

107 年專門職業及技術人員高等考試第二次食品技師考試

類 科：食品技師

科 目：食品化學

一、請說明影響脂質氧化和非酵素性褐變反應的水活性範圍及其理由。(20 分)

【擬答】100%來自於北志聖阮籍食品化學 A01, page 20-21

在密閉容器中，食品係的平衡水蒸氣壓 (P)與同溫度下純水之飽和水蒸氣壓 (Po)的比值，稱為該食品的水活性(Aw)。水活性範圍影響脂質氧化和非酵素性褐變反應：

(一)脂質自氧化(Lipid auto-oxidation)

脂質的脂肪酸-COOH 基團自動氧化為過氧化物-COOOH 稱為脂質自氧化(lipid auto-oxidation)，通常是自由基、高溫、高熱、水活性 Aw 0.7-0.8 或 Aw <0.3 所引起。

1. 當水活性達 0.7~0.8 時氧化速率最快。
2. 當水活性降低至 0.3 時，油脂之氧化安定性最佳，此等水分含量恰與許多食品的「BET 單分子層吸附水含量」相當。
3. 在水活性低於 0.3 以下時，油脂氧化速率反而隨水活性降低而提高。
4. 如能保持水分含量在單分子層吸附水含量（水活性等於 0.2~0.3），各項食品儲存時的變質劣化反應速率均被抑制至最低。
5. 在水活性 0.2~0.3 時，食品的含水量稱為「臨界水分含量」(critical moisture content)

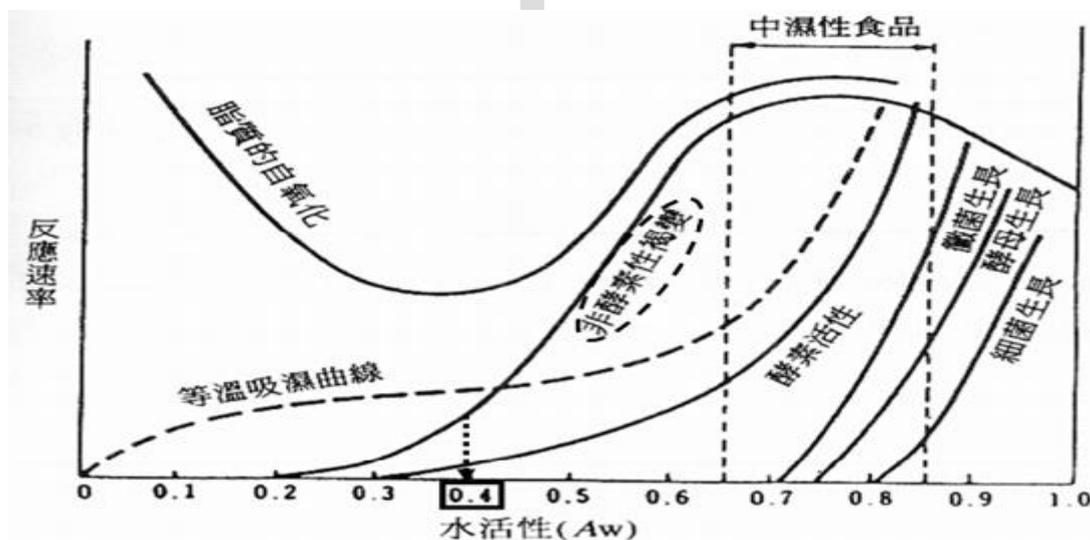
(二)非酵素性褐變反應 (Nonenzymatic browning reaction)

褐變使得食品顏色加深，使品質與風味劣變，無法儲存。非酵素性褐變反應不是因為酵素所引起，而是因(1)梅納反應 (2)焦糖化反應 與(3)抗壞血酸氧化所造成的。

當水活性在 0.2 以下時，褐變反應並不明顯；隨著水活性逐漸升高，褐變反應的速率加快，直到水活性約為 0.65~0.85 時，反應速率達到最大值。

1. 梅納反應(Maillard reaction)：還原糖-CHO 與蛋白質胺基酸 -NH₂ 反應，是非酵素性褐變最主要的原因。當水活性約在 0.7 時，反應速率最快。
2. 高溫下焦糖化反應(caramelization reaction)，水活性約為 0.65~0.85 時，反應速率達到最大值。
3. 抗壞血酸(ascorbic acid)氧化，水活性約為 0.65~0.85 時，反應速率達到最大值。

如下圖所示，降低水活性，脫水加工，Aw <0.4，可以抑制非酵素性褐變反應。



食品劣化與水活性的關係

公職王歷屆試題 (107 專技高考)

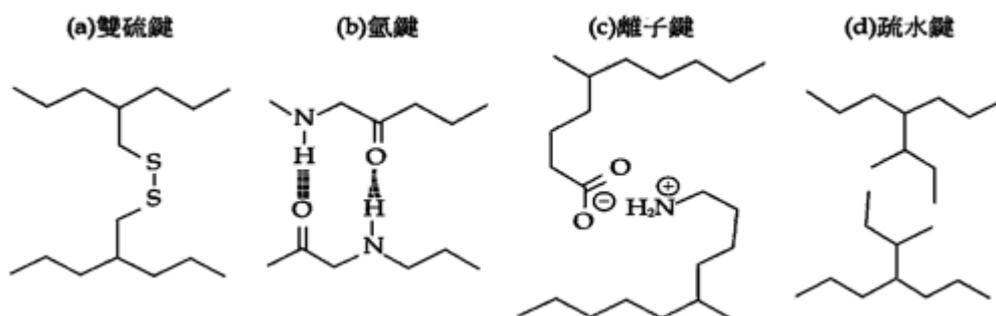
二、蛋白質分子立體結構所呈現的安定性主要是由何種鍵結作用而達成？(20 分)

【擬答】100%來自於北志聖阮籍食品化學 A01, page 172

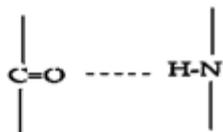
蛋白質分子立體結構主要是指三級結構與四級結構，三級結構是指胺基酸序列上，相隔較遠之胺基酸在空間中的排列與摺疊情形，也就是蛋白質三度空間的排列。是由含有二種或二種以上的二級結構區域組合而成，其特定區域具特殊的結構與功能稱為 domain。三級結構的鍵結包括：氫鍵、離子鍵、雙硫鍵、極性鍵結及非極性鍵結等。其中，疏水鍵對水溶性蛋白質三級構造之穩定性貢獻最大。蛋白質功能最主要是靠三級結構。

四級結構是指二個或二個以上三級結構所組成，每一個三級結構稱為次單元(subunit)。由二條以上胜肽鏈折疊而成的多元體構造，通常是雙偶體、三偶體或四偶體。

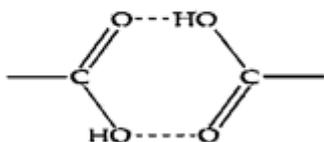
蛋白質立體結構的穩定力量包括：立體結構扭力(steric strains)、凡得瓦力(van der Waals interactions)、共價鍵、氫鍵、疏水鍵、離子作用力、靜電作用力等。



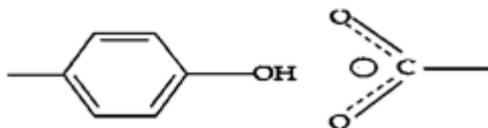
1. 共價鍵：胜肽鍵、雙硫鍵與各種聚合見如 lysinoleucine bond，雙硫鍵越多越穩定，因為要打斷共價鍵，所需熱量大。
2. 立體結構扭力：也就是立體阻礙力，胜肽鍵不能轉動形成穩定的 C=O & NH 反式結構，以及脯胺酸立體阻礙力而穩定。
3. 凡得瓦力：帶有偶極距(dipole)的原子或分子互相接近時相互作用力。
4. 氫鍵：氫鍵發生在已經以共價鍵與其它原子鍵合的氫原子與另一個原子之間(X-H...Y)，通常發生氫鍵作用的氫原子兩邊的原子(X、Y)都是電負性較強的原子。
5. 疏水鍵：在水溶液中，疏水性基團間相互聚在一起。是蛋白質 folding 最主要力量，其穩定度遠大於氫鍵與離子鍵
6. 親水性作用力：親水性基團相互作用穩定蛋白質結構。
7. 離子性作用力：(+)電性與 (-)電性基團相互吸引結合。
8. 靜電力：極性帶電胺基酸間靜電作用力穩定蛋白質結構。



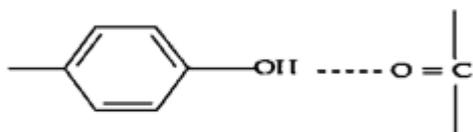
胜肽鍵之間的氫鍵



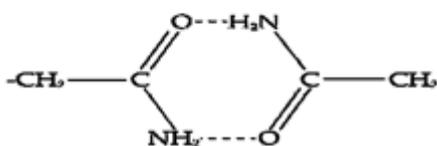
未解離羧基間的氫鍵



羧基與羥基間的氫鍵



羧基與羥基間的氫鍵



醯胺基團間的氫鍵

三、油脂氧化為一種自由基連鎖增殖反應，請以反應式說明；氧化反應初期若添加維生素 E 和檸檬酸，其抗氧化及協力作用機制各為何？(20 分)

【擬答】100%來自於北志聖阮籍食品化學 A01, page 124-129

油脂氧化包括了自氧化、加熱氧化、光敏氧化、酵素氧化及金屬催化氧化等。自氧化作用(auto-oxidation)時，油脂氧化生成自由基，與空氣中的氧結合後生成過氧化物，因反應反覆進行，故稱為自氧化。

自氧化所產生過氧化物分解後，生成醛類、酮類、及酸類，是造成油脂異臭的主因。

(一)油脂自氧化作用的反應機制：

油脂自氧化反應是一種自由基連鎖反應，整個反應可分為起始期(initiation stage)、連鎖生長期(propagation stage)與終止期(termination stage)三個階段。

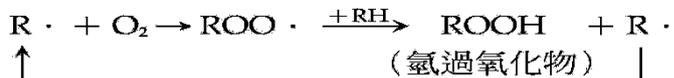
1. 起始期(initiation stage)：

形成自由基(R·、H·、OH·或RO·)階段的步驟通常較慢，為反應決定步驟，受到輻射照射、高溫、氧氣、金屬催化劑等因子的催化，將不飽和脂肪酸內移去一個氫原子，產生自由基。



2. 連鎖延長生長期(propagation stage)：

此階段有更多的自由基形成，如：過氧化基(ROO·)及新自由基(R·)。亦可產生氫過氧化物(hydroperoxide, ROOH)，加速自氧化反應的速率



3. 終止期(termination stage)

公職王歷屆試題 (107 專技高考)

二個自由基相互作用，產生非自由基的產物而使反應終止。

其中一個自由基將一個氫原子轉移到另一個自由基上，形成一烷類及另一烯類，稱為不均等化反應或不對稱縮合。係二個自由基反應形成不穩定產物後，再經裂解重組。

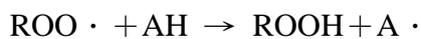
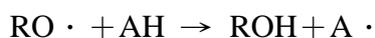
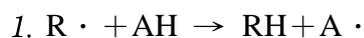


以油酸為例，能夠產生四種同分異構氫過氧化物(hydroperoxides)。

(二)氧化反應初期若添加天然維生素 E 或檸檬酸，會中止脂質氧化的連鎖延長生長期，而添加天然維生素 E 與檸檬酸，會比同量但分開使用抗氧化劑的效果好，此種特性稱為加乘作用(synergism)。

抗氧化劑抑制氧的參與反應，防止脂質自氧化。

一般抗氧化劑(AH)為氫原子供應者或自由基接受者，進行反應機制如下：



四、切洋蔥時，經常會掉眼淚、吃完大蒜後嘴巴會出現大蒜味，請說明相關刺激氣味成分的形成機制。(20分)

【擬答】100%來自於北志聖阮籍食品化學 A02, page 23-25

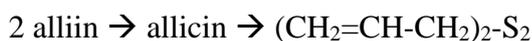
食品中香味或刺激性化合物的生成途徑有：酵素的直接作用、酵素的間接作用與非酵素反應。

百合科蔬菜中的蔥屬如洋蔥、大蒜、韭菜等，具有刺鼻氣味，主要特徵香味化合物為含硫化合物(硫醇、硫醚、雙硫化合物、三硫化合物、噻吩等)。當這些蔬菜組織受到破壞時，酵素釋出，將揮發物前驅物作用，而產生特徵氣味。

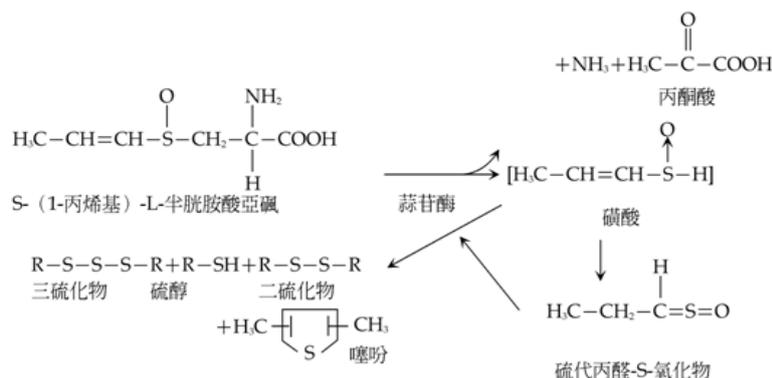
大蒜味道是因為它被切片或搗碎所產生，外力的破壞作用使得內含酵素與某種化合物形成蒜素(allicin)，是一種活躍的含硫分子，並為產生大蒜典型氣味之原因。

洋蔥所含前驅物 S-(1-丙烯基)-L-半胱氨酸亞砷經酵素蒜甘酶(allinase)催化，所產生中間物再經進一步反應，產生催淚物質硫代丙醛-S-氧化物 (thiopropenyl- S-oxide)，大蒜與洋蔥的氣味物質形成的機制相同。

洋蔥氣味物質形成的反應如下：洋蔥氣味物質形成的路徑



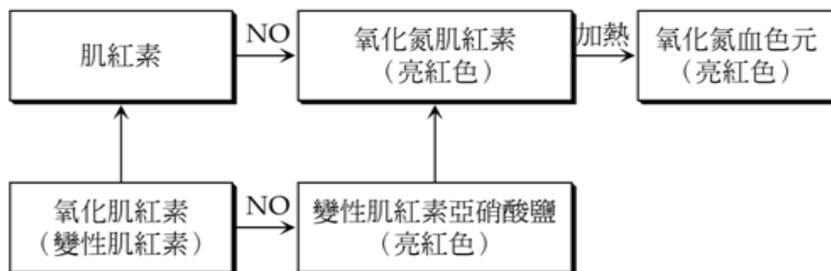
蒜素原 蒜素 二硫化二丙烯基



五、我國法定食品保色劑有那四種、其保色機制如何顯現、添加與不添加時其對食品安全性的影響各為何？(20分)

【擬答】100%來自於北志聖阮籍食品化學 A02, p. 114, p. 195

- (一)保色劑本身不具顏色，但可與食品中的色素結合，固定其色澤或產生色素物質，也稱發色劑或呈色劑。
- (二)保色劑主要是以硝酸鹽 (nitrate 如硝酸鈉、硝酸鉀)及亞硝酸鹽(nitrite, 如亞硝酸鈉、亞硝酸鉀)為主。保色劑主要用於肉製品。
- (三)法定食品保色劑有四種：硝酸鉀、亞硝酸鉀、硝酸鈉、亞硝酸鈉。NO₂ 許可殘留量 70 ppm 以下。
- (四)鮮肉加工及儲存的過程中，氧化肌紅素大量增加，肉色漸暗，加入硝酸鹽或亞硝酸鹽，肉中的色素將轉換成鮮紅色的氧化氮肌紅素、變性肌紅素亞硝酸鹽及氧化氮血色元，使肉色鮮豔。



原料肉的紅色，肌紅蛋白佔 70%~90%，血紅蛋白佔 10%~30%。新鮮肉中還原型的肌紅蛋白稍呈暗的紫紅色，很不穩定易被氧化。肌紅蛋白 → 氧合肌紅蛋白(MbO₂) → 高鐵肌紅蛋白，色澤變褐。若仍繼續氧化，呈綠色或黃色。高鐵肌紅蛋白，在還原劑的作用下，也可被還原為還原型肌紅蛋白。高鐵肌紅蛋白，在還原劑的作用下，也可被還原為還原型肌紅蛋白。

為使肉製品呈鮮艷的紅色，添加硝酸鹽與亞硝酸鹽。硝酸鹽在細菌(亞硝酸菌)的作用下還原成亞硝酸鹽。亞硝酸鹽在酸性條件下生成亞硝酸。一般宰後成熟的肉因含乳酸，pH 值在 5.6~5.8 的範圍，所以不需外加酸即可生成亞硝酸。

保色劑又稱發色劑。在食品的加工過程中，為了改善或保護食品的色澤，除了使用色素直接對食品進行著色外，有時還需要添加適量的發色劑，使製品呈現良好的色澤。

(五)發色劑的發色原理和其他作用：

發色作用，為使肉製品呈鮮艷的紅色，在加工過程中多添加硝酸鹽(鈉或鉀)或亞硝酸鹽。硝酸鹽在細菌硝酸鹽還原酶的作用下，還原成亞硝酸鹽。亞硝酸鹽在酸性條件下會生成亞硝酸。在常溫下，也可分解產生亞硝基，此時生成的亞硝基會很快的與肌紅蛋白反應生成，穩定的、鮮艷的、亮紅色的亞硝化肌紅蛋白。故使肉可保持穩定的鮮艷。

食品添加物使用範圍及用量標準-第5類-保色劑			
編號	品名	使用食品範圍及限量	使用限制
001	亞硝酸鉀 Potassium Nitrite	1.本品可使用於肉製品及魚肉製品；用量以NO ₂ 殘留量計為0.07g/kg以下。 2.本品可使用於鮭魚卵製品及鱈魚卵製品；用量以NO ₂ 殘留量計為0.0050 g/kg以下。	生鮮肉類、生鮮魚肉類及生鮮魚卵不得使用。
002	亞硝酸鈉 Sodium Nitrite	1.本品可使用於肉製品及魚肉製品；用量以NO ₂ 殘留量計為0.07g/kg以下。 2.本品可使用於鮭魚卵製品及鱈魚卵製品；用量以NO ₂ 殘留量計為0.0050 g/kg以下。	生鮮肉類、生鮮魚肉類及生鮮魚卵不得使用。
003	硝酸鉀 Potassium Nitrate	1.本品可使用於肉製品及魚肉製品；用量以NO ₂ 殘留量計為0.07g/kg以下。 2.本品可使用於鮭魚卵製品及鱈魚卵製品；用量以NO ₂ 殘留量計為0.0050 g/kg以下。	生鮮肉類、生鮮魚肉類及生鮮魚卵不得使用。
004	硝酸鈉 Sodium Nitrate	1.本品可使用於肉製品及魚肉製品；用量以NO ₂ 殘留量計為0.07g/kg以下。 2.本品可使用於鮭魚卵製品及鱈魚卵製品；用量以NO ₂ 殘留量計為0.0050 g/kg以下。	生鮮肉類、生鮮魚肉類及生鮮魚卵不得使用。
備註： 本表為正面表列，非表列之食品品項，不得使用該食品添加物。			

六) 添加與不添加時其對食品安全性的影響：

1. 添加保色劑時：

- (1) 固定肉色。
- (2) 抑制細菌生長：亞硝酸鹽在肉製品中，對抑制微生物的增殖有一定的作用，可以抑制梭孢芽孢桿菌發芽。
- (3) 產生醃漬肉風味。
- (4) 具有抗氧化作用。
- (5) 亞硝酸鹽也是一種致癌物質，這是食安最嚴重問題。在烹調或其他條件下，肉品內的亞硝酸鹽可與胺基酸降解反應，生成有強致癌性的亞硝胺(nitrosamine)，亞硝胺是一種相當普遍及強烈毒性的致癌物質，廣泛的存在食物、煙、酒、及檳榔中，以香煙中的濃度特別高。在動物實驗中，亞硝胺有強烈肝毒性會引起肝炎、肝硬化、且會引起口腔癌、食道癌、鼻咽癌、氣管癌、肺癌、肝癌及胰臟癌等，而食物中的亞硝胺，最主要會引起腸胃道及肝臟的癌症，因此依據食品添加物使用範圍及限量暨規格標準，亞硝酸鹽可使用於肉製品及魚肉製品；用量以 NO₂ 殘留量計為 0.07g/kg (70 ppm) 以下。

2. 不添加保色劑時：

- (1) 肉色因氧化而不佳，沒有醃漬肉風味。
- (2) 肉類容易腐敗。
- (3) 無亞硝胺疑慮。