

102 年專門職業及技術人員高等考試第 1 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、試述由最初原料開始至產製高果糖糖漿中所使用之酵素與作用原理。(20 分)

命中特區--講義 3A, page 33

【擬答】

1. 高果糖糖漿製造的最初原料是澱粉，先將穀物磨出澱粉，澱粉含 20-30% amylose 及 70-80% amylopectin，由 D-glucose 以 α -1,4-linked & α -1,6-分支而成的聚合多醣。
2. 澱粉 → 經澱粉液化酶 (α -amylase 內切酶) 逢機水解為葡萄糖、麥芽糖、糊精、低聚糖。
3. 澱粉 → 經澱粉糖化酶 (β -amylase 外切酶)，由非還原端切出麥芽糖。
4. (2&3) 水解醣類 → 經葡萄糖澱粉酶(可水解 α -1,3、 α -1,4、 α -1,6)，也可混合 α -1,6 去分支酶及異澱粉酶(可水解 α -1,6)，此時可將澱粉完全水解為葡萄糖。
5. 葡萄糖 → 經葡萄糖異構化酶(glucose isomerase)將大部分葡萄糖異構化轉換為果糖，即可製成高果糖糖漿(HFCS, high fructose glucose syrup)。

澱粉 $\xrightarrow{\text{澱粉液化酶}}$ 糖精、低聚糖 $\xrightarrow{\text{葡萄糖澱粉酶}}$ 葡萄糖 $\xrightarrow{\text{葡萄糖異構化酶}}$ 高果糖糖漿

二、試述大豆經萃取所得之油脂，須再經那些步驟、條件與目的，方能製得較高品質市售食用油脂。

(20 分) 命中特區--講義 2A, page 27-29

【擬答】

由動物或植物體中，提取的油脂，稱為粗油。不同油脂的提取方式不同，有壓榨法(pressing)、提煉法(rendering)與溶劑萃取法(extraction)等。

由大豆萃取之粗油提油，需經下列方法精製或修飾，才能製成市售較高品質食用油脂。

(一)油脂的純化與精製

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：純化操作的第一步為沉澱(settling)與脫膠(degumming)，目的是為了去除動物或植物的蛋白質、磷脂質、膠渣及水脫膠油中磷的殘餘量應在 20~150 ppm
- (2) 精製：目的為去除油脂中的游離脂肪酸，所以常添加鹼來進行之。以 12~20Be 的氫氧化鈉溶液加至熱油脂中劇烈攪拌一段時間，靜置後分離沉澱物即可得皂腳，該沉澱物可作為精製肥皂的原料。氫氧化鈉的添加濃度、溫度、作用時間及混合方法需視油脂種類不同而予以適當調整
- (3) 漂白：應用酸性白土、活性炭、碳酸鎂及碳酸石灰等吸著劑吸附油脂中的色素。
- (4) 脫臭：油脂本身已含有或加工過程中產生醛、酮等物質，導致不良氣味產生，因此必須自油脂中去除，此過程即稱為脫臭。
利用真空抽氣於脫氣塔中，將油脂由上往下淋灑，配合熱蒸氣處理，使醛、酮等揮發性物質去除，且過氧化物、類胡蘿蔔素及游離脂肪酸受到破壞，進而幫助「臭味」成分脫離。
- (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。

(二)油脂的修飾: 純化與精製油，為了商業化應用，有時還要進一步修飾。

1. 油脂的氫化: 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。

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

(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

(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

2. 交酯化作用 (interesterification): 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。

3. 酵素修飾(enzymatic modification): 以酵素為催化劑，進行油脂交酯化的作用，稱為酵素修飾。採用酵素 1,3-specific lipase，僅在 1-及 3-位置重排，專一性修飾。

脂質酵素修飾之目的:

(1) 改變脂質融點

(2) 修飾不飽和脂肪的質地與穩定性

(3) 提供選擇

脂質酵素修飾的優點:

(1) 反應較緩慢

(2) 不會產生有害副產物

(3) 不會產生反式脂肪

二、水果含不同程度之甲氧基果膠，分別試述其製造果醬時之成膠機制與原理。(20 分)

命中特區--講義 1A, page 60-61, 講義 7A, page 19-21

【擬答】

果膠是由水果、果皮及植物萃取出來的多醣，未成熟水果以不溶性的原果膠(protopectin)存在。隨著水果的成熟，原果膠會受水果中酵素原果膠酶(protopectinase)及果膠酯酶(pectinase)的水解作用，變為水溶性的果膠。如果繼續成熟，變為過熟時，則變為果膠酸(pectic acid)。其中，原果膠及果膠酸均沒有凝膠作用，但原果膠在酸性下加熱會變為果膠。

果膠分子結構可分為直鏈與分支二部分：直鏈部分由 α -D-半乳糖醛酸以 α -(1→4)糖苷鍵鍵結而成的聚半乳糖醛酸(polygalacturonan)，以及其甲基酯化(methylester)的聚半乳糖醛酸酯共同組成，而分支部分則以鼠李糖為分支點，接上半乳糖或阿拉伯糖等側鏈。

甲基酯化果膠之甲氧基(methoxyl; -OCH₃)可會被醯胺基取代。

果膠的凝固機制與甲酯化的比例有關。

甲基酯化度(degree of esterification; DE)在 50%以上，甲氧基含量(methoxyl group, -OCH₃)超過 7%者，稱為高甲氧基果膠 (high methoxyl pectin; HMP)。甲基酯化度(DE)在 50%以下，而甲氧基含量在 7%以下者，稱為低甲氧基果膠 (low methoxyl pectin; LMP)。

高甲氧基果膠其凝膠機制為氫鍵凝膠，其必要條件為低 pH 值、有機酸及需較高蔗糖濃度

低甲氧基果膠之凝膠機制如海藻膠之蛋盒式凝膠，不需要糖參與，可在 pH 2.5~6.5 下凝膠，較不受 pH 影響，但需二價金屬離子如 Ca²⁺，可使羧基形成離子鍵而凝膠，而 Ca²⁺可使凝膠硬度提高。

高甲氧基果膠：需要糖與有機酸協同，才能凝膠。為分子間交互作用而成膠。

低甲氧基果膠：不需糖與有機酸，需要鈣離子。為離子結合凝固成膠。

	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	需要與糖、有機酸等共同作用： 1. 糖：保持由氫鍵所形成的凝膠結構，一般需要 50%以上 2. 酸：可抑制羧基的解離，使果膠多醣分子間形成足夠的氫鍵 3. pH 值：約 2.8~3.5	只須添加鈣或鎂等二價陽離子即可： 二價金屬離子會和已解離之羧基離子形成架橋作用，有助於凝膠硬度提高。 pH 2.5~6.5 下凝膠。
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，有利果膠分子間交互作用。	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、海藻膠、愛玉

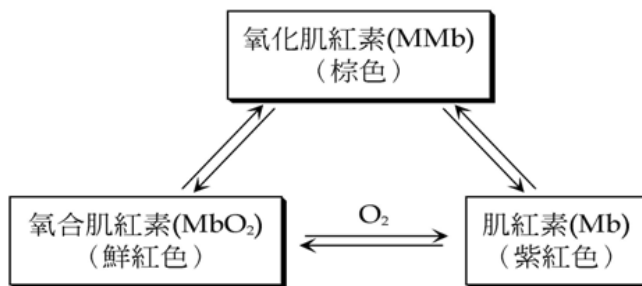
四、分別試述鮮肉與醃漬肉(cured meat)的呈色作用。(20分) 命中特區--講義 4A, page 35-36

【擬答】

肌肉中肌紅素屬於肌漿蛋白，為水溶性之蛋白質，肉類的呈色，肌紅素的影響遠大於血紅素，而影響呈色的因素主要在於原血紅素的紫質環內鐵的狀態(Fe^{2+} 或 Fe^{3+})，以及與其所配位的配位基(如： O_2 、 CO 、 CN 、 NO)，其次是蛋白質部分是否變性。

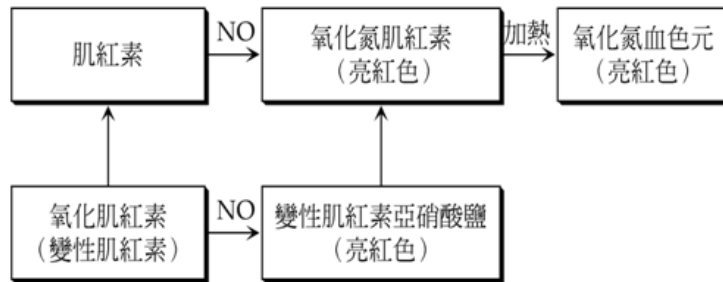
1. 鮮肉的呈色作用

- (1) 鮮肉的呈色乃是動態的平衡，其中最主要的呈色物質為肌紅素、氧合肌紅素與氧化肌紅素(又稱為變性肌紅素)。
- (2) 在鮮肉中三者可互相轉換，而形成鮮肉之肉色，此平衡乃受系統中氧分壓的影響，在氧氣分壓高時有利於氧合肌紅素的形成；反之，當氧氣分壓低時，氧化肌紅素則較易形成。



2. 醃漬肉品的呈色作用

鮮肉加工及儲存的過程中，氧化肌紅素大量增加，肉色漸暗。當醃漬而加入硝酸鹽或亞硝酸鹽時，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。



肌肉保色也是呈色作用不可或缺：

(1)鮮肉保色

鮮肉的包裝若採用完全不透氣的真空包裝，色素為呈現紫紅色之肌紅素，若包裝材質的透氣性低於組織對氧的利用，大量的氧化肌紅素將使肉色呈棕色，若填充一氧化碳(CO)，肌紅素將可形成粉紅色之一氧化碳肌紅素(carboxymyoglobin, Fe²⁺)，可延長新鮮之顏色

(2)加工肉品保色

硝酸鹽及亞硝酸鹽的保色作用，加工肉品的包裝主要在於防止細菌的污染、避光、除氧、嚴防水分損失及增加吸引力。

五、試述下列酵素之作用原理：(每小題 5 分，共 20 分)

(一)Glucose oxidase

(二)Lipase

(三)Nattokinase

(四)Thiaminase

【擬答】

(一)Glucose oxidase 命中特區--講義 3A, page 36

1. 有氧存在下，葡萄糖氧化酶會將葡萄糖氧化成葡萄糖酸-δ-內酯(glucono-δ-lactone)，然後再進一步轉變為葡萄糖酸(gluconic acid)。



2. 葡萄糖氧化酶常應用於液蛋、蛋粉等蛋製品中葡萄糖之去除，以避免與蛋白質形成褐變反應，而降低產品之品質。
3. 葡萄糖氧化酶添加於牛乳中，可防止脂肪氧化，避免產生不良氣味，並有抑制微生物生長之作用。
4. 葡萄糖氧化酶加入果汁中時，可有效降低其中的溶氧量，避免維生素 C 之氧化及減緩果汁之褐色化，達到保持原有風味及品質的效果。
5. 葡萄糖氧化酶添加於飼料中，可去除其中之氧氣，產生的葡萄糖酸可降低 pH 值，有利於改善動物腸道環境，促進乳酸菌有益菌之生長，抑制大腸桿菌、沙門氏菌等有害細菌之繁殖，並可抑制飼料中黴菌生長，避免產生黴菌毒素。

(二)Lipase 命中特區--講義 3A, page 40

脂解酶亦稱為脂肪水解酶，首先發現於哺乳動物組織中，蔬果、植物種子與微生物等均有發現其活性之存在。

1. 人體中脂解酶主要為胰臟所分泌，其功用為分解食物中之脂肪，使三酸甘油酯水解產生游離脂肪酸、單甘油酯、雙甘油酯與甘油。
2. 脂解酶對三酸甘油酯作用之位置主要分為二類，一類為斷裂 1、3 位置的酯鍵，另一類則可斷裂 1、2、3 位置的酯鍵。
3. 脂解酶的特異性包含對三酸甘油酯之分子量、酯鍵位置、脂肪酸種類與立體結構等的不同具有專一性。
4. 脂解酶可產生交酯化反應，控制適當條件時使脂解酶能進行三酸甘油酯中三個醯基或分子間醯

- 基的轉換，以改良油脂的特性使。其適合食品工業上之應用。脂解酶參與交酯化反應。
5. 食品工業上常用的例子為利用脂解酶來作用棕櫚油或葵花油與硬脂酸的混合物，可製備成可可脂之類似產物，因為可可脂為高價格的油脂，使用於製造巧克力，因此藉由交酯化反應，大大提高了產品之應用價值。
 6. 脂解酶之反應若控制不當，則易引起食品之酸敗，並產生肥皂味及酸敗味，前者為長鏈脂肪酸反應所產生，後者則為不飽和脂肪酸氧化而形成。
 7. 食用商品化脂解酶之酵素膠囊可幫助人體對於脂肪之分解與吸收。
 8. 脂解酶可應用於：
 - (1) 酵素性水解油脂
 - (2) 進行逆向的脂質合成
 - (3) 以交酯化反應的方式進行脂質的修飾與改良。

(三) Nattokinase **命中特區--講義 3A, page 36**

納豆菌(*Bacillus natto*)接種於滅菌過的黃豆中進行發酵，可以得到含有納豆激酶(nattokinase)。

1. 納豆激酶是一種絲胺酸蛋白酶，存在於納豆的黏質物中，在 pH 6~12 的範圍內具有很高的穩定性。
2. 納豆激酶的作用方式有：
 - (1) 為血栓溶解酵素，可以直接分解血栓，使其形成水溶性血纖維蛋白分解物
 - (2) 活化人類尿激酶(urokinase)，尿激酶可使血纖維蛋白酶原(plasminogen)活化形成血纖維蛋白溶解酶(plasmin)，而具有溶解血栓的功能
 - (3) 可催化血纖維溶解酶形成量之增加，以提高血栓溶解的效力。

血纖維蛋白 $\xrightarrow{\text{納豆激酶}}$ 水溶性血纖維蛋白分解物

納豆激酶 $\xrightarrow{\text{活化}}$
人類尿激酶
血纖維溶解酶

(四) Thiaminase **命中特區--講義 3A, page 67**

維生素 B₁ 亦稱為噻胺或硫胺素(thiamine)，含有硫、胺基。維生素 B₁ 與 ATP 反應，生成硫胺素焦磷酸鹽(TPP, thiamine pyrophosphate)的輔酶。維生素 B₁ 在體內與二個磷酸根酯化後所形成的噻胺焦磷酸(thiamin pyrophosphate； TPP)為轉酮酶(transketolase)及脫羧酶(decarboxylase)及的輔酶。參與能量代謝路徑。維持正常的神經傳導，是為抗神經炎因子。

噻胺分解酶(thiaminase)是 thiamine 水解酶，是水解維生素 B₁ 的酵素，存在新鮮魚貝肉中，因此生食此類食品會造成維生素 B₁ 缺乏。

淡水魚含噻胺分解酶 I、腸道細菌(仙人掌桿菌屬)含噻胺分解酶 II，都會破壞維生素 B₁ 的結構。

Thiamine \rightarrow 經 thiaminase 水解成 pyrimidine + thiazole \rightarrow 造成維生素 B₁ 缺乏症。