Horseradish Sauces	F. J. Wang	1
Shrink Packaging	C. Y. Wang	27
Properties and Uses of Polyethylene	T. L. Fang	41
Physical and Chemical Tests Related to Sensory Properties of Foods.....	Y. H. Lee	53
Anti-Oxidants for Edible Oils and Their Determination Methods.....	M. H. Lee	65
The Control of Bacterial Spore Germination and It's Application on Food Thermal Processing.....	K. C. Lin	83
The Production and Application of Starch Acetates in the Food Industry	D. L. Lin	103
The Phenolic Compounds in Tea	R. L. Chang	111
Perspective of Fluorescent Antibody Technique in the Rapid Detection of Food Microorganisms.....	W. H. Hsu	123
Changes of Pesticide Residues during Processing of Foods..	Y. H. Fu	145
The Availability of Lysine Foods	J. J. Lu	159
Organochlorine Insecticides in our Environment	D. L. Jian.....	175

辛辣醬儲藏安定性之研究與改良

Studies on the Improvement of the Storage Stability of Horseradish Sauces

王豐洲

目 錄

一 前 言	2
二 辛辣味酵素與辛辣味	2
1. 辛辣味酵素的化學與其特性	2
2. 辛辣味的化學成份與其特性	6
三 辛辣醬在儲藏中的變化	7
1. 酵素的變化	7
2. 酵素的活性對辣醬安定性的影響	7
3. 辛辣醬在儲藏中成份的變化	8
四 辛辣醬的製備	9
1. Ascorbic acid 在辛辣醬中的用量	10
2. Prepared Style 和 Cream Style 辛辣醬的配方	10
五 Ingredients 對辛辣醬儲藏安定性的影響	11
1. 鹽、tartaric acid, ascorbic acid, acetic acid isoascorbic acid和 mustaid oil 的影響	11
2. Organic carboxylic acid 對辛辣醬儲藏品質的影響	16
六 結 論	19
七 英文摘要	21
八 參考文獻	23

辛辣醬儲藏安定性之研究與改良

一、前言

辛辣醬在西方，主要被利用為海鮮與各種肉類的調味品。在台灣與日本，它是人們吃生魚片時所不能缺少的佐菜辣醬，均為綠色，但在美國所見到的是略帶黃色的白辛辣醬。雖然它們來自不同植物的根部，但均含有相同的辛辣味與化學組成。本文所要介紹的是美式的辛辣醬。

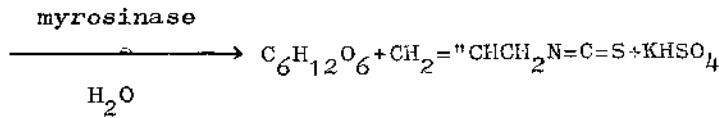
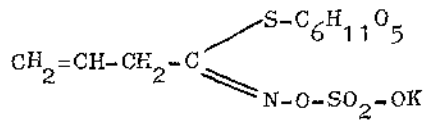
辛辣根屬於 *Cruciferae* 科。它產於東歐、德國、美國與日本等地。在美國，盛產於 Michigan, Ohio, Pennsylvania, New Jersey 北部, Connecticut, Massachusetts, Washington 與 Missouri。但其中以 St. Louis 附近黏土區產量最大，品質與辛辣程度也最高。

商業上所見到的辛辣醬主要有 Prepared 和 Cream Style 兩種；Prepared Style 是混和打碎辛辣根與醋酸，鹽和水而製成；所謂 Cream Style 就是 Prepared Style 加上一些 Dairy Cream 所製成。一般辛辣醬儲藏安定性很差，放在冰箱裏蓋緊了蓋子，兩個星期內辛辣味就消失了，顏色變褐而味道帶有硫黃或土味。溫度愈高時，儲藏性愈差。由於儲藏安定性的缺乏，製造商必定期製造而不能大量生產，以致影響成本。一般主婦也鑑於此物之難於保存而不敢大量購買。而由於雙方面的困難，造成辛辣醬業的萎縮。食品研究者於是想辦法從根本的生理與化學方面研究，進而在加工方面來改進其製造方法。

二、辛辣味酵素與辛辣味

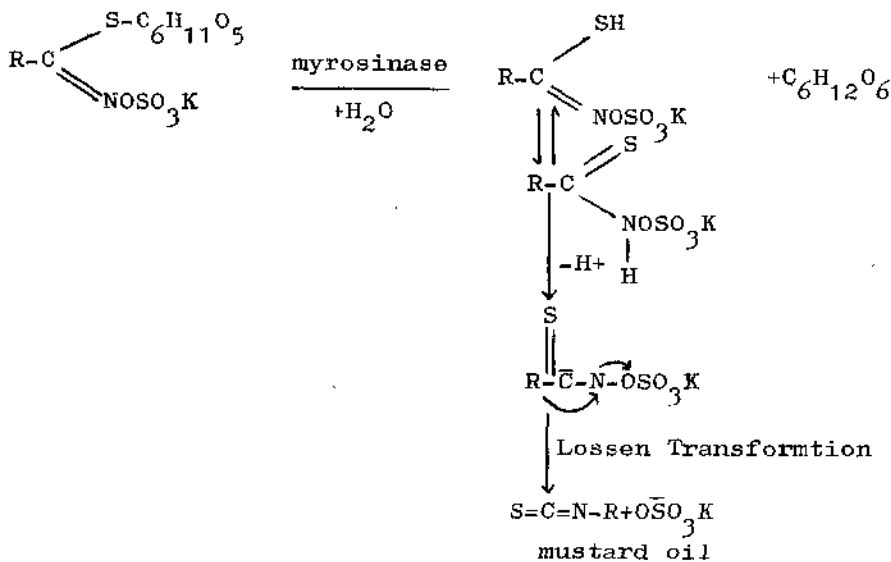
1. 辛辣味酵素的化學與其特性

在 mustard 和 horseradish 中負責產生辛辣味的酵素叫 myrosinase，它能把 Sinigrin，一種 thio glucoside，水解成 allyl isothiocyanate (mustard oil,) glucose 與 Sulfate 等產物，其反應式如下：



在所有 Cruciferae 科植物裏，這種酵素存於葉子，莖，根和其他部位(Nagashima, 1957)，同時，所有能產生 mustard oil 的 glucoside 植物也含有這種酵素。glucosides 和 myrosinase 在植物組織中並不同存於同一細胞中；glucoside 一般分佈在 Parenchymal Tissue，而酵素則積結在叫 idioblasts 的細胞中。所以完整的辛辣根並沒有辛辣味，只有在經碾碎或破損時才会有辛辣味跑出來。

myrosinase 於 1840 年被 Burton 和 Fremy 所發現，後來經許多人的研究，發現它可分離成 myrosulfatase 與 thioglucosidase 二個 subunits，因 myrosinase 分解作用中 glucose 與 Sulfate 兩 group 的切斷不是同時，且有人在實驗中證實此點。但有些人因無法明確地分離此兩酵素而另提一理論說 myrosinase 是單一的 thioglucosidase，它有如下的一個 reaction Path.



第一個 enzymatic step 是把 glucoside 上的 thioglucoside linkage 水解，然後 Sulfate group 會自然而然地很快地和 mustard oil 部份分離。這個理論不止被 Hurd (1954) 在 hydroxamic acid rearrangement 實驗中觀察到，而且在 electronic theory 上也講得通。總之，myrosinase 的 hydrolysis mechanism 還沒有定論。

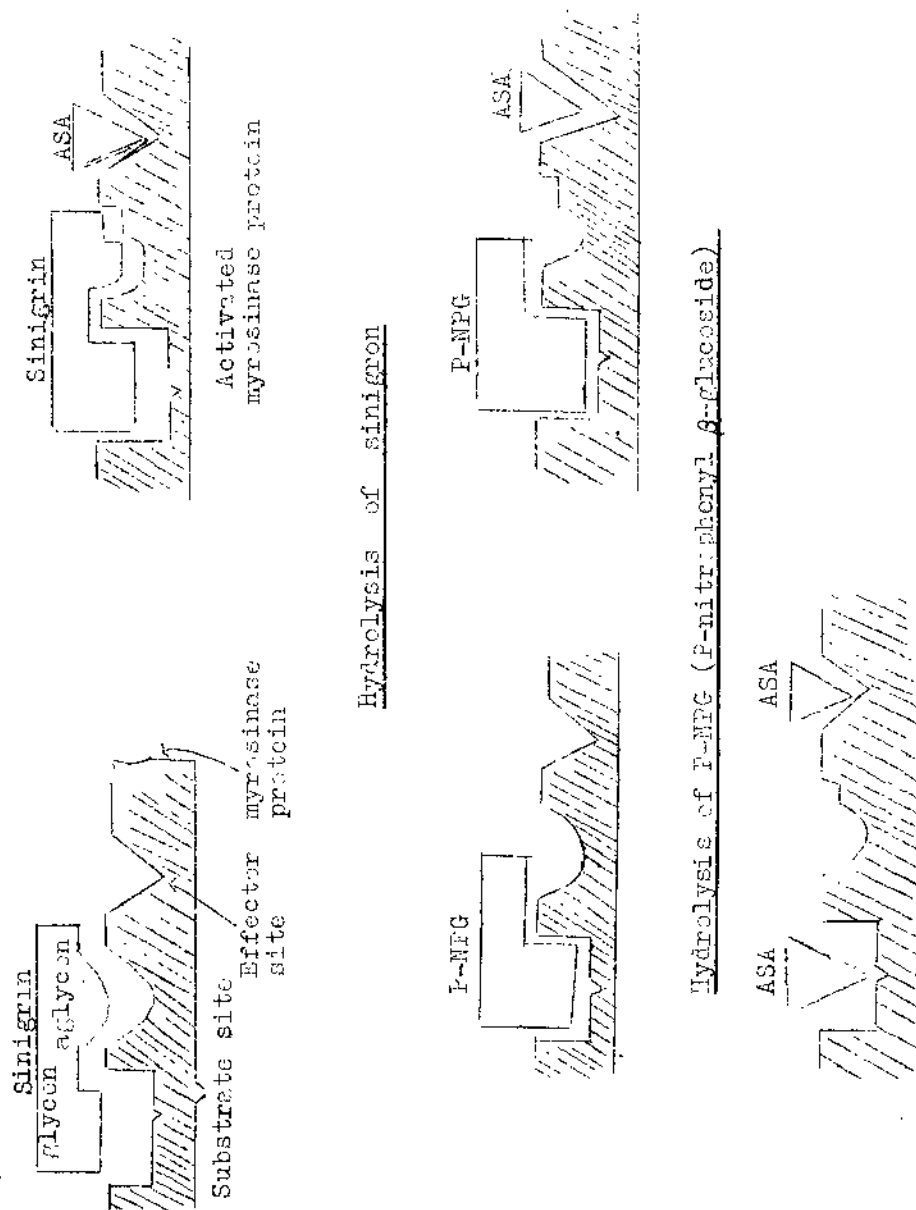
myrosinase 的 active center 上有一個 sulfhydryl radical (Nagashima, 1959 a)。它的活性可被 iodine 百分之百 inhibited，而重金屬離子例如 Hg^{++} ， Fe^{++} ， Fe^{+++} 和 Cu^{++} 可部份 inhibit 其活性。sulfhydryl radical 的 inhibitors，例如 P-Chloromercuric benzoic acid, phenylmercuric acetate moniodoacetic acid 也可部份 inhibit myrosinase 的活性。適量的 ascorbic acid 可 211% 的 activate myrosinase，其他如 gallic acid, 2,3-dimercapto-1-propanol 和 cysteine 可部份 activate 其 activity。myrosinase 的活性被 inhibitor 例如 P-Chloromercuric benzoic acid inactivated 後其活性可用 SH containing compounds 例如 2,3-dimercapto-1-propanol (110%) 和 Cysteine (70%) at $10^{-3}M$ 恢復 (Nagashima et al., 1959 b)。Tsuruo 和 Hato (1968 a) 發現很多 sugars 和 glucosides 爲 myrosinase 的 competitive inhibitors。Weis-Fogh (1954) 在研究 myrosinase 對 sinigrin 的水解作用時，發現 myrosinase 最強的活性是在 pH 6.5-7.5 間而溫度介於 $35^{\circ}C \sim 40^{\circ}C$ 。

myrosinase 的 activator mechanism 曾被研究過，在所有被研究的 activator 中 ascorbic acid 的作用最強 (Ettlinger et al., 1961) ascorbic acid 不僅當 myrosinase 的 activator，在高濃度時它又權充 myrosinase competitive inhibitor。經過 Ettlinger et al., (1961)，Tsuruo et al., (1967) 和 Tsuruo 與 Hato (1968 b) 幾年研究的結果，ascorbic acid 對 myrosinase 之 Sinigrin 之 hydrolysis mechanism 所扮的角色可以如圖一說明。

依研究知 myrosinase 屬於 allosteric protein，其表面上有一個適合 ascorbic acid 的 effector site，另有一個 substrate site 適合 Sinigrin，當 ascorbic acid 的濃度高於 $5 \times 10^{-3}M$ 時它會與 Sinigrin 爭奪 substrate site。對 Sinigrin 來說 substrate site 有 glycon 與 aglycon 兩部份。在利用 myrosinase 分解 P-nitrophenyl β -glucoside (P-NPG) 的實驗中，可利用 Sinigrin 當 P-NPG 的

Competitive inhibitor，因 P-NPG 對於 Sinigrin 的 K_i 值等於 Sinigrin 水解時的 K_m 值，所以兩者所競爭的 substrate site 相同。再則因 ascorbic acid 對於 P-NPG

Figure 1. Schematic Model of myrosinase Action



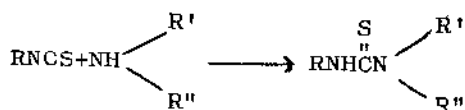
的水解作用沒有促進作用，可見 Sinigrin 與 P-NPG 水解時所需要的 glycon 部份相同，而 P-NPG 缺乏 Sinigrin 之 aglycon 部份。當 ascorbic acid 與 myrosinase 結合時，改變了 substrate site 的 aglycon 部份，使 Sinigrin 更有水解的可能性，對於 P-NPG 來說由於 aglycon 部份的缺乏，ascorbic acid 對 P-NPG 只有 inhibition 的作用，但沒有 activation 的功能。

2 辛辣味的化學成份與其特性

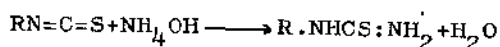
Allyl isothiocyanate (allyl-NCS) 是辛辣根所發生的最主要辛辣味，它在完好的辛辣根中以 precursor Sinigrin 存在，辛辣根被打碎後在酵素 myrosinase 水解作用下才產生。

依據文獻：除 allyl-NCS 外在辛辣根的主要 isothiocyanate compounds 還有 phenylethyl 和 phenylpropyl isothiocyanates (Heiduschka and Zweigal 1931)，Kojima et al, (1966) 用 GLC 研究日本辛辣根粉時，發現辛辣根中具有辛辣味的成份有 20 餘種，但主要者還是 allyl 和 phenylethyl isothiocyanate。這兩種辛辣物極具辛辣味，並可當皮膚的刺激物與催淚劑，它對殺菌也極具威力。Kojima (1961) 發現 allyl isothiocyanate 對於 Vit. C 的氧化有壓制作用，並且對於 peroxidase 的活力有抵壓作用。

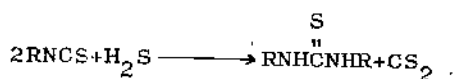
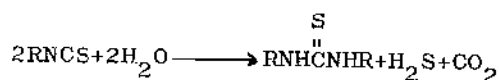
Isothiocyanates 具有與 isocyanates 相同的化學反應性質，但反應力尚低一級；很明顯地它的作用能力來自一 NCS group，它能與具 labile hydrogen 的化合物例如 ammonia 或 amines 作用而生成 thiourea (Weller et al., 1952)。



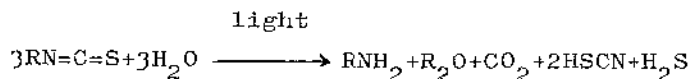
當它遇見 ammonium hydroxides 時，amine condensation 會發生。



這也是在定量分析 isothiocyanate 最重要的基本反應式，其他如遇水或硫化氫可能有下列的反應式發生。



Isothiocyanate 在自然環境下很不穩定，在光的作用下會有如下的反應進行 (Degering, 1945)



在溫度 100 °C 下，部份的 isothiocyanate 會 isomerize 成 thiocyanate。此現象在使用 GLC 實驗時也被證實過 (Mustakao et al., 1962)。

Allyl isothiocyanate 在液體溶液中逐漸分解而產生蒜頭味的東西，依 Kawakishi 與 Namiki (1969) 的研究，allyl-NCS 的分解最後產物為硫與類似 paraffin 的東西。

三、辛辣醬在儲藏中的變化

1. 酵素的變化

Kojima (1955) 在分析日本與西洋辛辣根中酵素分佈情形時得如下一個結果：

- (a) Amylase 普遍有存於所有辛辣根中。
- (b) 在日本的辛辣根 (Izu 和 Abe) 中含有較多量的 invertase。
- (c) Lipase 量微乎其微。
- (d) 辛辣根不含 Catalase。
- (e) Peroxidase 活性在 Abe Japanese horseradish 中最高，Izu 次之，其他西洋品種之辛辣根中較少。
- (f) Alkaline protease 不存於西洋 horseradish 中。
- (g) Polyphenolase 在辛辣根中不存在。

myrosinase, peroxidase, amylase 和 alkaline protease 的活性在儲藏中漸次減少，invertase 與 lipase 的活性在儲藏中增加很快，而 invertase 的活性在到達最高峯後就馬上下降 (Kojima et al., 1956 a)。

2. 酵素的活性對辣醬安定性的影響

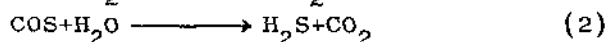
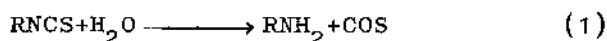
辛辣醬的儲藏性很差，即使在冰箱的溫度儲藏，幾個星期後顏色變褐，辛辣味消失而生土味。這種辛辣味的消失是由於辛辣味本身自然分解的結果 (Degering, 1945; Kawakishi 和 Namiki, 1969)，而不是酵素的分解作用 (Aung, 1967)。

辛辣醬顏色的變化可能與 O_2 ，amylase 和 Peroxidase 之作用有關連。Von Loes-ecke (1942) 和 Binstead et. al. (1962) 指出辛辣醬的變色由頭向底的褐色變化；用真空包裝時可防止此變化。在儲藏中澱粉與 dextrin 量減少而 reducing sugar 含量增加 (Kojima, 1956 b)，可見 amylase 的水解作用使此反應得以進行。reducing sugar 的存在促進褐變化。另一個可能引起變色與變味的酵素是 peroxidase，因它在

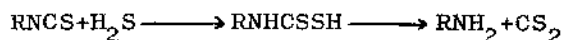
莧菜類中是產生 off-flavor 和變色的主要酵素之一。在辛辣醬中發現如加入 allyl mustard oil 可相對地減低 peroxidase 活性，改進辣醬的顏色與辣味。

3. 辛辣醬在儲藏中成份的變化

在儲藏間還原糖，total acids 和揮發性酸有顯著的增加；但 dextrin 澱粉和 allyl mustard oil 則漸漸減少 (Kojima, 1956 b)，在 off-flavor 中所含 carbonyl sulfide hydrogen sulfide 和 Carbon disulfide 大部份由 isothiocyanates 分解而來。



式中所生之 CS_2 也可能由產生的硫化氫與 isothiocyanate 而來 (Bailey, 1961)。

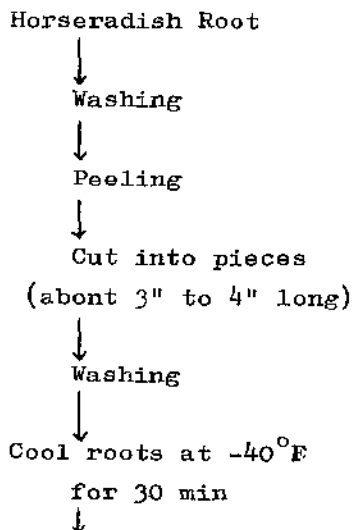


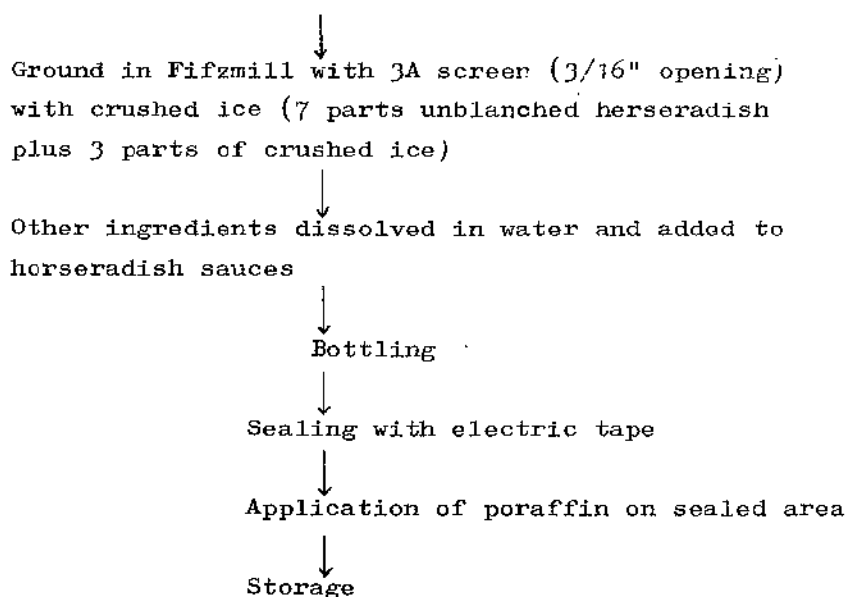
辣醬中 Vit. C 的含量也會逐漸減少，雖然 Vit. C 的氧化能被 allyl mustard oil 所抑制 (Kojima, 1961)。

在辣醬中也有一些 flavonoid pigments (Clair, 1963)，在儲藏中也能變成 brownish pigments。這就是所說的 "food tannins" (Meyer, 1960)。

四、辛辣醬的製備

辛辣醬的一般製備方法可以下述流程圖示之：





一般食品工業界製備辛辣醬的方法與所用 ingredients 頗簡單；在辛辣根切成小塊後混和水與 ingredeints，鹽與醋酸，經輾碎機輾成 slurry 的東西馬上裝瓶，有些爲了增加其壽命，則加入一點artificial mustard oil。市面上的儲藏性極差，有些主婦寧可買辛辣根自己加配料而製成較可口的辛辣醬。在研究室爲了研究目的，在輾碎辛辣根前放在 -40°F 的冷凍室冷藏 30 分鐘，在輾碎辣根時用碎冰代替水，則在輾碎過程中使辛辣醬的溫度永遠保存在低溫，因之被揮發掉的辛辣味也就少得多。依研究如不採用此低溫處理辛辣物損失將近 $\frac{1}{3}$ 。

辛辣醬在裝瓶時所用之瓶應能百分之百的防止漏氣，在實驗階段爲了防止漏氣，同時又在沒有封瓶機設備之下，只好另用 electric tape 與 paraffin 來確定封口是嚴密的。

1. Ascorbic acid 在辛辣醬中的用量

在市面上出售的辛辣醬沒用 ascorbic acid 當添加物，但依文獻與初步實驗證實

ascorbic acid的使用可以改進辣醬的品質，同時發現辛辣根本身也有 ascorbic acid 的存在，但其量甚微。

Ascorbic acid 是個 reducing agent，它不只可移去辛辣醬中的氧氣又可當 myrosinase 的 activator，但其用量太多時它又當 myrosinase 的 inhibitor，在 pH 3 以下又會引發 hydrogen sulfide 的產生 (Schwimmer, 1960)，所以 ascorbic acid 在辛辣醬中的用量有調查的必要。

在一個實驗裏用一種久貯過而 pungency 低的 horseradish 粉末混合不同量的 ascorbic acid，再加定量的水 incubated 30 分鐘，然後分析 allyl-CNS 的含量結果如表一，由表一知 ascorbic acid 的含量在 0.25% 到 1.0% 時對 pungency 的 development 最好，同時其官能評味的分數也最高，所以決定以 0.5% 為辛辣醬配方所需添加 ascorbic acid 之量。

Table 1. Isothiocyanate Development Induced by Holding Rehydrated Horseradish Powder with Various Amount of L-Ascorbic Acid

L-Ascorbic Acid Content (%)	0	0.25	0.50	1.00	2.50	5.00	10.00	15.00
Isothiocyanate Content (%)	0.456	0.725	0.780	0.781	0.521	0.538	0.526	0.407
Organoleptic Pungency Score	6.7	7.7	8.1	7.9	7.3	7.4	7.4	-

2 Prepared Style 和 Cream Style 辛辣醬的配方

(a) Prepared Style 辛辣醬的配方

65% ground horseradish (7 parts horseradish plus 3 parts parts crushed ice), 2% butter salt
 0.5% L-ascorbic acid
 2% or 3% tartaric acid, or 16.6% 120 grain vinegar (2% acetic acid from 120 grain vinegar)
 Balance made up with tap water

在配製時，鹽和 tartaric acid (或醋酸) 先和 balanced 的水混合，再與 ground

horseradish 調和。如此得辛辣醬含14到16 % 的 total solids, 2.0% salt, 0.8%到2.5% total acids, pH值如用0.3% tartaric acid 或2 % acetic acid 時為3.4~3.5, 用2 % tartaric acid 時則為pH2.3。

(b) Cream Style 辛辣醬的配方

62.5% ground horseradish
2% butter salt
0.5% L-ascorbic acid
2% or 0.3% tartaric acid or 16.6% 120 grain vinegar
4% whipping cream
0.3% propylene glycol alginate (Kelcoloid LV, Kelco Co.)
Balanced with tap water

在配製時，把含鹽、酸與 ascorbic acid 的溶液與 ground horseradish 混合，然後再混合 whipping cream 與 propylene glycol alginate。

Whipping cream 含有36 % 的 butter fat, 所以cream style辛辣醬含有15至17 % 的 total solids, 2.0 % salt, 0.8到2.5 % total acid和0.4 % 的 butter fat, pH 值2.5至3.5。

五、Ingredients對辛辣醬儲藏安定性的影響

1. 鹽, tartaric acid, ascorbic, acetic acid, isoascorbic acid 和 mustard oil 對貯藏的影響。

爲了瞭解辛辣醬中所添加各 ingredient 在貯藏中對 pungency 與 color 的影響，用下列6個配方做了儲藏實驗。

- (1) 2% Tartaric acid
0.5% L-ascorbic acid
2% Sodium Chloride (reagent grade)
- (2) 2% Tartaric acid
0.5% L-ascorbic acid
2% Butter salt
- (3) 2% Acetic acid from vinegar (120 grain)
0.5% L-ascorbic acid
2% Butter salt
- (4) 2% Glacial acetic acid
0.5% L-ascorbic acid
2% Butter salt
- (5) 2% Tartaric acid
0.5% Isoascorbic acid
2% Butter salt
- (6) 2% Tartaric acid
0.5% Ascorbic acid
2% Butter salt
0.05% Mustard oil (Practicol grade, Eastman-Kodak)

在這個實驗裏，每個樣品含水份 85 %，樣品 1，2.5 和 6 的 pH 值是 2.6，而樣品 3 和 4 是 3.55。所有裝瓶的樣品分三組而分別貯於 70 °F，45 °F 和 0 °F，時間為 3 個月。其結果示於表 2 至 5 中。

(a) 辛辣味

Allyl isothiocyanate 的損失和官能辣味品評的低落在低溫儲藏者較少；上述的樣本如儲在 70 °F 時，二個星期後就不能食用，但用 45 °F 時則可延至二個月；如用 0 °F 時 3 個月猶如新鮮品。

用純氯化鈉製備的辛辣醬在辛辣味的保存方面並沒有比用普通鹽製者好，可見普通鹽裏所含的 impurities 對 pungency 沒有 deteriorating effect.

比較 glacial acetic acid 與 distilled vinegar，其情形也一樣；兩者以 acetic acid 含量相同所做出來的辛辣醬對 pungency 的保存能力相等，可見 vinegar 所含 impurities 對 pungency 沒有損害作用。

Isoascorbic acid 的 Vit.C 活力只有 ascorbic acid 的 20 分之一，但它是 ascorbic acid 的 isomer，用它當 myrosinase activator 的 specificity 不下於