

殺菁與不殺菁洋蔥在熱反應肉類香料應用之研究=studies on the application of fresh and blanched onion in the preparation of

黃文政、游銅錫

E-mail: 9019854@mail.dyu.edu.tw

摘要

中文摘要 洋蔥中含有S-alk(en)yl cysteine sulfoxides之香味前驅物質，此等前驅物質會於蔥屬蔬菜細胞被切割或物理性破碎時經酵素alliinase轉變成一級香味化合物alk(en)yl thiosulfonates。蔥屬蔬菜的一級香味化合物會於高溫時引起熱裂解及熱反應而生成sulfides、disulfides、polysulfides及thiophenes等二級香味化合物賦予加熱蔥屬蔬菜的香氣；未被酵素轉變之alk(en)yl cysteine sulfoxides也會於蔥屬蔬菜加熱過程與還原糖等進行梅納反應，而生成高溫熱加工蔥屬蔬菜之香氣。肉類香味的產生是一連串複雜反應所形成的，其主要反應就是由肉類香味前驅物質，胺基酸、胺基酸、胺基酸、糖、核糖、thiamine以及脂質裂解和氧化的產物間之交互作用而得的。在肉類成份中，一些含硫胺基酸與維生素如cysteine、cystine與thiamine對於肉類香味的貢獻是很重要的，因為它們是肉類燒烤後或是烹煮後主要香氣的來源，洋蔥中富含含硫胺基酸，應該是製備肉類香料的極佳原料。本研究共分以下三個部分進行，第一部分是果膠與纖維水解酵素水解新鮮洋蔥與殺菁洋蔥。結果得知，新鮮洋蔥之最適酵素水解法為二階段酵素處理法，即先添加纖維酵素後再添加果膠酵素進行水解反應；殺菁洋蔥之最適酵素水解法為同時添加果膠與纖維水解酵素進行水解反應。第二部分之研究乃利用反應曲面法（RSM）設計實驗，將新鮮洋蔥與殺菁洋蔥水解液與不同比例之肉類前驅物質（thiamine·HCl及cysteine·HCl）混合於120℃，進行不同時間下之密閉反應，之後再將反應液進行官能品評，再將具有最佳風味之反應液、新鮮洋蔥水解液、與殺菁洋蔥水解液進行香氣成分抽提與鑑定。結果得知，當新鮮洋蔥水解液固定為200g時，thiamine·HCl及cysteine·HCl之最佳值分別為1.06g、0.14g；當殺菁洋蔥水解液固定為200g時，thiamine·HCl及cysteine·HCl之最佳使用量分別為0.52g、0.59g。在新鮮洋蔥與殺菁洋蔥水解液中鑑定到的香氣成分分別為acids、aldehydes、esters、furans、hydrocarbons、ketones、環狀和非環狀含硫化合物、及其他含硫化合物。新鮮洋蔥與殺菁洋蔥模式加熱反應液中鑑定到的香氣成分，可分為acids、aldehydes、alcohols、furans、ketones、及環狀和非環狀含硫化合物，其中環狀含硫化合物可再分成thiophenes及thiazoles；非環狀含硫化合物可分成thiols、sulfides、及其它類化合物。第三部分之研究乃是將第二部分研究中具有最佳風味之新鮮洋蔥與殺菁洋蔥反應液分別與豬肉水解液依不同比例混合，將混合液進行120℃，2小時密閉反應，之後再將反應液進行官能品評，再將具有最佳風味之模式加熱反應液進行香氣成分抽提與鑑定。研究結果得知，新鮮洋蔥與豬肉水解液以相等比例混合之模式熱反應液具有較佳之風味；殺菁洋蔥部分則為殺菁洋蔥水解液：豬肉水解液 = 1：4。新鮮洋蔥與殺菁洋蔥混合豬肉水解液模式反應液中鑑定到的香氣成分分別為acids、aldehydes、alcohols、esters、furans、hydrocarbons、ketones、miscellaneous、以及環狀和非環狀含硫化合物；其中環狀含硫化合物可再分成thiophenes、thiazoles；非環狀含硫化合物可分成thiols、sulfides、及其它類化合物。由實驗結果得知，新鮮洋蔥與殺菁洋蔥水解液混合豬肉水解液與肉類前驅物質（thiamine·HCl、cysteine·HCl與xylose），將反應液進行模式加熱反應可產生良好的肉味，可作為製備肉類香料之參考。

關鍵詞：洋蔥水解液；果膠酵素；纖維酵素；模式反應；反應曲面法；揮發性成分

目錄

目錄	封面內頁	簽名頁	大葉大學碩士論文全文授權書	iii	中文摘要	iv	英文摘要	vii	致謝	ix	目錄	x	圖目錄	xii	表目錄	xv																			
第一章	緒論	1	第二章	文獻回顧	1	第一節	蔥屬蔬菜之概括及其相關研究	4	第二節	蔥屬植物中含硫香氣成分之穩定性	16	第三節	洋蔥之相關研究	24	第四節	肉類香味化學	28	第五節	酵素水解	40	第六節	回應曲面實驗設計法	46												
第三章	果膠與纖維分解酵素作用於新鮮與殺菁洋蔥之最適條件探討	50	第一節	前言	51	第二節	實驗材料與設備	53	第三節	實驗方法	54	第四節	結果與討論	57	第五節	結論	72	第四章	新鮮洋蔥與殺菁洋蔥水解液與Cysteine·HCl、Thiamine·HCl之密閉加熱模式反應	73	第一節	前言	74	第二節	實驗材料與設備	77	第三節	實驗方法	79	第四節	結果與討論	86	第五節	結論	109
第五章	新鮮或殺菁洋蔥水解液混合Thiamine·HCl、Cysteine·HCl與豬肉水解液進行模式反應產生香氣之研究	110	第一節	前言	111	第二節	實驗材料與設備	114	第三節	研究方法	116	第四節	結果與討論	120	第五節	結論	130	第六章	總結論	131	參考文獻	133													
圖目錄	圖2.1	蔥屬植物香味前驅物質經酵素作用產生香味化合物之機制	7	圖2.2	蔥屬植物中經由前驅物質所形成之某些香味中間物及一級香味化合物	10	圖2.3	催淚因子thiopropanal S-oxide之形成途徑	12	圖2.4	梅納反應的基本反應機制	32	圖2.5	梅納反應第一步，醣與胺機酸進行縮合	33	圖2.6	Amadori重組反應（路徑一）	33	圖2.7	Amadori重組反應（路徑二）	34	圖2.8	反應曲面法設計流程圖	49	圖3.1	果膠酵素於不同pH下水解新鮮洋蔥打碎液所得之吸光值及液重	59	圖3.2	果膠酵素於不同溫度下水解新鮮洋蔥打碎液所得之吸光值及液重	59	圖3.3	不同使用濃度之果膠酵素水解新鮮洋蔥打碎液所得之吸光值及液重			

60 圖3.4果膠酵素於不同反應時間下水解新鮮洋蔥打碎液所得之吸光值及液重 60 圖3.5纖維酵素於不同pH下水解新鮮洋蔥打碎液所得之吸光值及液重 62 圖3.6纖維酵素於不同溫度下水解新鮮洋蔥打碎液所得之吸光值及液重 62 圖3.7不同使用濃度之纖維酵素水解新鮮洋蔥打碎液所得之吸光值及液重 63 圖3.8纖維酵素於不同反應時間下水解新鮮洋蔥打碎液所得之吸光值及液重 63 圖3.9果膠酵素於不同pH下水解殺菁洋蔥打碎液所得之吸光值及液重 65 圖3.10果膠酵素於不同溫度下水解殺菁洋蔥打碎液所得之吸光值及液重 65 圖3.11不同使用濃度之果膠酵素水解殺菁洋蔥打碎液所得之吸光值及液重 66 圖3.12果膠酵素於不同反應時間下水解殺菁洋蔥打碎液所得之吸光值及液重 66 圖3.13纖維酵素於不同pH下水解殺菁洋蔥打碎液所得之吸光值及液重 68 圖3.14纖維酵素於不同溫度下水解殺菁洋蔥打碎液所得之吸光值及液重 68 圖3.15不同使用濃度之纖維酵素水解殺菁洋蔥打碎液所得之吸光值及液重 69 圖3.16纖維酵素於不同反應時間下水解殺菁洋蔥打碎液所得之吸光值及液重 69 圖3.18新鮮洋蔥經不同酵素體系處理之吸光值及液重 71 圖3.19殺菁洋蔥經不同酵素體系處理之吸光值及液重 71 圖4.1新鮮洋蔥反應液中thiamine · HCl與cysteine · HCl對於模式反應液官能品評值之回應曲面圖 89 圖4.2新鮮洋蔥反應液中thiamine · HCl與cysteine · HCl對於模式反應液官能品評值之等高線圖 89 圖4.3新鮮洋蔥反應液中thiamine · HCl與時間對於模式反應液官能品評值之回應曲面圖 90 圖4.4新鮮洋蔥反應液中thiamine · HCl與時間對於模式反應液官能品評值之等高線圖 90 圖4.5新鮮洋蔥反應液中cysteine · HCl與時間對於模式反應液官能品評值之回應曲面圖 91 圖4.6新鮮洋蔥反應液中cysteine · HCl與時間對於模式反應液官能品評值之等高線圖 91 圖4.7殺菁洋蔥反應液中thiamine · HCl與cysteine · HCl對於模式反應液官能品評值之回應曲面圖 95 圖4.8殺菁洋蔥反應液中thiamine · HCl與cysteine · HCl對於模式反應液官能品評值之等高線圖 95 圖4.9殺菁洋蔥反應液中thiamine · HCl與時間對於模式反應液官能品評值之回應曲面圖 96 圖4.10殺菁洋蔥反應液中thiamine · HCl與時間對於模式反應液官能品評值之等高線圖 96 圖4.11殺菁洋蔥反應液中cysteine · HCl與時間對於模式反應液官能品評值之回應曲面圖 97 圖4.12殺菁洋蔥反應液中cysteine · HCl與時間對於模式反應液官能品評值之等高線圖 97 表目錄 表2.1不同蔥屬植物中S-alk(en)yl-L-cysteine sulfoxide上之各種alk(en)yl group相對含量比較 14 表2.2洋蔥中主要及重要之二級香氣化合物 27 表4.1新鮮洋蔥反應液中心混成實驗設計變數 82 表4.2新鮮洋蔥反應液中心混成實驗設計之組合 82 表4.3殺菁洋蔥反應液中心混成實驗設計變數 85 表4.4殺菁洋蔥反應液中心混成實驗設計之組合 85 表4.5新鮮洋蔥反應液中心混成設計及其實驗結果 87 表4.6新鮮洋蔥反應液之中心混成實驗之回歸分析表 88 表4.7新鮮洋蔥反應液之反應曲面模式之變異係數分析 (ANOVA) 88 表4.8殺菁洋蔥反應液中心混成設計及其實驗結果 93 表4.9殺菁洋蔥反應液之中心混成實驗之回歸分析表 94 表4.10殺菁洋蔥反應液之反應曲面模式之變異係數分析 (ANOVA) 94 表4.11於新鮮洋蔥水解液與殺菁洋蔥水解液中所鑑定到的揮發性成分 99 表4.12新鮮洋蔥或殺菁洋蔥水解液添加thiamine · HCl與cysteine · HCl反應液中所鑑定到的香氣化合物 105 表5.1新鮮洋蔥混合豬肉水解液之模式反應配方 119 表5.2殺菁洋蔥混合豬肉水解液之模式反應配方 119 表5.3新鮮洋蔥混合豬肉水解液經加熱後之官能品評結果 120 表5.4殺菁洋蔥混合豬肉水解液經加熱後之官能品評結果 121 表5.5由新鮮洋蔥或殺菁洋蔥水解液與thiamine · HCl, cysteine · HCl及豬肉水解液反應液中所鑑定到的揮發性成分 124

參考文獻

參考文獻 1.朱紹洪(1980)天然食用香料。朱紹洪編譯，食品工業發展研究所，新竹，食品工業叢書 p92-94、120-122。 2.何其儻(1991)食品加工過程所生成的香味，香料資訊3:49。 3.呂淑芬(1998)食品酵素。食品工業30(1):17-25。 4.林欣榮(1991)簡介柑桔屬果汁之褐變。食品工業23(7):10。 5.洪哲穎、陳國誠(1992)，回應曲面實驗設計法在微生物酵素生產上之應用，化工39(2):3-18。 6.苑永弘(1999)大蒜中之含硫胺基酸在肉類香味研發上之應用研究。大葉大學食品工程研究所碩士論文。 7.張惠芬(1999)以模式反應模擬油炸大蒜香味形成之研究。大葉大學食品工程研究所碩士論文。 8.張玉琴(2000)以豬肉酵素水解液製備豬肉香料。大葉大學食品工程研究所碩士論文。 9.許人平(1992)含硫化合物在肉類反應香料中所扮演的角色。食品工業月刊24(8):40-48。 10.許人平、程竹青(1995)洋蔥可溶非揮發性萃取物與丙酮醛在水溶液中之熱反應。食品科學 22(2):195-207。 11.陳秀蓮、馮筱慧、葉錦桐、蘇水淳、程竹青(1993)中式調理食品用肉類調味料之研究與發展(四)-以梅納反應製造肉類及仿肉類調味料。食品工業發展研究所研究報告920號。 12.陳順宇、鄭碧娥(1999)STATISTICA手冊(I)、(II)，華泰書局出版。 13.彭秋妹、王家仁(1991)食品官能檢查手冊。食品工業發展研究所。新竹，p.10-33。 14.游銅錫、吳淳美、陳士元(1988)添加半胱胺酸及果膠分解酵素對大蒜成分之影響。中國農業化學會誌26(4):406-412。 15.程竹青(1987)，肉類香氣，食品香料化學與加工。p.115-131。 16.黃鵬(1995)蔥及分蔥之產業與研究。臺灣蔬菜產業改進研討會專集 177-192。 17.詹敬文(1992)洋蔥香氣之超臨界CO₂萃取及組成分析。香料資訊 4(3):60-64。 18.歐淑霞(1999)以模式反應模擬油炸蔥屬蔬菜香味形成之研究。大葉大學食品工程研究所碩士論文。 19.蔡順仁(1996)蔥屬植物含硫化合物(Allium's Sulfurous Compounds)之生理活性。香料會訊 4:17-26。 20.鄭靜桂(1997)，蛋白質水解與水解液之利用，食品工業29(5):10-17。 21.Box, G. E. P. and Wilson, K. B. (1951). On the experimental attainment optimum conditions. J. Roy. Statist. Soc. B13:1-45. 22. Cavallito, C. J.; Bailey, J. H.; Buck, J. S. (1945) The antibacterial principle of *Allium sativum*. III. Its precursor and essential oil of garlic. J. Am. Chem. Soc. 67:1032-1033 23. Cavallito, C. J.; Buck, J. S.; Suter, C. M. (1944) Allicin, the antibacterial principle of *Allium sativum*. II. Determination of the chemical structure. J. Am. Chem. Soc. 66:1952-1954. 24. Challenger, F.; Greenwood, D. (1949) Sulfur compounds of the genus *Allium*. Detection of propylthiol in the onion. The fission and methylation of diallyl disulfide in cultures of *Scopulariopsis brevicaulis*. Biochem. J. 44:87-91. 25. Fenwick, G. R. and Hanley, A. B. (1985) The genus *allium*-part 2. CRC Criti. Rev. Food Sci. Nutr. 22: 273-340. 26. Freeman, G. G. and Whenham, R. J. (1975) A survey of volatile components of some *allium* species in terms of S-Alk(en)yl-L-cysteine sulphoxides present as flavour precursors. J. Sci.

Food Agric. 26: 1869-1886. 27. Freeman, G. G. and Whenham, R. J. (1976) Effect of overwinter storage at three temperatures on the flavor intensity of dry bulb onions. J. Sci. Food Agric. 27: 37-42. 28. Guntert, M. ; Bertram, J. ; Hopp, R. ; Silberzahn, W. ; Sommer, H. ; Werkhoff, P. (1992) Thermal generation of flavor compounds from thiamine and various amino acids. in: Recent developments in flavor and fragrance chemistry. p.215-239. 29. Hanzawa, T. ; Nishimura, H. and Mizutani, J. (1973) UV- Photolysis of S-(cis-1-propenyl)-L-cysteine in oxygen-free aqueous solution. Agric. Biol. Chem. 37(10): 2393-2398. 30. Himmelblau, D. M. (1970) Process analysis by statistical methods. John Wiley and sons. Inc., New York. p. 230-292. 31. Kallio, H. ; Salorrine, L. (1990) Comparison of onion varieties by head space gas chromatography-mass spectrometry. J. Agric. Food Chem. 38:1560-1564. 32. Labuza, T.P. (1980). Effect of water activity on the reaction kinetics of food deterioration. Food Technol. 34(2):36. 33. Labuza, T.P. ; Schmidl. M.K. (1986). Advances in the control of browning reactions in foods. In " Role of Chemistry in the Quality of Processed Food " . ed. Fennema, O. ; Chang, W. ; Lii. C.-Y. Nutrition Press Westport. Connecticut, USA. P 80. 34. Leahy, M.M. (1985) The effects of pH, types of sugar and amino acid and water activity on the kinetics of the formation of alkyl pyrazines. Ph.D. Thesis, Feb., University of Minnesota, Department of Food Science and Nutrition, St. Paul, Minnesota. 35. Linda J. F. and Ronald L. S. P. (1991) Compounds contributing to meat flavour. Food Chem. 40:201-205. 36. Manley, C.H. ; Ahmedi, S. (1995) The development of process flavors. Trends of Food Science & Technol., 6(2),46-51. 37. Mazelis, M and Crews, L (1968) Purification of alliin lyase of garlic. *Allium sativum* L. Biochem. J. 108: 725-730. 38. Nakagawa, S. ; Kasuga, S. ; Matsuura, H. (1989) Prevention of liver damage by aged garlic extract and its components in mice. Phytotherapy Research. 3(2):50-53. 39. Oaks, D. M. ; Hartmann, H. ; Dimick, K. P. (1964) Analysis of sulfur compounds with electron capture hydrogen flame dual channel chromatography. Anal. Chem. 36:1560-1565. 40. Semmler, F. W. (1982) The essential oil of garlic. Arch. Pharm. 230:40. 41. Spare, C. G. ; Virtanen, A. I. (1963) On the lachrymatory factor in onion (*Allium cepa*) vapors and its precursor. Acta Chem. Scand. 17:641-650. 42. Stoll, A. ; Seebeck, E. (1948b) *Allium* compounds I. Alliin, the true mother compound of garlic oil. Helv Chim Acta. 31:189-210. 43. Virtanen, A. I. and Matikkala, E. J. (1959) The isolation of S-methylcysteine sulfoxide and S-n-propylcysteine sulfoxide from onion and the antibiotic activity of crushed onion. Acta. Chem. Scand. 13: 1898-1900. 44. Virtanen, A. I. and Matikkala, E. J. (1961) Proofs of the presence of γ -glutamyl-S-(1-propenyl)-sulphoxide and cycloalliin as original compounds in onion (*Allium cepa*). Suom. Kemistil. B34: 114. 45. Virtanen, A. I. and Spare, C. G. (1961) Isolation of the precursor of the lachrymatory factor in onion (*Allium cepa*). Suom. Kemistil. 34: p72. 46. Wasserman, A. E. (1979) Chemical basis for meat flavor : a review J. Food . 44. 6. 47. Werthem, T. (1845) On the relationship between mustard and garlic oils. Justus Liebigs Ann. Chem. 55 : 297 – 364. 48. Whitaker, J. R. (1976) Development of flavor, odor, and pungency in onion and garlic. Adv. Food Res. 22: 73-133. 49. Yu, T. H. (1994) Flavor chemistry of thermally processed garlic. Ph. D. Dissertation, Rutgers University , New Brunswick , NJ, USA. 50. Yu, T. H. ; Wu, C. M. ; Rosen, R. T. ; Hartman, T. G. and Ho, C. T. (1994b) Volatile compounds generated from thermal degradation of alliin and deoxyalliin in an aqueous solution. J. Agric. Food Chem. 42(1): 146-153. 51. Yu, T. H. ; Wu, C. M. and Ho, C. T. (1993) Volatile compounds of deep-oil fried , microwave-heated , and oven-baked garlic slices. J. Agric. Food Chem. 41(5): 800-805. 52. Yu, T. H. ; Wu, C. M. and Ho, C. T. (1994c) Meat-like flavor generated from thermal interactions of glucose and alliin or deoxyalliin. J. Agric. Food Chem. 42(4): 1005-1009. 53. Yu, T. H. ; Wu, C. M. and Ho, C. T. (1994d) Volatile compounds generated from thermal interaction of glucose and alliin or deoxyalliin in propylene glycol. Food Chem. 51: 281-286. 54. Yu, T. H. and Wu, C. M. (1989) Effects of pH on the formation of flavour compounds of disrupted garlic. J. Chromatogr. 462: 137-145.