

110 年度第一次食品技師考試

科目：食品分析與檢驗

一、在食品分析的過程中，樣品採樣的方式是整個分析過程中非常重要的步驟，請說明簡單隨機抽樣 (Simple random sampling)、整群抽樣 (Cluster sampling)、系統抽樣 (Systematic sampling) 及連續採樣 (Continuous sampling) 的方式及其意義。並寫出顆粒狀食品與小包裝食品的採樣方式。(20 分)

【擬答】

(一)抽樣法分類與意義

1. 隨機抽樣法(simple random sampling)

每一個樣品都有相同之機率被抽選，因此需先定義樣品集，再進行抽樣。當樣品簡單、樣品集較大時，採用此法評估仍存有不確定性，因此雖然此法易於操作，亦是簡化的資料分析方式，但是被抽選的樣品依舊可能無法完全代表樣品集。

2. 整群抽樣(cluster sampling)

則是從樣品集中一次抽選一組或一群樣品。此法於樣品集處於大量分散狀態時，可以降低時間和成本消耗。此法並不同於分層隨機抽樣，其缺點也是有可能不代表整個樣品集

3. 系統抽樣法(systematic sampling)

在一個時段內選取一個起始點，而後按規律的間隔抽選樣品。由於採樣點可更均勻的分布，因此此法比簡單隨機抽樣更精確，但是若樣品有一定週期性變化，則容易有誤導的情形發生。

4. 連續採樣(continuous sampling)

以機械式之取樣器(mechanical sampler)輔助取樣。若實驗樣品量大且利於連續式輸送，即可以機器代替，這種機器可自動控制採樣之量且速度快，一般適用於大量散裝庫存之樣品直接於輸送帶上採樣。

(二)顆粒狀食品與小包裝食品的採樣方式

1. 顆粒狀食品

顆粒狀類樣品採樣時應從上、中、下各個角落，各取一部分，然後進行均勻的混合，併以四分法得平均樣品。四分法即將收集到的樣品等分成四等份後，再自各等份中取一定量的樣品，進行分析試驗。

2. 小包裝食品

小包裝食品的抽樣方式，為連同整個包裝，如罐頭、小袋裝，同時一起進行取樣，隨機選取包裝盒，再隨機選取裡面的小包裝樣品，混勻即得平均樣品。

二、請說明氣相層析儀 (Gas chromatography) 的分析原理，並寫出熱傳導偵測器 (Thermal conductivity detector, TCD)、火焰離子化偵測器 (Flame ionization detector, FID) 及光游離偵測器 (Photo ionization detector, PID) 的偵測原理與應用。(20 分)

【擬答】

(一)氣相層析儀 **Gas Chromatography (GC)**

流動相為高壓惰性氣體，分析的物質 (化合物) 為具有熱穩定性的揮發或非極性的化合物最適合，如脂肪、固醇類、揮發性風味化合物等，雖然大部分食品 (如醣類、胺基酸、食品添加物、維生素等) 均可利用氣相層析儀來進行分析。氣相層析衍生物:氣相層析譜中應用化學衍生反應是為了增加樣品的揮發度或提高檢測靈敏度，衍生化常用的反應有酯化、醯基化、

烷基化、矽烷化、硼烷化、環化和離子化等。

氣相層析法之系統裝置較液相層析法複雜，包括有：

1. 移動相：氣相層析法是由移動相氣體的流動使樣品成分在分析管柱中通過，因而產生化合物被分離的效果。因此，此氣體不能和樣品成分、分析管柱中的或載體上之固定相產生作用，一般為氮氣、氬氣等不活性氣體，而且此氣體須為高純度級並以高壓鋼瓶盛裝，在氣體通路管中設有調節閥以控制氣體的流量及流速。
2. 氣體供應
3. 氣壓閥門
4. 樣品進料裝置
5. 分析管柱(分析管柱均屬不鏽鋼的製品，可分為填充式管柱及毛細管管柱，填充式管柱一般長度約 2~3 公尺，外徑約 1.5~12 毫米)
6. 可控溫烘箱(分析管柱裝置在內，用來控制分析管柱的溫度，溫度的效應可使分析樣品和固定相間的交互作用及樣品沸點特性改變，使各成分有效的分離)
7. 檢測器(常用的檢測器有火焰離子化檢測器(FID)、電子捕獲檢測器(ECD)、熱導檢測器(TCD)、火焰光度檢測器(FPD)及光離子化檢測器(PID)等)。

(二)檢測器

1. 熱導檢測器(thermal conductivity detector)

- (1)原理：TCD 為氣象層析法廣泛使用的偵測器，依據當分析物質分子出現時，氣流的熱導性將會改變的原理而設計，又稱為熱導計，熱導計中的感應元件是一個電熱元件，在固定功率下它的溫度與周圍氣體的熱導性有關。熱導偵器應使用氬氣或氬氣當作載流氣體，因氬和的熱導性約為大部分有機化合物的六至十倍，因此當有少量的有機物質出現時，會使載流氣體的導熱性大幅降低，而電熱元件的溫度則顯著上升。
- (2)應用：此檢測器對被分離出來的化合物不具破壞性，可利用此能將化合物收集起來後，再做進一步的分析，如再以核磁共振、紅外線光譜分析等，而非食品但其他測器無法分析的水各種氣體則可利用此法分析。其靈敏度較其他檢測方法低，但可偵測的化合物種類較為廣泛，且隨不同化合物的性質，熱導性亦有所變化。

2. 火焰離子化偵測器 (FID, flame ionization detector)

- (1)原理：檢驗氬火焰離子化的機器。火焰離子化偵測器是一般氣相層析儀常配合使用的檢測器，其利用被分離的樣品化合物，經火焰燃燒後產生的有機離子量使電流的通過被放大而被記錄。氣相層析-火焰離子化偵測器是一種極為常見的分析技術
- (2)應用：廣泛用於石油化學產品、製藥與魚油脂肪酸組成分析。火焰的氣體供應來自氬氣(燃料)和空氣(氧化劑)，因此，標準 GC 須有氬氣鋼筒的準備，由於是利用燃燒樣品產生電離化的作用，對非碳氫化合物(如一些氣體小分子或水)無檢驗效果，但對食品中的有機化合物如碳水化合物、脂肪、固醇類、香精、添加物及抗氧化劑等均有極佳的檢測效果，樣品會通入此火焰中以將有機分子氧化並生產具電價的粒子(離子)。這些離子會被收集並且產生電信號然後進行量測。

3. 光離子化檢測器(photo ionization detector, PID)

- (1)原理：於偵測時，管柱流出物進入離子化室，以高強度的紫外線照射，使得分子離子化，若在離子室兩端施加電壓，則產生離子流，將之放大並記錄。此偵測器不需額外的輔助氣體，故可製成攜帶型儀器及使用在禁止危險易燃性氣體的作業環境中。
- (2)應用：此檢測法亦具有高靈敏度且非破壞性，一般被使用於香氣成分分析，適合能被離子化的微量和化學結構之化合物。

公職王歷屆試題 (110 專技高考)

三、請敘述下列蛋白質分析的測定原理及用途。(每小題 5 分，共 20 分)

- (一)杜馬斯燃燒法 (Dumas combustion method)
- (二)寧海準反應 (Ninhydrin reaction)
- (三)雙縮脲反應 (Biuret reaction)
- (四)紫外線分光光度計法 (Ultraviolet spectrophotometric method)

【擬答】

(一)杜馬斯燃燒法 (Dumas combustion method)

1. 原理：Dumas 法是樣品在 $900^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 高溫下燃燒，燃燒過程中產生混合氣體，其中的干擾成分被一系列適當的吸收劑所吸收，混合氣體中的氮氧化物被全部還原成分子氮，隨後氮的含量被熱導檢測器檢測。
2. 應用：杜馬斯燃燒法主要為應用於測定分析固態液態樣品中的氮含量，已被很多組織認可，如：AOAC, ASBC, EBC, AACC 和 ISO，成為法定的氮/蛋白質分析方法。

(二)寧海準反應(Ninhydrin reaction)

1. 原理：在 pH5.5 緩衝液中，雙縮脲和寧海準與蛋白質中的胺基酸、氨和一級胺形成紫色。
2. 應用：用來測定食品加工中多肽鍵的水解和胺基酸的定量。

(三)雙縮脲比色法 biuret reaction：

1. 原理：在鹼性的環境之下，雙縮脲會與硫酸銅結合為紫紅色的化合物；另外當化合物中含有二個或二個以上的肽鍵(peptide bonds)時，鹼性的環境之下，亦會與硫酸銅鹽類產生紫紅色化合物
2. 應用：雙縮脲比色法已被應用於穀物、肉類、大豆及動物飼料的蛋白質分析；亦可定量測定分離純化後的蛋白質。

(四)紫外線分光光度計法

1. 原理：芳香族胺基酸如酪胺酸(tyrosine)、色胺酸(tryptophan)、苯丙胺酸(phenylalanine)在紫外光區(波長 280 nm)有一定的吸收，且其吸收值與蛋白質濃度(3~8 mg/ml)成直線關係。
2. 應用：已廣泛應用於牛奶和肉製品，以及含有芳香族胺基酸的原料或食品。

四、(一)請敘述酸價 (Acid value) 與皂化價 (Saponification value) 的定義。(5 分)

(二)有一檢驗人員進行二種油脂之分析，分析得 A 油脂之酸價為 75，皂化價為 150；B 油脂之酸價為 25，皂化價為 100，請問何種油脂的品質較佳？原因為何？(15 分)

【擬答】

(一)定義

1. 酸價 (acid value, AV)

- (1)中和 1 克油脂中游離脂肪酸所需氫氧化鉀的毫克數，稱為酸價(acid value, AV)。藉由酸價可了解油脂中游離脂肪酸之含量；游離脂肪酸含量愈高，油脂氧化反應就愈易進行。
- (2)酸價 (acid value, AV)可以做為油脂氧化安定性的指標，因為酸價是測定游離脂肪酸被 KOH 中和的 KOH 毫克數。品質好的精製油 $AV=0.2 \text{ mg KOH/g fat}$ 。

2. 皂化價(saponification value；SV) 為油脂種類與分子量測定

使 1 克油脂完全皂化所需氫氧化鉀的毫克數，稱為皂化價(saponification value；SV)。藉由油脂皂化價之測定，可判定油脂之分子量及油脂種類。多數油脂的皂化價介於 190~220 之間，若過多或過少即表示其中混有雜質，可能造成人體負擔。油脂脂肪酸鏈愈短，SV 愈大。油脂之分子量 $MW = 3 \times 56 \times 1000 / SV$

(二) A 油脂酸價 75，皂化價 150；B 油脂酸價 25，皂化價 100

公職王歷屆試題 (110 專技高考)

1. 酸價的定義得知，酸價為測定游離脂肪酸數目，酸價愈高，代表油脂性質愈不安定。

由此定義判斷，A 油脂酸價 75，B 油脂酸價 25，即代表 A 油脂游離脂肪酸數目較 B 油脂多，其酸價高代表精油品質差，或是在儲存、使用過程中發生油脂酸敗。油脂酸價高，表示酸敗程度愈高，亦即油脂品質愈差。

2. 皂化價愈大，表示油脂脂肪酸鏈愈短

油脂之分子量 $MW = 3 \times 56 \times 1000 / SV$

由此定義判斷，A 油脂皂化價 150，B 油脂皂化價 100，即代表 A 油脂脂肪酸鏈較 B 油脂短，鏈長和熔點呈正相關之關係，即表示 A 油脂之熔點較 B 油脂低。

整體而言，從酸價與皂化價的數值判斷，B 油脂的品質較佳。

五、某一食品進行酸鹼度測定，利用 1N HCl、1N Na₂CO₃ 及 0.1N NaOH 溶液進行分析，測得其使用量與力價，分別為 1 mL (力價 0.995)、0.5 mL (力價 1.009)、2 mL (力價 0.997)，試求該食品的酸鹼度 (請寫出計算過程)。並判斷該食品為鹼性或酸性？判斷標準為何？(假設食品之樣品重為 1 g) (20 分)

【擬答】

(一) 計算 H⁺ 量

使用 1N HCl 1mL 力價 0.995

$$1 \times 1 \times 0.995 = 0.995$$

(二) 計算 OH⁻ 量

使用 1N Na₂CO₃ 0.5mL 力價 1.009

$$1 \times 0.5 \times 1.009 = 0.5045$$

使用 0.1N NaOH 2mL 力價 0.997

$$0.1 \times 2 \times 0.997 = 0.1994$$

$$\text{總共 } 0.5045 + 0.1994 = 0.7039$$

判斷標準:

由以上計算得知，H⁺ > OH⁻，試驗過程中，使用酸液滴定的量 > 鹼液量

判斷此食品應為鹼性