

酸味種楊桃醃漬過程中有機酸及糖類變化之研究¹

楊淑惠 王惠亮 王武彰²

摘要：楊桃在醃漬期間，其汁液之 pH 值無明顯變化，可滴定酸度 (titratable acidity) 在醃漬二週內由 0.81g% 降至 0.48g%，但之後變化不大。新鮮楊桃汁之有機酸中的草酸 (oxalic acid) 與蘋果酸 (malic acid) 含量在醃漬初期分別由 0.82g% 及 0.03g% 降至 0.31g% 及 0.02g%，而後變化不明顯；抗壞血酸 (ascorbic acid) 含量在醃漬初期亦明顯減少，二週後再緩緩回升。醋酸 (acetic acid) 在新鮮果汁中並不存在，醃漬至第二週後出現，其含量由 0.03g% 逐漸增至 0.08g%。檸檬酸 (citric acid) 含量則不穩定。楊桃汁之糖類以果糖、葡萄糖為主，蔗糖含量較少。果糖、葡萄糖含量在醃漬初期各減少 57.7% 及 62.9%，自第二週後減少情形較緩和。粗蛋白質 (crude protein) 含量約在 0.26g%，變化不大。胺基態氮 (amino nitrogen) 含量約為 18.3mg%，隨醃漬時間延長而逐漸下降至 8.8mg%。

關鍵詞：酸味種楊桃、楊桃汁、醃漬、成分。

楊桃品種很多，甜味種供鮮食，有二林種、秤錘種等⁽²⁾，而加工果汁則以酸味種為主，多屬本地種，全省栽植面積為 99.64 公頃，產區甚為分散且多零星種植，較主要之產地在彰化縣花壇、員林及芬園等地⁽¹²⁾。楊桃汁具清涼退火之功效 (本草綱目，李時珍)，長久以來在傳統飲料中佔有一席之地，而酸味種楊桃由於本身價格低廉，產量又多，很適於加工。國人對於醃漬楊桃汁的接受性很普遍，故其銷售面很廣，利潤頗高，因此不論是在傳統食品再出發的研究上或開拓外銷飲料上，都頗受注目。目前醃漬楊桃汁的製作大約分兩段，第一段大部分由中盤商或農戶自行醃漬製得原汁，再由中、大盤商論斤收購，第二段則由食品公司自中、大盤商購得原汁後，依自有配方調製、殺菌包裝製成成品後出售。侯等⁽⁸⁾指出，楊桃的有機酸以蘋果酸、草酸及琥珀酸為主，而可滴定酸度及胺基態氮含量約為 0.22g% 及 10mg%⁽¹¹⁾。王⁽³⁾之研究顯示，楊桃汁的有機酸則以草酸為主，pH 值在醃漬過程中，不隨時間增長而變化，粗蛋白含量亦同。而胺基酸含量則隨醃漬時間增長而增加。由游等⁽¹⁰⁾研究顯示，楊桃汁中糖類組成，經殺菌及貯藏，部分蔗糖已轉化成果糖及葡萄糖，酸含量愈高者較有利於果糖及葡萄糖轉化。方⁽¹⁾之研究顯示，以 5% 食鹽醃漬酸味種楊桃，可提高果汁香氣風味，並縮短發酵時間至二個月。惟一般農家之醃漬環境較差，若以低於 7% 食鹽醃漬則腐敗風險較高。本試驗以第一段加工製作為主，以傳統方法醃漬製作楊桃汁，探討每階段的成分變化及縮短醃漬時間的可能性，以提供加工業者生產更高品質產品之參考。

材料與方法

一、試驗材料

以採自彰化縣花壇鄉的本地酸味種楊桃 (*Averrhoa carambola* L.) 為試驗材料。

1. 臺灣省農業試驗所 研究報告第 1785 號。

2. 本所鳳山熱帶園藝試驗分所助理、副研究員兼系主任及助理研究員。臺灣省 高雄縣 鳳山市。

二、試驗方法

(一)楊桃汁製作方法：

酸味種楊桃經洗滌、瀝乾後稱重，將整顆楊桃平鋪在圓桶內，灑上一層鹽，鹽的總重為楊桃總重的 8%，如此一層楊桃一層鹽，最後覆蓋上蓋網，並壓上重物，以便汁液滲出時，不致使楊桃浮出液面，避免感染雜菌。總計醃漬三個月，醃漬期間每二星期取樣一次（共六次），每個處理重複三次，進行成分分析^(3,13)。

(二)分析項目：

供試驗分析之楊桃汁，除了新鮮楊桃汁是從新鮮楊桃壓榨而得，其後之楊桃汁皆取自醃漬後自然滲出汁液。

1. pH 值：自然滲出之楊桃原汁，經離心後取澄清液以 Jenco Model 6007 之 pH meter 測定。
2. 酸度測定：取 5g 樣品加 10 倍去離子水，加入酚酞指示劑以 0.1N 氫氧化鈉滴定至溶液呈粉紅色⁽⁴⁾，以 g% 草酸表示。
3. 抗壞血酸測定：以 Indophenol method 進行⁽⁷⁾，取 5ml 偏磷酸，加入 2g 樣品，以 2,6-Dichlorophenol indophenol-Na 溶液滴定呈淡粉紅色後計算之。
4. 有機酸分析：新鮮楊桃汁及楊桃滲出汁液，經離心以 0.45 μ m 濾過膜處理後，以 Varain 2,550 高效液相層析儀分析，分離管 Alltech ECONOSIL C18 10U, 250mm x 4.6mm, UV 偵測器：220nm，流動相：0.01M 磷酸二氫鉀加 1% 甲醇，流速 0.6ml/min. 溫度：室溫（26°C）。
5. 糖類分析：樣品處理同有機酸分析，分離管為 Varain NH2, 300mm x 4.0mm, PHILIPS RI 偵測器，流動相為：氰甲烷/水=75/25 (v/v)，流速：1.0ml/min.。
6. 粗蛋白質測定：以凱氏氮分析法分析⁽⁷⁾。
7. 胺基態氮測定：依中國國家標準 CNS 總號 1260 方法分析⁽⁴⁾。
8. 草酸含量測定：依 Boehringer Mannheim 公司之 biochemical analysis and food analysis 方法⁽¹⁴⁾。
9. 阿拉伯糖含量測定：以 Bial's reaction 方法進行分析，取樣本溶液 1ml，加入沸騰 Bial 試劑 4ml，若樣品含五碳糖溶液即成藍綠色⁽⁵⁾。
10. 風味品評：由品評人員（共 12 人）試飲後紀錄分析其器評結果。品評標準為 1 分：很差 2 分：差 3 分：尚可 4 分：好 5 分：很好。

結 果

一、酸類變化

本試驗以彰化縣花壇鄉所採之本地種酸味楊桃為原料，經洗滌、稱重、加 8% 食鹽醃漬三個月，每二週取滲出液進行成分分析。試驗結果顯示，醃漬楊桃的 pH 值在醃漬期間的變化不大，如圖 1 所示，鮮果汁的 pH 值為 1.9，至第十二週為 pH 2.0。圖 2 為酸度在醃漬期間的變化，醃漬初期酸度會很快由 0.81g% 降至 0.45g%，而後則變化不明顯，此情況與 pH 值變化不相同。新鮮酸味種楊桃的有機酸主要為草酸（0.82 g%），少量蘋果酸（0.03g%），檸檬酸（0.06g%）及琥珀酸（0.05g%），以草酸含量佔 84.9% 最多，圖 3 為高效液相層析儀分析圖。經醃漬後的楊桃汁有機酸含量變化頗為複雜，除草酸及蘋果酸分別降至 0.30g% 及 0.01g% 外，在草酸之前並多出一支面積頗大的波峰，如圖 4 所示，二週後隨著時間延長含量變化不大。為確認草酸變化，本試驗並用“boehringer mannheim”公司的 biochemical analysis food analysis 之 oxalic acid 試劑測試，結果如表 1，顯示草酸含

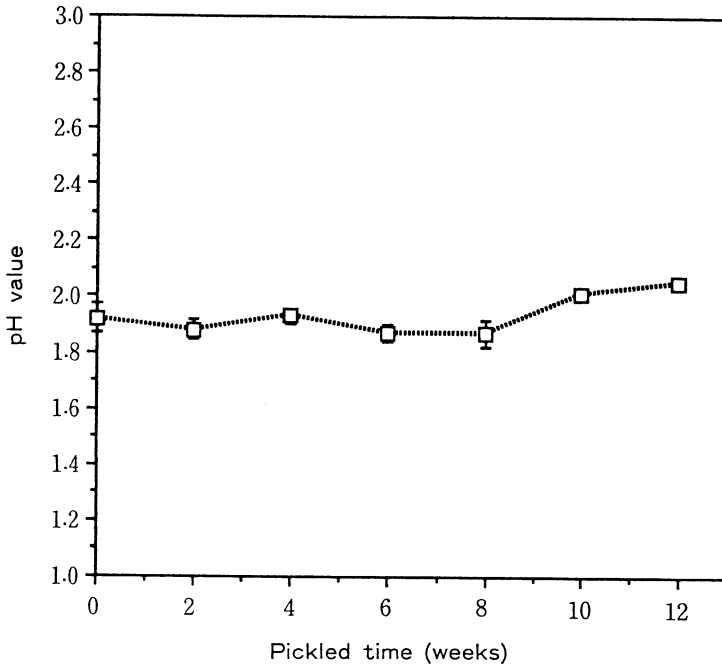


圖1. 楊桃醃漬過程中 pH 值之變化

Fig. 1. Changes of pH value of carambola juice during the pickled process.

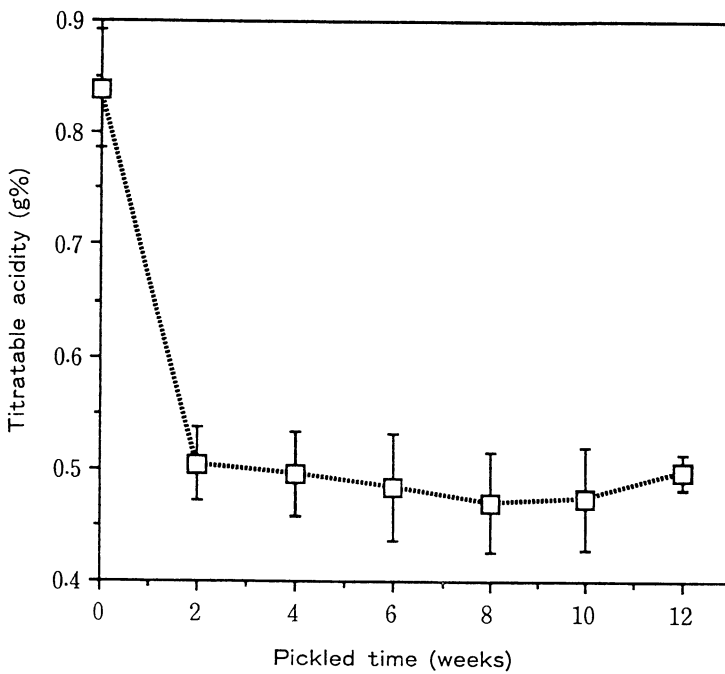
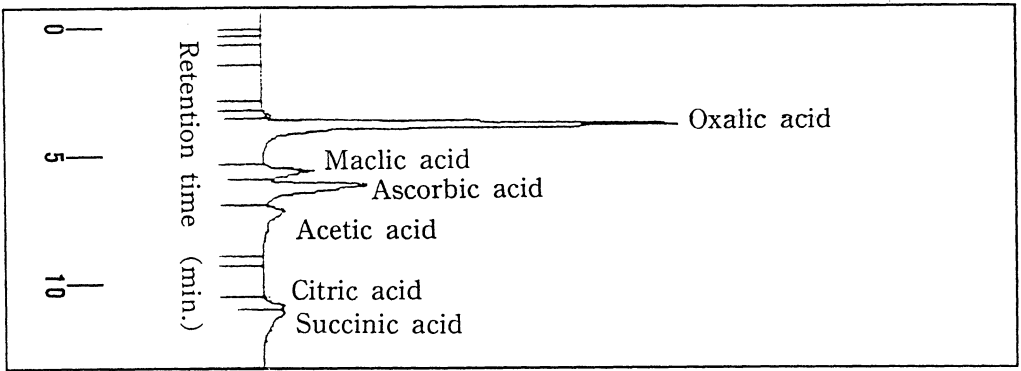
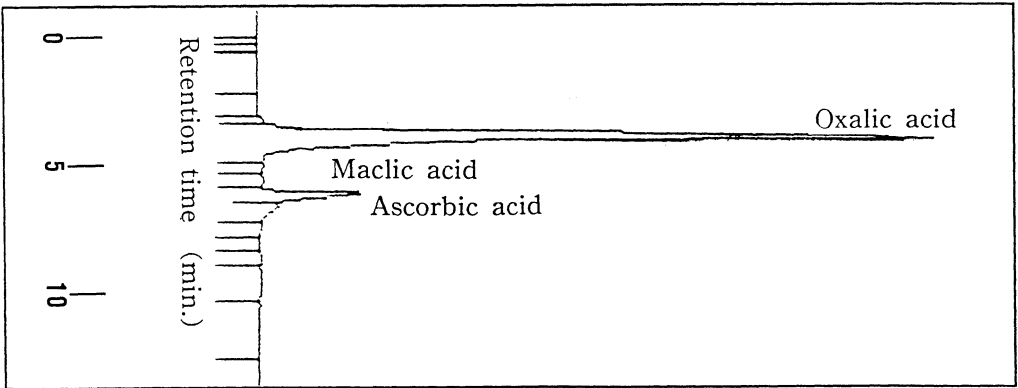


圖2. 楊桃醃漬過程中酸度之變化

Fig. 2. Changes of titratable acidity of carambola juice during the pickled process.



標準酸類 (Standard of sugar)



新鮮楊桃汁 (Fresh carambola juice)

圖3. 標準及新鮮楊桃汁有機酸之高效液相層析圖

Fig. 3. HPLC profile for organic acids of standard and fresh carambola juice.

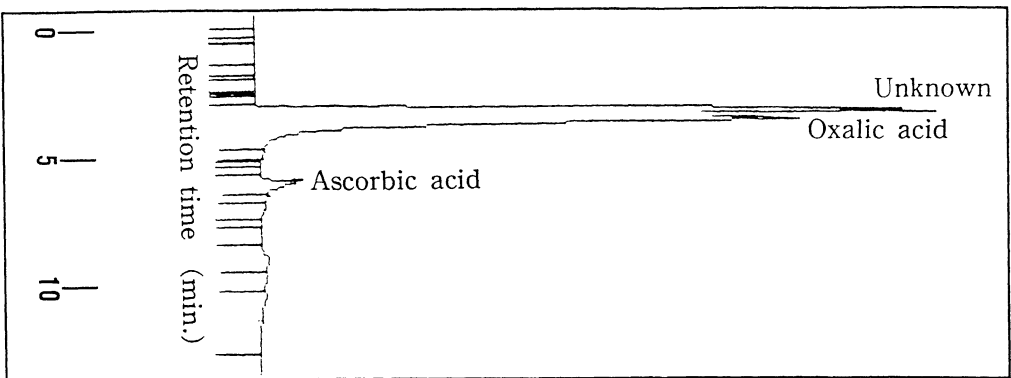


圖4. 醃漬二週後滲出液有機酸之高效液相層析圖

Fig. 4. HPLC profile for organic acids of exudate produced after 2 weeks pickling.

表1. 以高效液相層析儀及 UV-Method分析草酸在醃漬期間的含量變化
Table 1. Changes of Oxalic acid content analyzed by HPLC and uv-method during the pickled process.

Method of analyzed	Time of Pickling (weeks)						
	0	2	4	6	8	10	12
HPLC (%)	0.79	0.29	0.31	0.30	0.31	0.31	0.31
UV-mdthod(%)	0.83	0.31	0.30	0.31	0.32	0.32	0.32

量為下降。醋酸為鮮果汁中不存在的酸類，經醃漬二週後約有0.03g%產生，隨醃漬時間延長其含量增加至0.08g%，雖然醋酸未如預期呈現明顯上升趨勢，但仍顯示醃漬過程中存在著產醋酸的菌種，（在醃漬期間未測出乳酸之產生）。檸檬酸在醃漬過程中呈上下變動的不穩定狀態，含量範圍為0.06 g%至008g%，琥珀酸經醃漬後已很難測出，如圖 5 所示，但總酸變化則大致與可滴定酸度變化一致。抗壞血酸在醃漬初期有很明顯減少的趨勢，由13.3mg%降至3.0mg%，隨後逐漸回升至8.0mg%左右（圖 6）。

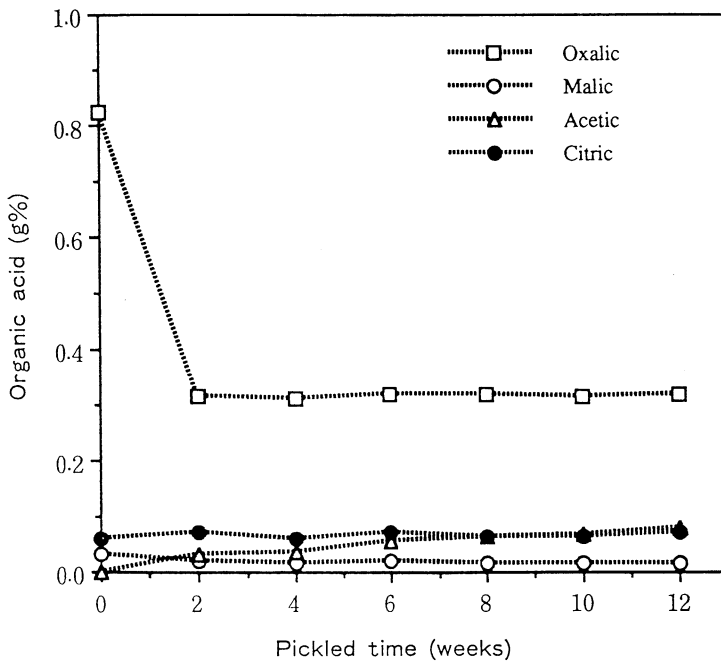


圖5. 楊桃醃漬過程中有機酸含量變化

Fig. 5. Changes of organic acid of carambola juice during the pickled process.

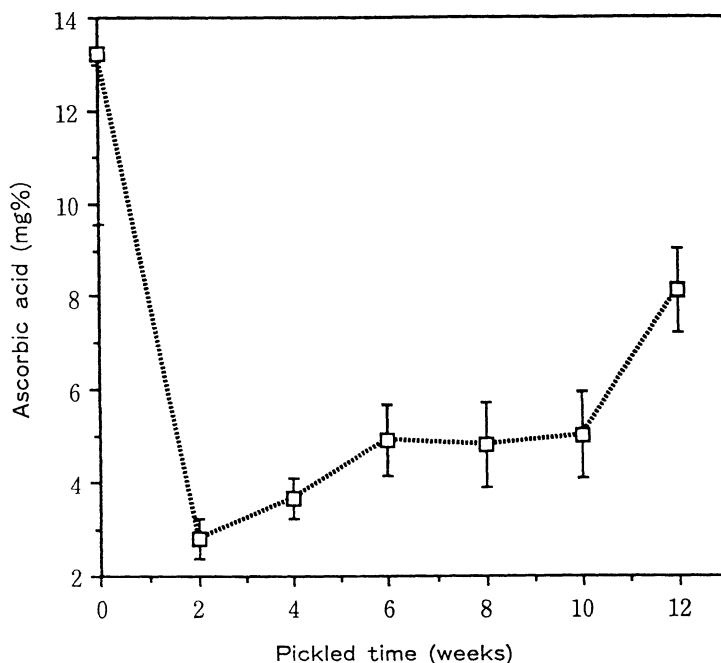
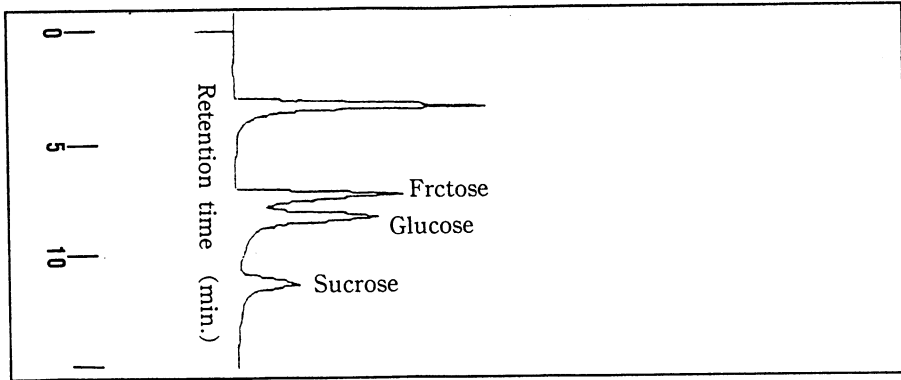


圖6. 楊桃醃漬過程中抗壞血酸含量之變化

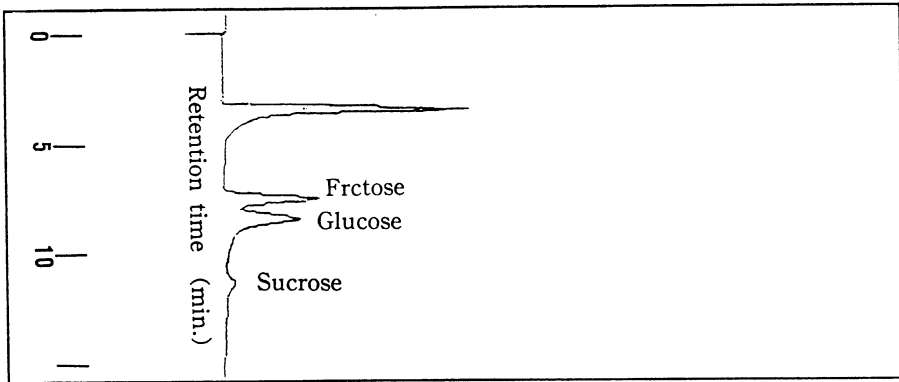
Fig. 6. Changes of ascorbic acid of carambola juice during the pickled process.

二、糖類及其他成分變化

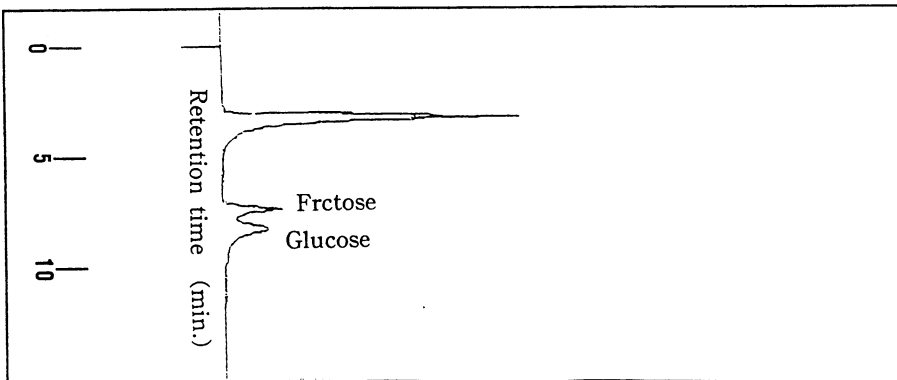
酸味種楊桃的糖類以果糖（含量約1.95g%）及葡萄糖（1.25g%）為主，蔗糖含量較少（0.21g%），在醃漬的前二週，滲出液中的糖類含量會有較明顯的減少，含量分別為0.83g%（減少57.7%）及0.3g%（62.9%），蔗糖含量則無法測出，以高效液相層析儀分離結果如圖7，隨著醃漬期間延長糖類含量亦緩緩下降，圖8為其含量變化情形，酸味種楊桃的粗蛋白質（crude protein）含量約0.26g%，醃漬期間含量變化不明顯（圖9）。胺基態氮（amino nitrogen）含量在鮮果汁時為18.3mg%，經醃漬後則漸漸下降為8.8mg% 如圖10所示。



標準糖類 (Standard of acids)



新鮮楊桃汁 (Fresh carambola juice)



滲出液 (Exudate produced)

圖7. 標準、新鮮楊桃汁及滲出液糖類之高效液相層析圖
Fig. 7. HPLC profile for sugars of standard, fresh carambola juice and exudate produced after 2 weeks pickling.

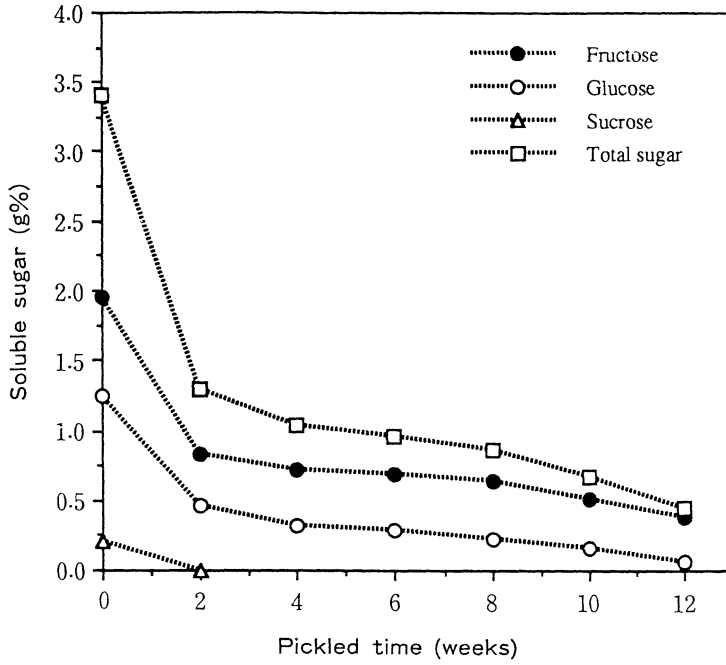


圖8. 楊桃醃漬過程中可溶性糖含量變化

Fig. 8. Changes of soluble sugar of carambola juice during the pickled process.

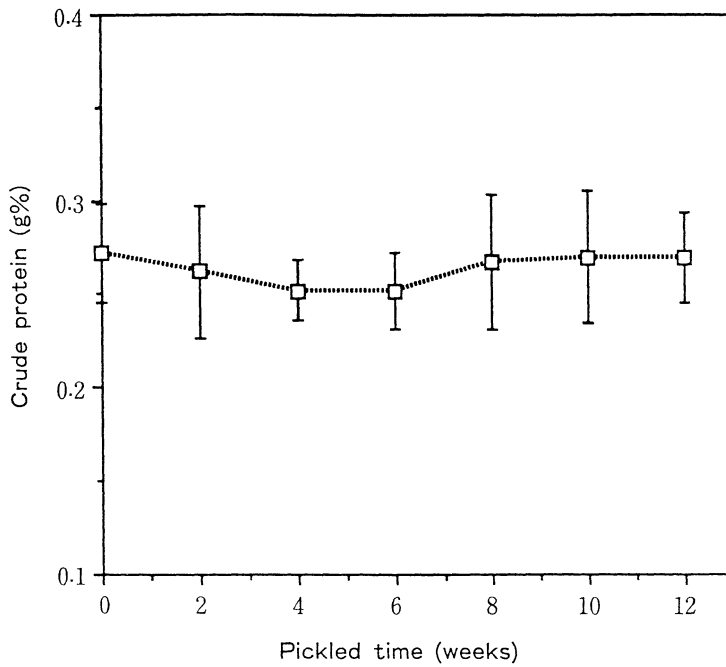


圖9. 楊桃醃漬過程中粗白質含量變化

Fig. 9. Changes of curde protein of carambola juice during pickled process.

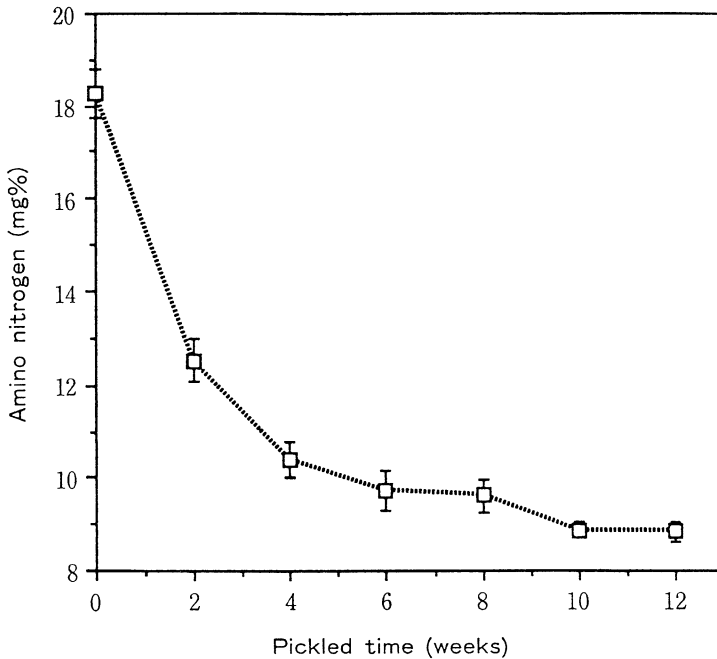


圖10. 楊桃醃漬過程中胺基態氮含量變化

Fig. 10. Changes of amino nitrogen of carambola juice during pickled process.

三、官能品評

品評樣品分為三組，第一組：四至六週原汁總糖量0.73%、酸度0.4%、鹽量4.5%，第二組：七至八週原汁總糖量0.28%、酸度0.35%、鹽量5.1%，第三組：十至十二週原汁總糖量0.16%、酸度0.31%、鹽量5.9%，供品評之楊桃汁為楊桃原汁以一比四比例加糖液（12°Brix）製成稀釋果汁，第一組品評為3.7分，楊桃香味濃郁、有鹹味，第二組為3.0分風味尚可、鹹味太重，第三組品評為2.5分風味略差、鹹味太重。

討 論

一般醃漬楊桃汁的調製方法為原汁加糖液稀釋（1：4）而成，主要風味除了醃漬所產生的自然香氣外，加糖調製後酸酸甜甜略帶鹹味的口味亦是醃漬楊桃汁的重要特點，這與楊桃原料加0.5—1.0%鹽，鹽醃1—2天，再加水打汁加糖、酸等副原料而成的稀釋楊桃汁⁽¹⁰⁾風味不同，尤其以甜味種楊桃製成的楊桃汁，由於酸度較低（0.22g%），若製成20%稀釋果汁勢必依賴人工酸味料之添加，提高酸度⁽⁹⁾，酸味種楊桃在醃漬期酸度雖有減少，仍保持在0.45g%左右，由於pH值仍然頗低（pH 2.0），故一些會導致食品腐敗的微生物很難生長，因此經三個月醃漬仍不致腐敗，且經加糖液稀釋後糖酸比例仍佳。酸味種楊桃不適宜鮮食的原因除了酸度太高不合口外，草酸含量太高（約0.82g%）、澀味太重亦是重要因素。本試驗所測之有機酸種類以草酸為主，與王氏⁽³⁾、游氏⁽¹⁰⁾之分析相近，而侯氏等⁽⁸⁾及Campbell⁽¹⁵⁾之研究，楊桃有機酸以蘋果酸含量最多，草酸次之，琥珀酸最少略有不同，此可能是品種不同所致。本試驗結果中顯示，醃漬後楊桃草酸含量會降至0.30g%左右與鮮食甜味種相近⁽⁷⁾，此結果與黃氏等⁽⁸⁾之報告，在發酵香蕉飲料試驗中，草酸等有機酸含量會減少的情形

相似。依王氏⁽³⁾之報告，以「傳統方法醃漬」後草酸含量增加，而「改良式（接菌產膜酵母）楊桃汁」之有機酸變化中草酸含量減少，推測是醃漬環境不同，生長微生物種類不同所致，可能是本試驗醃漬過程中則亦是以「產膜酵母」較多，詳細情形有待進一步鑑定。酸味種楊桃汁在醃漬過程中 pH 值一直保持穩定，而有機酸及酸度會上下變動的情況不同，應為滲出液中存在著具緩衝力的物質，本試驗以 HPLC 分析醃漬後的楊桃滲出液，在草酸之前會多出一段面積頗大的波峰，此波峰可能為鹽（已證實非葡萄糖酸⁽³⁾），另將各有機酸依分析比例單獨或混合泡製時發現，標準草酸 0.8g% 時 pH 1.6，含量 0.4g% 時 pH 1.8。其他酸類含量均較少，pH 在 2.8 至 3.3 左右，草酸含量高時混合泡製對 pH 影響不明顯，唯草酸含量少時則反使 pH 略升。抗壞血酸在醃漬初期含量明顯降低，可能是受氧化而分解形成糠醛⁽¹⁷⁾所致，而隨後的醃漬過程中，抗壞血酸含量逐漸增加，可能是菌類（如 *Acetobacter ranscens*、*Cluconobacter roseus* 等）等作用而合成⁽⁶⁾，詳細情形有待繼續探討。醃漬過程中糖含量逐漸減少，初期可能是被利用於自身代謝菌體繁殖，後期則可能是被利用於合成其他酸類⁽¹⁶⁾。另依王氏⁽³⁾之報告，以傳統方式醃漬楊桃汁會產生 7—8g% 阿拉伯糖，但改良式楊桃汁則無阿拉伯糖產生，在本試驗以 HPLC 及 Bial' s reaction (orcinol test) 及經修改之 Summer 變化⁽⁵⁾等呈色法均無法測得阿拉伯糖，推測亦是因生長菌種不同所致。在本試驗的各項成分除粗蛋白質外，均以第二週的變化最大，而後的變化則很有限，這顯示醃漬初期微生物處於「對數期」，生菌數大量增加，能量消耗較多，而後的「定常期」則能量消耗較少。在三個月的醃漬期間，以第四至第六週的楊桃汁香氣較佳，除鹹味重外，各成分變化也大都穩定，此顯示該發酵已近完成階段，唯滲出量較少（約總收重 75%），影響實際收益，如何改變原料處理或以加入果膠方式，增加滲出量，及有效改善醃漬環境，期能減少食鹽用量則有待繼續研究。

在我國加入關貿總協（GATT）之後，國外各種東汁相繼進口，很可能會減弱省產果汁的競爭力，而醃漬楊桃汁是屬於本土性飲料，佔有地區性優勢且楊桃汁長久以來亦一直是消費者所喜愛的傳統飲品之一。但傳統醃漬法因菌種自然消長繁殖，品質、風味不穩定，亦無法一貫作業。以篩選菌種⁽¹⁾直接加入的發酵方法可否為業者接受，如何培育低草酸、低酚類、又含高糖度及高酸度的品種，以增進果汁風味等問題則有待研究人員及育種專家繼續努力。

引用文獻

1. 方祖達。1993。生物技術在果汁加工上的一些應用。生命科學簡訊。7(5)：9-13。
2. 王武彰。1991。楊桃臺灣農一號之育成。中華農業研究。40(4)：396-406。
3. 王孟雲。1985。醃漬楊桃加工過程中之化學變化。國立臺灣大學食品科技研究所碩士論文。
4. 水果及蔬菜汁飲料檢法。1989。經濟部中央標準局印行總號 8626, 12630。臺北。
5. 李秀、賴滋漢。1976。食品分析與檢驗。212-214頁。精華出版社。臺中。
6. 林耕年。1979。食品微生物學。98—99頁。復文書局。臺南。
7. 食品工業發展研究所。1990。食品分析方法手冊。I-3-1至 I-3-3頁，II-3-1至 II-3-4頁。食品工業發展研究所編印。新竹。
8. 侯宗榮、張永欣、林森、蕭穎深。1977。由不同品種及成熟果實製成之果汁中不揮發性有機酸組成之研究，楊桃汁、木瓜汁及百香果汁。食品科學 4(2)：11-24。
9. 侯宗榮、蔣見美、陳漢欽、陳桂英、陳捷槐、黃德美。1978。品種及成熟度對果汁成分影響之研究—楊桃汁、木瓜汁及百香果汁。中國農業化學會誌 16(1-2)：14-23。
10. 游若蕻、王武彰。1987。楊桃之品質成分與加工利用之研究。中華農業研究 36(2)：196-206。
11. 黃國榮、周正俊。1986。發酵香蕉飲料之研究—2. 發酵香蕉基質之安定性、成分變化以及發酵飲料之製備。中國農業化學會誌 24(1)：31-36。
12. 臺灣楊桃產業調查。1993。臺灣省政府農林廳編印。臺中。

13. 蔬果脫水及醃漬。1988。食品盡發展研究所編印。新竹。
14. Boehringer Mannheim GmbH 1989. Oxalic acid pp.104-106. in : Methods of biochemical analysis and food analysis. Boehringer Mannheim GmbH, W.-Germany.
15. Campbell, C. A., Huber, D. J. and Koch, K. E. 1989. Postharvest changes in sugar, acid, and color of carambola fruit at various temperatures. HortScience 24(3) : 472-475.
16. Frazier, W. C. and Westhoff, D. C. 1978. Vitamins and trace elements in function of enzymes. pp.249-276. in : Food microbiology McGraw-Hill Inc, U. S. A..
17. Kuruta, K. and Sakurai, Y. 1967. Degradation of L-ascorbic acid and mechanism of nonenzymatic browning reaction. Agric. Biol. Chem. 31(2) : 170-176.

Studies on the Changes of Organic Acid and Sugar Content of Carambola during Pickled Process¹

Sue-Hui Yang, Hui-Liang Wang and Wu-Chang Wang²

Summary

Tart carambola fruits were pickled with 8% salt by a traditional method for three months. The exudate were taken and analyzed in every two weeks during the pickled process. The results showed that the pH value changed insignificantly during the pickled process. Titratable acidities decreased from 0.81g% to 0.48g% in the beginning two weeks, and did not change a lot in the following pickled days. Oxalic and malic acid contents also decreased from 0.82g% and 0.03g% to 0.30g% and 0.02g%, respectively in the beginning 2 weeks, but didn't change a lot in following pickled days. Ascorbic acid content decreased significantly from 13.3mg% 3.0mg% in the beginning 2 weeks and then gradually increased up to 8.0mg%. Acetic acid appeared after pickling for 2 weeks, and increased from 0.03g% to 0.08g% during pickling. Citric acid showed unstable content from 0.06% to 0.08%. Fructose and glucose contents sharply reduced 57.7% and 62.9%, respectively, after the first two weeks and then became palliatively. The crude protein content sustained about 0.3% showed not much change during the pickled process, however amino nitrogen content decreased from 18.3mg% to 8.8mg%.

Key words : Tart carambola variety, Birne pickling, Components.

1. Contribution No. 1785 from Taiwan Agricultural Research Institute.

2. Respectively, Assistant, Associate Researcher and Assistant Researcher of Fengshan Tropical Horticultural Experiment Station, TARI, Fengshan, Kaohsiung, Taiwan, ROC.