

102 年專門職業及技術人員高等考試第 2 次食品技師考試

等別：高等考試

類科：食品技師

科目：食品化學

一、請分別列出一種物理性和二種化學性修飾澱粉 (modified starch)，並說明其製備方法、產物特性及在食品加工上之應用。(15 分)

【擬答】

澱粉分子以物理、化學、或酵素法處理，賦予新特性產品，稱為修飾澱粉。

修飾澱粉使用於食品系統中之功用有：增稠 (thickening)、膠凍 (gelling)、結著 (binding)、黏合 (adhesive)、增量 (bulking)以及形成保護膜 (film forming) 等作用。

(一)物理性修飾澱粉

1. 預糊化澱粉 (pregelatinized starch)

製備方法：未修飾或已修飾澱粉可以熱滾筒(hot drum)或噴霧乾燥機(spray dryer)進行加熱糊化乾燥，製成冷水可糊化(膨潤)粉體，即經由物理修飾方式將熱水糊化型澱粉(cookup starch)轉化為預糊化澱粉(冷水糊化型)。

特性與加工應用：耐熱、耐酸性、耐剪切、及耐冷解凍能力等特性與其原有熱水型相同，預糊化只是其附加修飾特性而已。其再水合(rehydration)能力及最終糊狀體之組織則依製程技術及物理、化學處理方式不同而相異。可溶於冷水，黏稠度稍降，較不易膠凍，預糊化之穀類澱粉(玉米、小麥)因含較多不飽和油脂，易氧化而產生油耗味。

(二)化學性修飾澱粉

1. 交聯澱粉 (cross-linked starch)

製備方法：交聯化或稱直鏈抑制化為最重要之化學修飾方式，藉由雙功能基藥劑與澱粉顆粒中兩個分子之羥基(-OH)連結，進而於加熱程序中控制澱粉顆粒之澎潤與破裂。

特性與加工應用：鍵結方式增加原有氫鍵強度，減緩澱粉顆粒之澎潤速度並減低澎潤顆粒破裂之敏感度。而加熱後之糊狀物黏度較高且厚實、於長時間加熱時較不易裂解、耐酸及耐攪拌(抗剪切)性提高。當交連鍵結量增加時，澱粉顆粒對外界物理、化學干擾之安定性亦增加。但此型修飾澱粉欲達完全糊化、得到最佳黏度所需能量較未修飾前增加，故其糊化溫度亦較未修飾前高。

2. 安定化澱粉 (stabilized starch)

製備方法：一般為磷酸化、酯化、醚化，即於葡萄糖分子接上防老化之分子基團，藉以改變其線性結構，達到在立體結構上阻礙其互相連結的目的，進而穩定澱粉分子在冷凍/藏下之安定架構，降低老化速率。

單澱粉基磷酸鹽 (monostarch phosphate)，為酯化之一種

- (1) D.S (取代程度) > 0.07 ==> 冷水可分散; D.S = 0.01 ~ 0.07 ==> 低糊化溫度
- (2) 糊體黏度提高、透明、不膠凍、組織長(3)帶負電荷; 於含鹽溶液中，黏度下降
- (4) 遇含鋁鹽類即沉澱

二、請回答下列油脂相關問題：

- (一)請以化學結構式說明經純化精製後橄欖油的主要成分。(4分)
 (二)若未經純化精製步驟，則此油中會有那些其他成分存在？並請分別說明其對油脂品質的影響。(12分)
 (三)分別以橄欖油和大豆油作為油炸油時，在相同條件油炸後其過氧化價(peroxide value,POV)有無差異，說明原因。(4分)

【擬答】

橄欖油是一種植物油，最初在地中海一帶被食用。後來逐漸被營銷成為一種「高檔食用油」。從化學組成的角度，它的「特別之處」有三點：

- (1)油酸含量高，可達 70%以上，油酸是一種單不飽和脂肪酸。
 - (2)植物油中還含有一些維生素 E 以及其他多酚類化合物。如果是冷榨的橄欖油，這些成分的含量比較高。一般認為它們具有抗氧化作用。
 - (3)初級冷榨的橄欖油含有許多其他雜質，具有跟其他植物油不一樣的風味。
- (一)精製橄欖油主要成分：精製橄欖油的成分中單元不飽和脂肪酸的比例約達百分之七十七，是各種食用油當中最高的；並富含維他命 E、A、D、K。

名稱	等級	榨油方法	酸價	註
初榨橄欖油	特級初榨橄欖油 (Extra Virgin Olive Oil)	第一道冷壓物理榨油	≤ 0.8%	營養成分最高，適直接涼拌食用
	橄欖原油 (Virgin Olive Oil)	第二道冷壓物理榨油	0.8%~2.0%	營養成分次之
	普通初榨橄欖油 (Ordinary Virgin Olive Oil)	第三道冷壓物理榨油	2.0%~3.3%	必須經過精煉才可食用
精煉橄欖油	純橄欖油 (Pure Olive Oil)	高溫蒸餾物理分離	≤ 0.3%	精製橄欖油加初榨橄欖油。初榨橄欖油的比例，依各個製造商而有所不同，一般是在 10% 以下，有些甚至將近 0%
	精製橄欖油 (Refined Olive Oil)	高溫蒸餾物理分離	≤ 1.0%	看起來顏色為淡黃色且近乎透明，嚐起來也毫無香氣
橄欖粕油	橄欖粕油 (Pomace Olive Oil)	化學溶劑萃取	≤ 1.0%	將第一道或第二道橄欖冷壓後留下來的殘渣，精製成「精製橄欖粕油」(Refined Pomace Olive Oil)，再加入少量的初榨橄欖油

- (二)初提油後所得油脂含有很多雜質，如色素、黏著物、游離脂肪酸、蛋白質、纖維質、水份等，稱為粗油。需經下列方法提純，才能得到高品質食用油脂。精製常用下列方法：物理精製、化學精製、脫色法、脫臭法、冬化法。
- (1)沉澱與脫膠 (2)精製 (3)漂白 (4)脫臭 (5)冬化

油脂中含飽和度高或高融點的三酸甘油酯，在低溫儲藏時會有混濁、固化的情形，製作沙拉時由於油脂出現結晶，導致已形成的乳化現象受到破壞，進而影響食品的外觀與品質，此時進行冬化(winterization)即可改善此問題。

冬化是將高量硬脂酸的油脂置於 0-5°C 下，使產生結晶析出後，再進行離心或過濾去除固體脂。所析出的結晶通常含有高融點的硬脂酸，故硬脂為冬化的主要現象。

玉米油、橄欖油、大豆油及紅花籽油因含飽和脂肪酸少，低溫下不易有結晶析出，故不需冬化處理。冬化使油脂融點降低。

製造蛋黃醬與沙拉醬的原料，都需要經過冬化處理。

(三)POV：過氧化價 (peroxide value, POV)

過氧化價為檢測油脂氧化程度最常用的一種方法，乃利用氧化還原之原理，利用油脂氧化產生氫過氧化物與碘化鉀(KI)作用，使碘離子變成碘分子，再以硫代硫酸鈉(Na₂S₂O₃)滴定碘分子，即可得到過氧化物毫克當量數。

氫過氧化物不穩定，容易隨時間增加而裂解成其他的氧化產物，因此，過氧化價只適合做為油脂氧化初期劣變的指標。通常油脂的過氧化價越高，表示品質越不佳。

油脂中因氧化而產生不穩定之過氧化物，會使油脂之過氧化價 (POV) 提高。

橄欖油：單元不飽和脂肪酸，大豆油：多元不飽和脂肪酸。

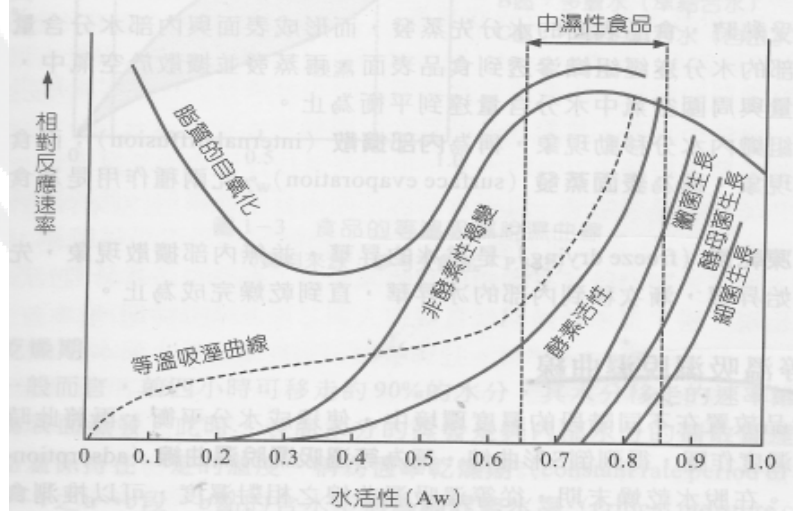
在同樣油炸條件下，大豆油 POV 值高於橄欖油 POV。

三、請圖示說明水活性與脂質氧化反應速率的相關性及等溫吸濕曲線的遲滯現象 (hysteresis) (12 分)

【擬答】

水活性與食品化學成分變化之反應速率相關性

縱坐標為↑相對反應速率，橫坐標為→水活性 A_w 值，如下：



遲滯現象(Hysteresis)：在同一食品，其等溫吸濕曲線（含水率低→高）與等溫脫濕曲線（含水率高→低）通常並不一致，形成一環狀的區間，此現象被稱為「遲滯」(hysteresis)，脂質氧化： A_w 值達 0.7~0.8 時氧化速率最大。當 A_w 降至 0.3 左右時，油脂之氧化速率最低，0.3 以下又反而升高。

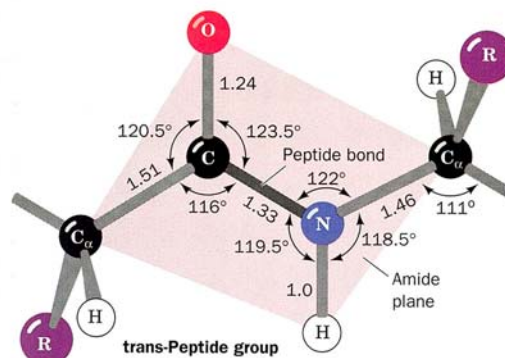
- (1)高 A_w 下(0.7~0.8)：氧化速率高，與油脂可以浮在水面，水中溶氧高，水分子與氧化反應物作用有關。
- (2)低 A_w 下(約 0.3)：氧化速率最低，水分可與氫過氧化物結合，抑制後續反應，且水可提供電子，抑制自由基的形成，水也可與金屬離子水合而減低金屬離子催化油脂氧化的反應。
- (3)極低 A_w 下(0.3 以下)：水分幾乎不存在，原先水分子存在的空間形成多孔狀，增加脂質與氧氣接觸面積，金屬離子也更容易與油脂接觸而催化油脂氧化。

四、請以化學結構式說明蛋白質的胜肽鍵 (peptide bond)。又蛋白質有四級結構，請說明維持其結構的鍵結類型、對應之官能基及破壞之試劑。(18 分)

【擬答】

蛋白質分子利用分子內與分子間的 H-bond、ionic bond、hydrophobic、hydrophilic、van der Waal's 相互作用力，折疊成一個相當有次序的特異性立體結構，並因而產生特異性的功能，蛋白質階層構造一般可分為一級、二級、三級和四級構造，其功能性蛋白質指的是二級、三級與四級構造。

(一)胜肽鍵 peptide bond：Peptide bond：胜肽鍵有順式(cis)與反式(trans)，自然界穩定的胜肽鍵是以反式存在，胜肽鍵在 A205 有強吸光，可用於蛋白質的定量。



(二)蛋白質結構

1. 一級結構 primary structure

一級結構是指胺基酸的排列次序，蛋白質的各個胺基酸有 N-端到 C-端質線排列，二胺基酸間以胜肽鍵鍵結，分子量約為 20,000~100,000 道爾頓(dalton)之間。

一級結構的鍵結包括：氫鍵、雙硫鍵、胜肽共價鍵結等。

2. 二級結構 Secondary structure

二級結構指的是蛋白質的排列上，一定位置上胺基酸的-CO 與-NH 形成氫鍵，因構形不同而有 α -螺旋、 β -板狀、random coil 三種結構，各為二級結構。蛋白質的主要二級結構包括： α -螺旋(α -helix)、 β -平板(β -pleated sheet)及隨機纏繞(random coiled)； α -螺旋為圓筒狀， β -平板為彩帶板條狀。

二級結構的鍵結包括：氫鍵、離子鍵、雙硫鍵、極性鍵結及非極性鍵結等。

3. 三級結構 (Tertiary structure)

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。一蛋白質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、凡得瓦力、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。

4. 四級結構 Quaternary structure

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(dimers)、三偶體(trimers)或四偶體(tetramers)，如血紅素(hemoglobin)為四偶體($\alpha_2\beta_2$)含有二條 α -鏈及二條 β -鏈。

四級結構的鍵結包括：氫鍵、離子鍵、立體結構扭力、凡得瓦力、極性鍵結及非極性鍵結等。

(三)蛋白質官能基的破壞 (變性)

1. 物理性因素：天然蛋白質在極端溫度下，會失去原來結構，而轉變為變性蛋白質。

造成蛋白質變性的物理因素如下：

- (1) 高溫：高溫打斷蛋白質胺基酸的非共價鍵，使蛋白質失去原來構形。
- (2) 高壓：蛋白質在低溫高壓下，壓縮蛋白質的空隙體積而發生變性。
- (3) 剪力：機械性操作剪例如搖動、捏合、搓柔等剪切力，並伴入空氣，是謂氣穴現象，造成變性或沉澱。
- (4) 照射處理：紫外線、 γ -射線與各種電子輻射，改變蛋白質結構。
- (5) 界面：在界面處，蛋白質與水與空氣作用，造成蛋白質變性。

2. 化學性因素：

- (1) 酸鹼值 (pH value)
- (2) 有機溶劑 (organic solvent)
- (3) 有機溶質 (organic solute)
- (4) 清潔劑 (detergent)
- (5) 離液鹽 (chaotropic agent)
- (6) 金屬催化

五、促成油脂自氧化作用 (autoxidation) 的主要起始劑 (initiator) 有那些？其來源為何？並請以反應式說明其如何促進氧化反應的進行。(15 分)

【擬答】

脂質自氧化作用 (auto-oxidation)

油脂氧化時生成自由基(free radical)，與空氣中的氧結合後生成過氧化物(peroxide)，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。

自氧化也發生在含不飽和脂肪酸的油脂，因為光線、助氧化物、酵素等存在而進行一連串氧化反應。

飽和脂肪酸在劇烈作用下才能進行自氧化作用，主要是在探氫鏈上的 β -位置的碳原子先形成氫過氧化碳基，在變成 β -酮酸，稱為酮酸酸敗。

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。

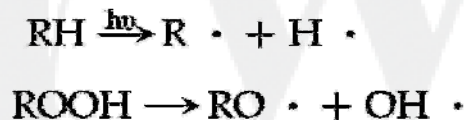
(一)起始期(initiation stage) 起始劑

油脂自氧化反應之影響因子：內在因素(水活性、脂肪酸種類、金屬離子等)與外在因素(氧、溫度、光線等)。

1. 脂肪酸分子的不飽和程度：不飽和雙鍵越多，脂質自氧化速率越快。
2. 氧氣含量
低氧濃度下，脂質自氧化速率與氧濃度成正比；在高氧濃度下，脂質自氧化速率反而不受影響。可使用脫氧劑(oxygen scavenging agent)來提升保存效果。
3. 溫度：溫度升高，脂質自氧化速率加快。
4. 光線：光線促進自由基形成，加速脂質自氧化。
5. 水分含量與水活性
水分含量高，自氧化越強，水分含量降低至 A_w 0.3-0.4，可延緩脂質自氧化，原因如下：
 - (1) 自由基的形成受抑制
 - (2) 與氫過氧化物形成氫鍵，降低轉換速率
 - (3) 形成水合金屬離子，降低催化速率。
6. pH 值：酸鹼值太高或太低，都造成油脂不穩定，產生自氧化。
7. 金屬催化劑
8. 酵素：酵素催化脂質自氧化的進行。

(二) 自由基形成，起始自氧化

形成自由基 ($R\cdot$, $H\cdot$, $OH\cdot$, $RO\cdot$, $ROO\cdot$) 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。



六、說明下列酵素的作用原理及其對食品的影響：(每小題 5 分，共 20 分)

(一) Transglutaminase (二) β -Amylase (三) Pectin esterase (四) Catecholase

【擬答】

(一) Transglutaminase：轉麩胺醯胺酶 Glutamyltransferase，廣泛分布於動、植物與微生物中。在動物組織中之特性為一種血液凝結因子，可促進血液凝固、傷口癒合。

近年來由放線菌屬(*Streptovercillium*)中發現能分泌於胞外之轉麩胺醯胺酶，因此容易大量生產與純化分離，有效降低了製備成本，使其應用價值大為提高，尤其是微生物來源的轉麩胺醯胺酶大部分具有不須要鈣離子作為穩定性化酶的特性，因此可以避免與牛乳酪蛋白、黃豆蛋白等形成沉澱物。

轉麩胺醯胺酶可使蛋白質分子間或分子內之麩胺醯胺酸殘基(glutamine residue)之 γ -羧醯胺基(γ -carboxamide group)與離胺酸殘基之 ϵ -胺基(ϵ -amino group)結合形成 ϵ -(γ -麩醯胺基)離胺酸(ϵ -(γ -glutamyl)lysine)共價鍵結。

若無胺基存在時，轉麩胺醯胺酶則對蛋白質中麩胺醯胺酸殘基之 γ -羧醯胺基行脫醯胺反應(deamidation)之分解作用。

轉麩胺醯胺酶所催化形成之 ϵ -(γ -glutamyl) lysine 鍵結，即使僅有形成少數鍵結，亦會達到明顯改良食品品質之特性，如：提高凝膠性、黏稠性、熱穩定性及保水性等。

(二) β -amylase：澱粉酶中 β -澱粉酶(β -amylase)是澱粉糖化酶，為外切型，由澱粉非環源端的第二糖苷切 α -1,4 葡萄糖苷鍵結的水解酵素，每次從澱粉的非還原端水解一分子麥芽糖。

(三)Pectin esterase:果膠(pectin): 果膠是自柑橘類果皮分離、純化，以半乳糖醛酸(Galacturonic acid)為構成單元，而以鏈狀相重合之高分子化合物。果膠通常以酯化程度高甲氧基果膠(DE 值大於 50%)及低甲氧基果膠(DE 值小於 50%)。

第一類果膠酶為果膠酯酶(pectin esterase)，可分解經甲基酯化之半乳糖醛酸分子上的甲氧基(-OCH₃)。

(四)Catecholase：Catecholase 是兒茶酚酶，是酚酶 Phenolase 的一種，兒茶素酶廣泛存在於植物組織中，常見之水果如：蘋果、梨子、馬鈴薯及香蕉等經削皮或碰撞後，易引起組織中酚酶釋放出來作用酚化物而形成酵素性褐變。

多酚氧化酶(polyphenol oxidase)或稱為兒茶酚酶(catecholase)：主要為作用二元酚形成鄰-苯醌(o-benzoquinone) 或對-苯醌，然後進一步與水結合，形成三羥基化合物或氧化形成羥基醌化合物，繼續聚合反應後會形成黑色素(melanin)。

志聖 食品技師助您金榜題名!