

107 年專門職業及技術人員高等考試第一次食品技師考試考試題

類 科：食品技師

科 目：食品化學

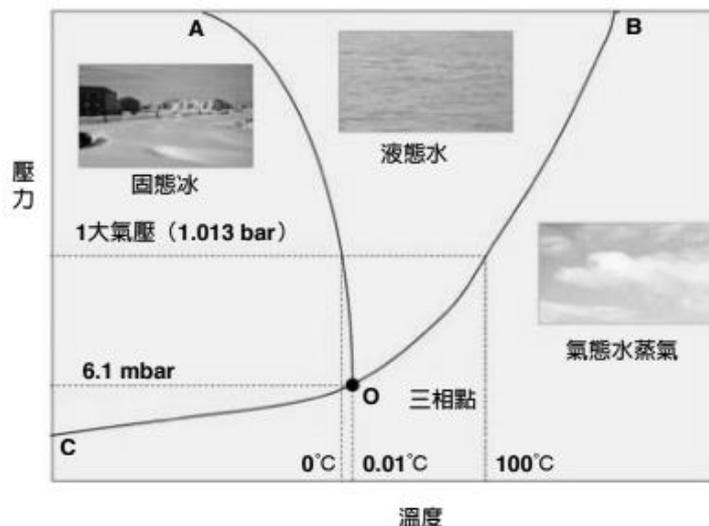
一、請繪出水之三相圖，並據以說明冷凍乾燥原理，及在冷凍乾燥處理過程食品中水之相變化。
(20 分)

【擬答】

1. 水之三相圖

三相點是指在熱力學裏，使一種物質三相（固相、液相、氣相）達到熱力學平衡共存時的一組溫度和壓強數值。比如，水的固-液-氣-三相點是 0.01°C (273.16K)及 611.73Pa （約等於標準大氣壓 101.325kPa 的千分之六）。

水的相圖可以分成固態冰、液態水和氣態水蒸氣 3 個區域。這些區域之間可以用三條曲線畫分，冰和水之間的融化曲線（OA）、水和水蒸氣之間的氣化曲線（OB），以及冰和水蒸氣之間的昇華曲線（OC）。O 點稱為三相點，對應的溫度及蒸氣壓分別是攝氏 0.01°C 及 6.1 mbar (4.58 mmHg , 611Pa)，在這個溫度和壓力下，冰、水和水蒸氣可以共存。



2. 冷凍乾燥原理

冷凍乾燥法(Freeze drying)又稱「昇華乾燥」，原理是將含水物料冷凍到冰點以下，使水變成冰，然後在較高的真空下將冰轉變為蒸汽而除去的乾燥方法。物料可先在冷凍裝置內冷凍，再進行乾燥。但也可直接在乾燥室內經迅速抽成真空而冷凍。

冷凍乾燥可以說是冰的昇華，無內部擴散滲透，先由食品表面冰昇華，漸次移到內部的冰昇華，直到乾燥為止。

其主要優點是：(1)乾燥後的物料保持原來的化學組成和物理性質（如多孔結構、膠體性質等）。(2)熱量消耗比其他乾燥方法少。

缺點是費用較高，不能廣泛採用。用於乾燥抗生素、蔬菜和水果等。

3. 冷凍乾燥處理過程食品中水之相變化

含水的生物樣品(液相)，經過冷凍固定(固相)，在低溫高真空的條件下使樣品中的水分由冰由冰直接昇華達到乾燥的目的，在乾燥的過程中不受表面張力的作用，樣品不變形。

真空冷凍乾燥技術是將濕物料或溶液在較低的溫度 ($-10^{\circ}\text{C} \sim -50^{\circ}\text{C}$) 下凍結成固態，然後在真空 ($1.3 \sim 13$ 帕) 下使其中的水分不經液態直接昇華成氣態，最終使物料脫水的乾燥技術。

二、請說明食品褐變的機制，其優缺點各為何？以及如何預防？(20 分)

【擬答】

(一)蛋白質之乳化特性

乳化是指將油和水混合在一起形成乳狀液的性能，在製成乳化物之前，若在其中一相加入乳化劑，可以改善乳化物的安定性。大豆蛋白質便能起到這種作用。大豆蛋白質的乳化作用，不但促進油—水型乳狀液的形成，而且一旦形成，它可以起到穩定乳狀液的作用。由於大豆蛋白質是表面活性劑，即能降低水和油的表面張力(乳化性)，又能降低水和空氣的表面張力(泡沫性)，易於形成乳狀液。乳化的油滴，被聚集在油滴表面的蛋白質所穩定，形成一種保護層，這個保護層，就可以防止油滴聚集和乳化狀態的破壞，促使乳化性能穩定。一般大豆分離蛋白乳化能力比濃縮蛋白大六倍。

(二)影響蛋白質乳化性質的因素：

- 1.pH 值：當蛋白質到達其等電點 (pI) 時，溶解度下降，降低形成乳化的能力，蛋白質也無法穩定油滴表面電荷。有些蛋白質在 pI 時乳化性最好，而有些蛋白質在 pI 乳化性最差。
- 2.加熱：加熱可以降低吸附在界面之蛋白質膜黏度與硬度，降低乳化力。
- 3.離子強度：加入鹽類，使蛋白質溶入，增加蛋白質乳化容積。0.5-1.0mol/L 的氯化鈉有利於肉餡中蛋白質的乳化。
- 4.低分子量界面活化劑：會破壞乳化物安定性。
- 5.蛋白質之胺基酸組成。蛋白質的溶解性越好，其乳化性也越好，但蛋白質的乳化性主要與蛋白質的親水-親油平衡性有關。

三、請說明蒟蒻、洋菜、褐藻膠及果膠等膠質之化學組成與凝膠機制。(20 分)

【擬答】

1. 蒟蒻 (konjac gum)

由 D-甘露糖與 D-葡萄糖(1:1.6)以 β -1,4 糖苷鍵連接而成的多醣，稱為蒟蒻聚葡甘露糖 (konjac glucomannan)，能溶於水形成高黏度的假塑性溶波。

特性為經鹼處理脫乙酰基後形成具有彈性的凝膠，是一種熱不可逆凝膠。

在食品加工上可用於蒟蒻糕、蒟蒻豆腐、蒟蒻粉絲，以及仿製食品(imitation food) 如蹄筋、蝦仁、海參、海蜇皮等之製造。

2. 洋菜(agar)

又稱瓊脂，萃取自不同之 Rhodophyceae 綱的各種紅海藻。結構可分為洋菜糖 (agrose)與洋菜硫(酸)醣(agarpectin)兩部分。

(1)洋菜糖又稱為中性洋菜(agaran)，占洋菜的 70~80%，由 D-半乳糖與 3,6-脫水-L-半乳比喃糖交互鍵結而成的雙醣，其中 3,6-脫水--L-半乳比喃糖為洋菜形成凝膠的重要成分。

(2)洋菜硫(酸)醣又稱酸性洋菜，其重複單位與洋菜糖類似，但含 5~10% 硫酸酯、一部分 D-葡萄糖醛酸和丙酮酸酯。

(3)洋菜的特性為其膠體之溶解溫度遠高於凝膠溫度，例如 1.5% 濃度的洋菜於 30°C 凝結，但熔點為 85°C。

(4)洋菜膠之強度甚強，是已知多醣膠體中強度最強者之一。

(5)在食品加工上，通常與其他高分子緊合物如黃耆膠、刺槐豆膠或明膠合混合使用，應用於冷凍甜點以抑制離水現象，在烘培食品中可控制水活性延緩老化。

3. 褐藻膠(algin)

是由褐藻細胞壁萃取而得，由 D-甘露糖醛酸與 L-古洛糖醛酸聚合而成，其鈉鹽為水性，與

Ca²⁺形成熱不可逆凝膠。

具有熱安定性，脫水收縮較少，可用於製造甜食凝膠。

褐藻膠鹽容易與變性蛋白質中帶正電荷的胺基酸交互作用，用於重組肉之製造。

高含量古洛糖醛酸的褐藻酸鹽與高酯化果膠間可以協同膠凝，是熱可逆凝膠，所得凝膠結構與糖含量無關，可用於低熱量果醬、果凍之製造。

4. 果膠(pectin)

果膠質存在植物的細胞壁作為黏合性物質，植物中果膠質含量以果實及蔬菜類較高，特別是柑橘類、蘋果及愛玉子的果皮中含量最多。

原果膠質(protopectin)為未成熟水果中分子量較大、甲基酯化比例較高之水不溶性果膠質多醣。

水果成熟過程中，原果膠質會轉變成水溶性較高之果膠(pectin)。

(1)半乳糖醛酸會有超過半數的羧基被甲基酯化，即甲氧基(methoxy group)含量會超過 7% 者，稱為高甲氧基果膠(high methoxy pectin；HMP)

(2)若其甲氧基含量小於 7% 者，稱為低甲氧基果膠(low methoxy pectin；LMP)

高甲氧基果膠成膠原理：

高甲氧基果膠在製作果醬時常調整 pH 值為 2.8~3.5，還需加入 65~70%的糖以及有機酸。

低甲氧基果膠成膠原理：

(a)不需糖與有機酸(b)低甲氧基果膠不必刻意調整 pH 值(c)若對低甲氧基果膠加入二價的金屬離子，如鈣及鎂等，則二價金屬離子會和已解離之羧基離子形成架橋作用，有助於成膠之堅實性。

HMP 果膠與 LMP 果膠之比較

	高甲氧基果膠(HMP)	低甲氧基果膠(LMP)
結構特性	羧基較少、甲氧基較多	羧基較多、甲氧基較少
構成單元	半乳糖醛酸	半乳糖醛酸
酯化度(DE)	≥ 50%	< 50%
甲氧基含量	> 7%	< 7%
凝膠條件	需與糖、有機酸共同作用： (a)糖：保持由氫鍵所形成的凝膠結構，一般需要 50% 以上 (b)有機酸：可抑制羧基的解離，使果膠多醣分子間形成足夠的氫鍵 (c)pH 值：約 2.8~3.5	只須添加鈣或鎂等二價陽離子： 二價金屬離子會和已解離之羧基離子形成架橋作用，有助於凝膠之堅實性
凝膠機制	當果膠溶液足夠酸時，羧酸鹽基團轉化為羧酸基團，分子間不帶電荷，而排斥下降，分子間結合形成凝膠，糖與果膠競爭結合水，有利分子間交互作用。	不需糖與酸，只須添加鈣離子輔助果膠中鍵結，形成所謂的離子結合凝固。
凝膠性質	不易凝膠，但膠體不易解離	易凝膠，但膠體易解離
食品	果醬	無糖或低糖的果醬、愛玉

四、請敘述油脂之同質多晶化 (Polymorphism)、交酯化 (Interesterification) 及氫化反應 (Hydrogenation)，及上述反應改變食用油脂物化性質之原理。(20 分)

【擬答】

(一) 油脂之同質多晶化 (Polymorphism)

在不同的熱變化條件與溫度下，油脂會有不同的固態脂質產生，而此種固態油脂分子於空間中因不同排列情形，所造成熔點或凝固點的變異現象，即稱為同質多型性(polymorphism)。同質多型性可利用紅外線光譜及 X-光繞射而測出。

油脂中常見的晶系計有：

1. α -型六方晶系(hexagonal system)，正六方體堆積排列，顆粒最小，不穩定，熔點 21-24°C，如 1-硬脂酸 2-乙酸甘油酯。
2. β -型三斜晶系(triclinic system)，三斜方堆積，排列規則方向相同，顆粒最大，熔點 35-37°C，如大豆油、玉米胚芽油、橄欖油，最穩定。
3. β' -型斜方晶系(orthorhombic system)，介於 α -型與 β -型之間，正交堆積，中心單位排列與四周單位排列方向不同，熔點 27-29°C，如牛油、菜籽油、棕櫚油。 β' -型能夠抓住大量空氣，形成許多氣泡，可提高乳化能力，使產品更具可塑性。
4. γ -型結晶：最不穩定，熔點 16-18°C，熔融狀脂肪，經急速冷卻即形成，放至會轉為) α -型。

(二) 油脂之交酯化 (Interesterification)

交酯化亦稱為酯交換(ester exchange)或轉酯化(transesterification)，乃指三酸甘油酯上的三個醯基經人為方式，使其彼此置換或分子間醯基互換之情形，此方法常被應用於天然油脂構造與特性之修飾。簡言之，使三酸甘油酯分子上的脂肪酸交換位置或重新排列的操作。

交酯化法有化學逢機交酯化法及酵素定向交酯化法二大類。

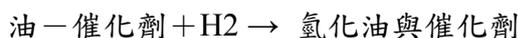
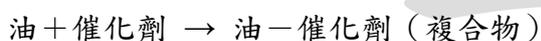
(三) 油脂之氫化反應 (Hydrogenation)

氫化是添加氫至不飽和脂肪酸上之雙鍵位置，使脂肪酸的分子構型、雙鍵位置、數目及幾何構造改變，且可塑性增加，而適於製作人造奶油及加工酥油。

氫化過程中容易有反式脂肪和位置異構物生成。

氫化的反應步驟及機制

1. 將含有不飽和成分的物質與催化劑混合後通以氫氣，控制溫度、壓力、攪拌速率等條件，使氫分子加到雙鍵上而使其成飽和的單鍵。
2. 基質的種類、濃度、催化劑濃度、溫度、壓力及攪拌方式皆會響氫化的反應速率
3. 氫化中最常使用的催化劑為鎳，其他尚有銅、鉻及鉑等金屬，不同催化劑各具有不同的反應特異性，且產生順、反式或位置異構物的比例亦有所不同
4. 反應式：



(四) 上述反應改變食用油脂物化性質之原理

1. 同質多型性應用於油脂加工，可製造出包氣性好、可塑性高、熔點廣的酥油(shortening)，用於製造麵包、點心，增加食品的酥脆性。
2. 使用酵素做為觸媒的交酯化反應因酵素具有位置特異性，可精確控制脂肪酸醯基的反應位置，生產符合需求的油脂。而以化學法進行交酯化反應，因過程中三酸甘油酯上的脂肪酸醯基是經隨機方式重排後改變其鍵結位置，故產物種類雜亂且無規則可循。利用植物油或動物油交酯化製備可可脂替代品、人造奶油、酥油及具保健成分 EPA 或 DHA 的特殊油脂等
3. 油脂的部分氫化是相當重要的步驟，其主要的功用如下：
 - (1) 將液態油脂轉化成室溫下呈固態的油脂，改善其作用與功能

公職王歷屆試題 (107 專技高考)

(2)增加油脂的穩定性

(3)經氫化的油脂較不易產生聚合物，故適合做為油炸油

反式脂肪酸對於人體有負面效應，有增加膽固醇與心血管疾病的風險，各國均爭相研究低反式或零反式脂肪酸的製造技術：

(1)嚴格掌控油脂部分氫化的反應條件，例如：高壓、低溫、高氫濃度及觸媒特性，使反式脂肪酸含量維持在最低限度

(2)改用昂貴的貴金屬

(3)採用超臨界流體

(4)採用交酯化反應

五、請說明 pH 值、熱及酵素等因素對於加工或儲存過程中，花青素與葉綠素顏色變化之影響。(20 分)

【擬答】

100% 北志聖阮籍老師食品化學 A02, pages 35-37, 31-33

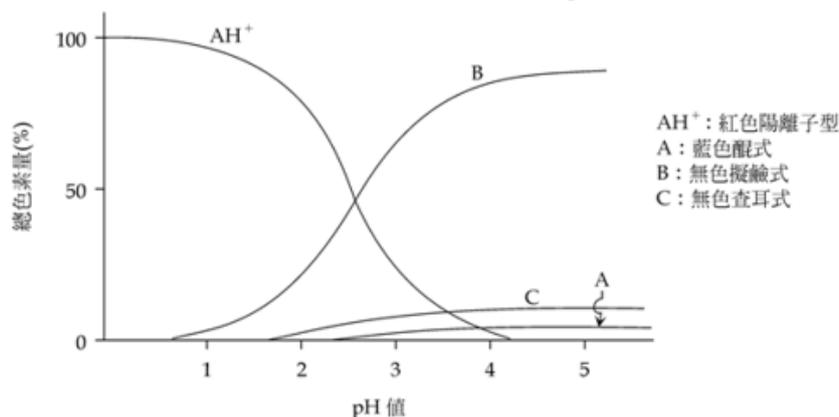
(一)花青素 Anthocyanin

花青素由花青素的配質(flavylium)與一個或多個糖分子所形成的配糖體(或稱為糖苷)，因有不同之取代基而分別為不同之配質，與其作用的單醣分子，主要有葡萄糖、鼠李糖、半乳糖、木糖及阿拉伯糖，分子中的第三種結構是來自糖分子與醯基的酯化。與食品相關的天然花青素只有六種：矢車菊、花翠、錦葵、天竺葵、牡丹、牽牛花。

影響花青素呈色的因子：(1)結構 (2)酸鹼 pH (3)共呈色 (4)離子 Ion (5)濃度 (6)溫度 (7)光線 (UV)

1. 花青素的光學特性隨著 pH 值而有明顯的改變

錦葵-3-葡萄糖苷為例，當 pH 值偏鹼性的情形下，藍色之醜式易於形成，而在偏酸性時，紅色的陽離子型則較安定。



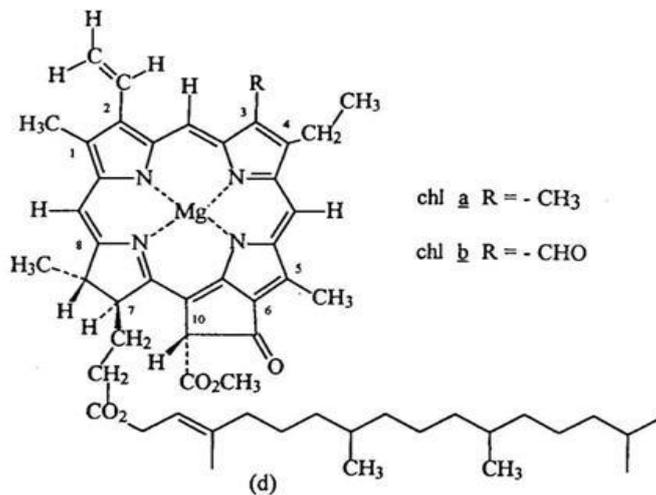
2. 加熱或高溫儲藏花青素將會被降解為褐色產物，其極易受氧化而被破壞，在與維生素 C 共存時，二者交互作用的結果是同時都被分解，花青素的分解產物為紅褐色。

3. 酵素：光照也會加速花青素的降解，引起花青素加速降解的酵素為糖苷酶(glycosidase)及多酚氧化酶(polyphenol oxidase)。

(二)葉綠素 Chlorophyll

廣義而言，凡具有四吡咯結構之可進行光合作用的紫質皆可稱為葉綠素天然的紫質環中第七個位置上有一丙酸之取代，此時分子稱為 phorbide。而當 phorbide 上的丙酸被具有 20 個碳的長鏈葉綠醇(phytol)酯化後，鎂以配位的方式位於紫質結構之中央，此為完整的葉綠素分子。

葉綠素 a (R= -CH₃); 葉綠素 b (R= -CHO)



Chlorophyll = 4 pyrrol ring + 1 xetra ring + 20C phytol side chain + Mg

影響葉綠素呈色的因子：(1)pH (2)溫度 (3)銅離子 (4)酵素 (5)輻射 (6)光照 (7)氧化

1. pH：酸性環境下醱製時因醱酵所產生的酸造成脫鎂作用，脫鎂作用為導致葉綠素褪色之主要原因，而 pH 值是決定脫鎂反應速率之主要因素；在酸性 pH 下加熱，葉綠素的脫鎂反應會加速進行。提高 pH 值，利用酸鹼中和的方式，藉由鹼添加來保持綠色。
2. 加熱尤其在酸性 pH 下加熱，葉綠素的脫鎂反應會加速進行。既有效又安全的方法是高溫短時間(HTST)的加工操作。
3. 酵素作用：葉綠素酶催化了葉綠醇由葉綠素中水解，以產生葉綠酸，而葉綠酸被認為較葉綠素更易發生脫鎂作用而導致褪色。綠素酶 chlorophyllase 存在於葉綠體中，能將葉綠素水解成為羧酸的脫植基葉綠素和高級一價醇葉綠素(植醇 phytol)的酶，是酯酶的一種。系統名為葉綠素-脫植基葉綠素水解酶。(chlorophyll chlorophyllido-hydrolase)。EC3·1·1·14。一旦使在甲醇或乙醇的水溶液中發生作用，就會發生酯的置換，從而生成易於結晶的甲基或乙基脫植基葉綠素。

王