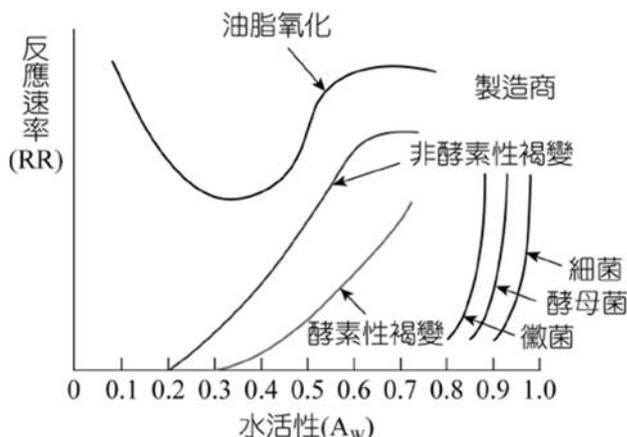


110 年度第一次食品技師考試

科目：食品化學

一、請說明造成食品變質的油脂氧化、酵素性反應、非酵素性褐變、微生物繁殖與食品水活性 (A_w) 的關係，並依此判定 A_w 與食品安定性的關係。(20 分)

【擬答】此為 103 年食品技師之食品化學考古題



(一)水活性(A_w)

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 (P_0)的比值，稱為該食品的水活性(A_w)。

(二)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，其過程稱為脂質自氧化(lipid auto-oxidation)，水活性 A_w 0.7-0.8 或 $A_w < 0.3$ 併以自由基、高溫、高熱所引起的現象。

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 0.3-0.4 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。此時食品成細小粉末或是呈現多孔狀性質，油脂和空氣接觸的機率增加，因此加速油脂氧化的速率。
4. 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)。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。

(三)酵素性褐變(Enzymatic browning reaction)

1. 最大反應速率: A_w 0.7~0.9 發生在具有中等水分含量的食品中。
2. 最小反應速率: A_w 0.2~0.3

酵素在低水活性下其活性受到抑制作用，然而隨著水活性增加，酵素活性會回復到該水活性下的特徵，水活性對於酵素活性的影響是可逆的，這是由於低水活性造成酵素結構上可逆的變化，影響酵素與基質的作用；水活性愈高，酵素亦受高溫影響而逐漸失去活性。

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

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。
- 這些褐變反應與餐與的醣基、胺基有關，水活性愈高，反應速率趨緩，這是因為水分子遲滯褐變反應的中間產物，以及水分稀釋反應物濃度所導致。

(五)微生物生長作用

微生物生長的最低水活性需求

1. 黴菌: Aw 0.7-0.8
2. 酵母菌: Aw 0.8-0.9
3. 細菌: 0.9 以上

各種微生物在其耐受性水活性下限值以上時，生長繁殖速率會隨水活性提高而加速，食品進行脫水乾燥以及儲存食品時的溫度與濕度控制，即是著重在降低食品中的自由水含量與水活性，達到抑制微生物生長的目的。

二、請說明酵素性褐變、非酵素性褐變發生的原因物質及其對食品品質、營養價值及安全性的影響。(20分)

【擬答】

(一)酵素性褐變反應

1. 主要是酚酶催化酚類物質形成醌及其聚合物的反應過程

(1) 羥化作用(Hydroxylation)

酚羥化酶或甲酚酶此酵素之基質為單元酚(一元酚)，酚酶在單元酚之對位或鄰位加入羥基(-OH)，使單元酚成為二元酚。

(2) 氧化作用(Oxidation)

多酚氧化酶或兒茶酚酶以二元酚為基質，將二元酚之羥基氧化成二苯醌類

2. 反應條件

(1) 酵素

- ① 銅離子為輔基的銅酵素，如：酪胺酸酶
- ② 鐵離子為輔基的鐵酵素，如：過氧化酶

(2) 基質

- ① 以鄰二酚類及一元酚最為豐富。對位二酚也可被利用
- ② 間位二酚則不能被作為基質，甚至還對酶有抑制作用，如酪胺酸、兒茶酚、咖啡酸、漂木酸、原兒茶酸等酚類物質

(3) 氧氣

酵素、基質及氧氣是酵素性褐變缺一不可之三大要素

(4) 金屬離子

酵素性褐變參與之酵素需有銅離子當輔基

3. 對食品品質的影響

對食品外觀產生不良的影響，例如：蝦類頭部在保存過程中會產生黑變，主要產生的黑色素(melanin)是由酪胺酸(tyrosine)作用而來。

(二)非酵素性褐變 梅納反應

梅納反應係蛋白質之胺基與還原糖之還原基共存而產生褐色物質稱之，適當的褐化反應可以增加食物之顏色與風味。

1. 梅納反應的抑制

- (1) 降低溫度
- (2) 控制水活性
- (3) 降低 pH
- (4) 隔離氧氣

(5)減少輻射

褐色包裝或儲放陰暗處，皆可減少輻射對梅納反應的促進作用。

(6)添加亞硫酸鹽

(7)其他

葡萄糖氧化酶去除葡萄糖，可有效抑制褐變反應之進行。

2.梅納反應對食品品質的影響

(1)溶解度下降

梅納反應時增加，造成蛋白質的變性而使溶解度下降

(2)營養價值降低

梅納反應的發生造成氮利用率下降

(3)致突變物與抗致突變物之生成

①反應產物互相作用可形成雜環胺致突變物

②還原酮或梅納汀產物具有抗致突變性

(4)抗氧化物之生成

還原酮或梅納汀等物質不斷產生，此類物質在油脂中具有良好的抗氧化性

(三)非酵素性褐變反應 _ 抗壞血酸之氧化褐變

- 1.常發生於富含維生素 C 的果汁類製品，隨著時間增加而變色，即為抗壞血酸發生氧化褐變。
- 2.抗壞血酸為一種還原劑，易被氧化成 2,3-二酮古羅糖酸 (2,3-diketogulonic acid)，進一步裂解生成糠醛、呋喃醛 (furfural)，並聚合成有色物質。
3. pH 值、溫度、氧氣量、催化劑及抗壞血酸氧化酶等都是反應速率之重要影響因子。
- 4.蔬果汁加工中，殺菁、脫氧等處理皆可抑制酵素活性，配合不透氧包裝、真空或充氮包裝。
- 5.呋喃醛 (furfural)具有不良氣味，可以做為果汁品質之指標。

(四)非酵素性褐變反應 _ 焦糖化反應

- 1.糖類，在沒有胺基化合物存在下，加熱到熔點以上的高溫(140-170°C 以上)時，因糖發生脫水與分解，產生之褐變反應。
- 2.酸、鹼均會進行，但速度不同
- 3.熔點不同，反應速度不同 $\text{fructose}(95^\circ\text{C}) > \text{maltose}(103^\circ\text{C}) > \text{glucose}(146^\circ\text{C})$
- 4.糖在強熱的狀況下，生成兩類物質：
 - (1)糖的脫水產物，即焦糖或醬色(caramel)在無水條件下加熱，或者在高濃度時用稀酸處理下而產生。
 - (2)熱裂解產物，即一些揮發性的醛、酮類物質，再進一步縮合、聚合形成深色物質
- 5.焦糖是一種天然著色劑，在製備上條件須控制妥當，否則會產生不良的顏色及苦味

三、固態油脂率對油脂的加工利用有何重要性？為增加油脂的固態油脂率，氫化與交酯化反應皆可以用來修飾油脂，請說明這兩者的反應模式並以反式脂肪的產生來比較此兩者的差異。
(20分)

【擬答】

(一)固態油脂率 (solid fat index) 對於加工利用性

食用油脂是以脂肪酸與甘油形成酯類的形式存在，主要來源為動物與植物，由於不飽和脂肪酸容易發生自氧化，造成油脂或含油食品的氧化與酸敗，降低品質。然而，油脂於室溫下呈固態，可以增加油脂的穩定性，不易產生氧化作用，不易產生聚合物，可耐受高溫加工。固態油脂率 (solid fat index) 為固態脂質和液態脂質的比率，因此可藉由固態油脂率之數值了解油脂的加工、儲存特性。

(二)氫化

1. 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。
2. 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。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。氫化中最常使用的催化劑為鎳，其他尚有銅、鉻及鈾等金屬，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
3. 反應式：
油 + 催化劑 → 油 - 催化劑 (複合物)
油 - 催化劑 + H₂ → 氫化油與催化劑
4. 氫化的反應步驟及機制以固態油脂率作為硬化油的指標數。食用硬化油經過充分的脫臭，即去除硬化油臭味以後，可作為人造乳酪、酥油的原料。

(三)交酯化

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

- (四)由氫化與交酯化二者化學反應得知，氫化為添加氫至不飽和脂肪酸上之雙鍵位置，改變脂肪酸的分子構型、雙鍵位置、數目及幾何構造；交酯化為三酸甘油酯上的三個醯基使其彼此置換或分子間醯基互換之情形，氫化過程中較易有反式脂肪和位置異構物生成。

四、請說明食品提供紅色的天然色素中，花青素與茄紅素在化學結構與性質 上有何不同，應該如何保色。(10分)

【擬答】

(一)花青素

1. 化學性質：

植物的天然色素，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，與其作用的單糖分子，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。

2. 如何保色

- (1) 食品加工過程中常添加亞硫酸鹽進行漂白，而花青素會與亞硫酸根形成複合物而褪色，此反應可用加熱或酸化移去硫酸鹽，進而恢復花青素顏色。
- (2) 溫度變化會影響花青素及花青素配質的穩定性，在加熱或高溫儲藏中，花青素將會被降解為褐色產物。
- (3) 由於花青素結構中有許多不飽和之位置，使其極易受氧化而被破壞，特別在與維生素 C 共存時，二者共存的結果，是同時都被分解。若有金屬離子銅或鐵的催化，維生素 C 之氧化更加速了花青素的破壞，而花青素的分解產物為紅褐色，在果汁中仍可以被接受。雖然在較低 pH 時(2.0 花青素會較安定,但仍會因維生素 C 的存在而被破壞
- (4) 酵素也與花青素的降解有關，主要引起花青素加速降解的酵素葡萄糖苷酶(glycosidase)及多酚氧化酶(polyphenol oxidase)，前者水解葡萄糖苷鍵(3-glycoside)，使花青素形成不穩定的配糖基，後者則直間或間接使花青素氧化或降解。

(二)茄紅素

公職王歷屆試題 (110 專技高考)

1. 屬於類胡蘿蔔素一種。結構中具有八個異戊二烯單位結構的油溶性化合物，還有二個與維生素 A 相同的終端官能基。 β 胡蘿蔔素雖具二分子維生素 A 的結構，活性只有維生素 A 的 50%，而茄紅素因不具環狀的終端結構，則完全不具維生素 A 的活性。

2. 如何保色

(1) 類胡蘿蔔素相較於其他天然色素對熱具有相當程度的安定性，但會因光照、氧化而引起異構化或氧化分解的現象，特別在含油量高的食品中。因此類胡蘿蔔素為油溶性，會在加工過程中，因為加热的處理而隨著食品中的油脂溶出而流失。

(2) 脂氧化酶(lipoxygenase)也是加速類胡蘿蔔素分解的原因，類胡蘿蔔素的氧化乃由自由基所引起。因此，抑制脂氧化酶的活性也是保色方法之一。

(3) 避免高熱、光照及酵素的氧化條件，或使用的抗氧化劑，為保護類胡蘿蔔素不褪色的方法。充氮氣密封最好的保存方法。

五、請以香蕉說明採收後的植物組織所進行之呼吸作用及輔助性反應與植物組織之後熟、儲藏壽命及品質間有何關係。(15 分)

【擬答】

(一) 採收後呼吸作用：水果依其呼吸速率變化，可分為更性水果(climateric fruit)與非更性水果(nonclimateric fruit)二類，香蕉則屬於更性水果。採收後的呼吸速率由高逐漸下降，但在後熟階段會有急遽上升的現象，然後再下降的現象，更性蔬果在成熟時，會釋放出大量的乙烯，乙烯會使更性蔬果熟成。

(二) 輔助性反應：更性水果產生大量乙烯產生，更性現象上升，水果在完熟過程中，呼吸速率急速上升，色、香、味及質地顯著變化，如甜度上升、香氣物質釋放、色澤改變等，接著衰老，呼吸速率開始下降，倘若無善加併用良好的包裝方式或是儲存環境，其儲存壽命短，品質漸趨劣變。

六、屠後之動物肌肉組織，將發生重要的生化變化，與食肉的品質有極大的關係，亦可稱為肉質的熟成。請說明肉質熟成的過程與主要發生的變化。(15 分)

【擬答】

(一) 動物屠宰後，因死後僵直，肌肉保水能力降低，經過死後僵直後，因酵素熟成作用，保水能力會逐漸提升。

(二) 僵直後的肉品，冷藏溫度 1~2 星期可改善柔嫩度，稱為熟成(aging)。主要是肌肉受蛋白酵素的分解作用所致，例如牛肉或禽肉的嫩化是因 Z 盤受到鈣依存型蛋白酶(calpains)的破壞。鈣依存型蛋白酶在屠後的嫩化反應較組織蛋白酶(cathepsins)重要。長時間儲存會使鈣依存型蛋白酶失活，而降低其嫩化效應。

(三) 屠後彈性蛋白被蛋白酶的蛋白分解作用是肉軟化的原因。可以使用部分的蛋白酵素，如木瓜酵素，鳳梨酵素，無花果酵素，都可作用在肉類蛋白質的鍵結，使其軟化。