

食品科學文摘叢書 6

食品生物化學

邱健人 編著

食品科學文摘叢書

食品生物化學

邱健人 編著

復文書局

食品生物化學

版權所有



翻印必究

中華民國七十四年二月再版發行

特價 120 元

編著者： 邱 健 人

發行者： 吳 主 和

發行所： 復 文 書 局

地址：臺南市東門路421巷28號

門市：台南市林森路二段63號

電話：(06)2370003·2386937

郵政劃撥帳戶 0032104-6號

No.28, LANE421 DONG-MEN
ROAD TAINAN TAIWAN REPUBLIC
OF CHINA

TEL:(06)2370003·2386937

本書局經行政院新聞局核准登記發給
出版事業登記證局版台業字第0370號

序

食品工業生產的罐頭在一九〇六年外銷額達二億七千萬美，如加上砂糖，冷凍，醃漬，脫水等，值七億美元之多，佔整個農產品輸出值十億美元七成之多，可見食品加工業在本省的經濟扮演着重重要的角色。

然而本省對食品方面的研究，除糖業公司，食品研究所等有較完整體系的研究機構外。比較大型的食品公司或有研究室的設立，但大部份設備簡陋人員不足，永遠無法獲得公司的重視。究其原因不外乎，研究績效太差，對公司無多大貢獻，而被冷落。

但要發展研究，除必需有充足的經費，完善的設備外，足夠的參考書籍也是不可缺少的條件之一。但本省有關食品研究的書籍，除英、日文外，中文書籍可以說少之又少。此是否導致本省食品加工的研究常無績效的原故，也很難說。

吾等有見於此特利用在課餘，翻譯一系列有關食品加工之專門書籍，以供本省食品研究者參考。本書是此系列之一，內容包括食品的生物化學變化，食品的變質反應，酵素在食品加的應用及食品的生物腐敗等四大部份，為食品加工研究者不可缺少之參考資料。

本書承蒙陳建裕、林俊杰等數位就讀台大農化研究同學的幫忙翻譯，及本研究室研究助理游若菡先生的校對等，使本書能順利完成特以致謝。

本書如有誤譯，誤印或有不妥之處，歡迎先進不吝指正，以便再版時修正。

國立中興大學食品科學系微生物(二)

邱健人 謹識

食品生物化學

目 錄

第一章 食品的生物化學變化 ：肉和魚	1
緒論	1
II 肌肉的性質	2
A 構造	2
B 肌肉的收縮	4
III 肌肉轉變成肉類及可食用之魚	6
A ATP 在死後變化的重要性	8
B ATP 的死後代謝作用	10
C 死後的解醣代謝作用	13
D 死後的 pH	15
E 死後解醣代謝作用的時間經過	18
F 解醣代謝的酵素與中間產物的重要性	19
G 死後硬化的時間過程	20
H 魚類與肉類的蛋白質在死後的變化	21
I 肌肉的蛋白質變化	21
J 肌肉蛋白質保水能力的改變	23
K 僵直後期的嫩化	24
L 僵直後嫩化作用的機構	25
IV 自然存在微生物群在魚及肉中所造成的變化	28

第二章 食品中生物化學的變化： 植物 水果與蔬菜收穫後的變化..... 35

I 緒論.....	35
II 呼吸作用.....	36
A 水果.....	37
B 蔬菜.....	42
III 成熟作用的引發.....	46
A 乙烯的產生與呼吸作用間的關係.....	48
B 氧氣和二氧化碳的影響.....	48
C 乙烯作用的機構.....	49
D 乙烯的生化合成.....	50
IV 水果和蔬菜的顏色變化.....	52
A 葉綠素分解的機構.....	53
B 類胡蘿蔔素的代謝作用.....	57
V 收穫後貯藏期間組織的變化.....	58
VI 香味的產生.....	60
VII 收穫後醣類的變化.....	60
VIII 貯藏期間脂質的變化.....	66
IX 蛋白質的合成.....	66
X 有機酸.....	67
XI 果實蔬菜的貯藏.....	69

第三章 食品的褐變反應 79

I 緒論.....	79
II 酵素性的褐變.....	80
A 反應機構.....	80

B	早期對酚酵素的研 究	83
C	酚酵素的受質	83
III	食品及食品加工中的酚酵素	86
A	酵素性的褐變的控制方法	86
IV	非酵素性的褐變	95
A	Maillard 反應	96
B	焦化作用	105
C	褐變的新理論	109
D	抗壞血酸的氧化作用	111
E	非酵素褐變的阻害方法	114

第四章 食品工業中的酵素 123

I	緒論	123
II	關於生物催化作用的早期研究	124
III	酵素的性質	126
A	酵素的蛋白質本性	126
B	輔酵素	126
C	專一性	127
D	酵素的分類	129
E	溫度對酵素的影響	129
F	在食品工業中溫度與酵素活性間的關係	132
G	pH 對酵素的影響	134
H	酵素濃度對反應速度的影響	135
I	受質的濃度對反應速度的影響	136
J	漸進的曲線	138
K	壓力的影響	139

L	輻射的影響	139
M	酵素的阻害作用	140
N	酵素的活化作用	142
O	酵素的有效性	142
IV	酵素在商業上的利用性	143
A	工業上酵素的來源	143
B	工業酵素的生產	144
C	微生物酵素需特別注意事項	145
V	酵素的應用	146
A	醣類分解酵素	147
B	蛋白質分解酵素	155
C	脂肪分解酵素	159
D	氧化還原酵素	162
VI	在食品酵素技術中的新發展—固定酵素	166

第五章 食品的生物腐敗 172

I	緒論	172
II	食品微生物腐敗作用的通論	173
III	碳水化合物的微生物腐敗作用	174
A	果汁和濃縮果汁的生物腐敗作用	180
B	啤酒、葡萄糖及醱酵飲料的微生物腐敗	183
C	植物果膠質的微生物分解和果實蔬菜類軟枯病的產生	189
D	牛奶的微生物腐敗	196
E	原料糖和糖菓的微生物腐敗	200
IV	蛋白質和蛋白質食品的微生物腐敗作用	204
V	食用油脂的微生物腐敗作用	228

第一章

食品的生物化學變化

：肉和魚

I 緒論

在基本上肉類 (meat) 可定義為：用做食物的動物肉體；而美國食品暨藥物管理局 (U. S. Food And Drug Administration) 其較精確的定義為：其生物化學性質與人類相接近之動物肌肉，且具高度營養者 (Meyer, 1964)。魚肉雖然是一種白色肌肉，但却能提供主要的營養來源。其中肉類為高級蛋白質的主要來源，魚肉也是提供人類高品質蛋白質的來源；後者的消費量每年都在增加中。很不幸的，這兩種肉類都是很昂貴的食品。消費量大的都市都出現在世界上較文明進步的區域如歐洲、北美洲、澳大利亞；而在開發中的國家，如非洲、亞洲、拉丁美洲仍缺乏高級的蛋白質，且對於肉類和魚肉的消費量仍很低或根本不存在，結果導致營養不良的事件比率很高。缺乏必需的胺基酸，尤其是離胺酸 (lysine)、甲硫胺酸 (methionine)、色胺酸 (tryptophan)，如何供應此種營養現在已被認為是世界上最迫切的問題，至於食品總產量的不足倒是還在其次的問題。

本章我們計劃將回顧一下到目前所獲得有關將肌肉轉變成肉類及可食魚肉的資料。這兩種都屬於動力學的生化系統，在將肌肉轉變成

肉類及可食魚肉的過程中發生的許多反應，可用生物化學及物理化學的術語來解釋。關於這個主題，已有許多的文獻發表過，但某些方面特別是死後軟化 (postmortem tenderness) 的問題仍未被完全了解。Whitaker(1959) 指出每年所發表討論有關肌肉生物化學及生理學的報告超過五百篇以上，因而目前肌肉收縮的機構了解較為清楚 (Huxley, 1964)。

將討論的題目包括從動物或魚死後所已知或想像可能發生的生物化學及物理化學的變化，到死後軟化形成的問題。愈了解這些所涉及的變化，對於生產高品質(嫩度、含汁量、香味及色澤各方面)的肉或魚，將有很大的貢獻。

II 肌肉的性質

A 構造

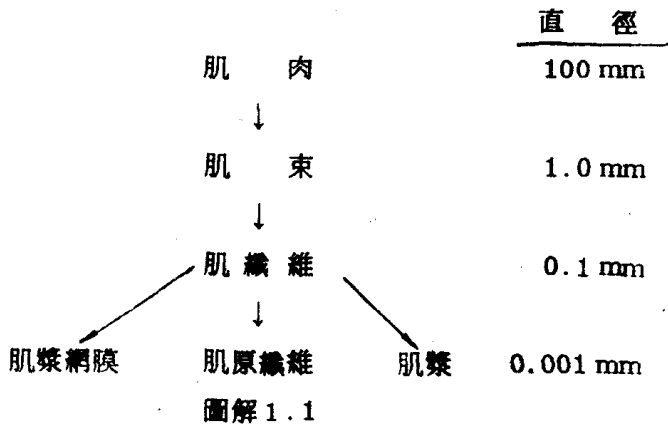
肌肉可分為三大類，(1)橫紋肌又名隨意肌 (striated or voluntary muscle)，是組成瘦肉的部份；(2)平滑肌肉又稱為不隨意肌 (unstriated or involuntary muscle)，例如胃壁的肌肉；(3)心肌，一種位於心臟壁的高度分化組織。

肌肉的基本構成單位為肌纖維，係一種多核、圓筒狀的細胞，外層圍以一層肌纖維膜 (sarcolemma)。許多肌纖維再集成肌束 (fiber bundles)，外面再以肌束膜 (perimysium) 的結締組織包著。一種單一的肌肉就是由這許多的肌束，以結締組織相結合，然後最外層再覆以一種結締組織鞘，即肌外膜 (epimysium) 而成。關係肉及魚質地及可食性的結締組織包括有纖維性的纖維膠元蛋白質 (fibrous protein collagen)，網狀蛋白質 (reticulin) 及彈性硬蛋

第 1 章 食品的生物化學變化：肉和魚

白 (elastin)。魚肉的結締組織要比溫血動物肉的結締組織多得多，故對於軟化問題的影響也較少。

肌纖維包含許多的肌原纖維 (myofibril)，它的厚度為 1-2 μ ，是肌肉收縮之單位，魚類之骨骼肌與哺乳動物的不同，在於它們所分佈於結締組織間的纖維要短得多。肌原纖維彼此以很細的網狀管分開著，此網狀管即所謂的肌漿網膜 (sarcoplasmic reticulum)。介於肌纖維間之汁液，即為肌漿 (sarcoplasm)，肌漿中尚含有粒線體 (mitochondria)，酵素，肝糖，腺嘌呤三磷酸 (adenine triphosphate，以下均簡稱為 ATP)，肌酸及肌紅蛋白 (myoglobin)，以上所討論的肌肉分類體系，摘要如圖解 1.1



每一個肌原纖維均具橫紋，此為其在解剖學上之重要特徵，不管是魚類或肉類其橫紋的形式均很類似。橫紋乃是由深色的 A 一帶 (A-bands) 與淺色的 I 一帶 (I-bands) 交互出現所組成，而 A 一帶、I 一帶之中間部分，又分別有 H 區 (H-zone) 與 Z 一帶 (Z-band) 分隔之，一個小肉片 (sarcomere) 即是兩個相鄰的 Z 一帶所構成之原纖維 (fibril) 單位，如圖 1.1 所示：

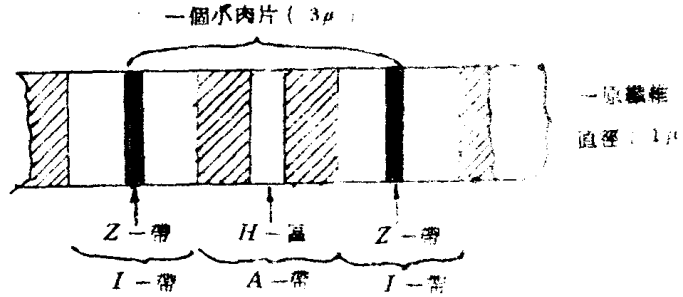


圖 1.1 顯示出一小肉片所包含之各種帶

由電子顯微檢查証實，每一原纖維由兩組絲狀物 (filament) 組成；較濃厚之一組由肌球蛋白 (myosin) 組成，較薄之一組則含有 F-肌纖蛋白 (F-actin)。這兩組絲狀物排列於原纖維中之情形，如圖 1.2 所示：

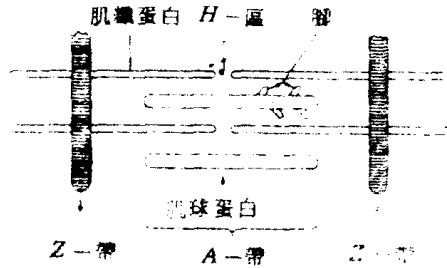
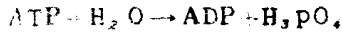


圖 1.2 顯示絲狀物的排列情形

B 肌肉的收縮

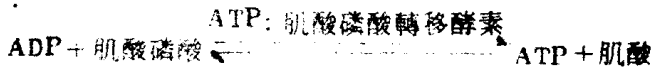
雖然大部分有關的研究均以哺乳動物的肌肉為對象，但我們也可想像，魚類肌肉也應具有類似的變化。橫紋肌之收縮及鬆弛顯然與肌纖蛋白、肌球蛋白及 ATP 間之交互作用有關。肌球蛋白含高活性的腺嘌呤核苷三磷酸分解酵素 (adenosinetriphosphatase, 以下均簡稱爲 ATPase)，此 ATPase 要求鎂與鈣離子的存在。此酵素催化 ATP 的分解，因而提供肌肉收縮時，能量的起點或來源。



$\Delta G^\circ = 298$ (在 25°C 標準自由能變化為 -11.5 Kcal/mole)

經由中樞神經系統可將刺激傳達至肌肉纖維，結果導致從肌漿網膜釋出鈣離子。這些鈣離子接着又能將在鬆弛狀態時，將 ATP 自其惰性之鎂複合體形式中釋放出來。鈣離子也會刺激肌球蛋白的 ATPase，結果發放能量，此能量又將經由肌動蛋白絲狀物對肌球蛋白絲狀物滑動作用的結果而發生肌肉的收縮，形成可收縮的肌動球蛋白 (actomyosin) (Huxley, 1964)。停止刺激後，鈣離子會被鬆弛因子 (relaxing factor) 移走，因此，肌漿網膜的作用就好像是個鈣泵 (calcium pump) (Newbold, 1965)。在鬆弛的狀態下，ATPase 的活性變得被阻害，而 ATP 及鎂的複合體再被形成而隔在肌動蛋白與肌球蛋白絲狀物之間 (Lawrie, 1966)。

肌肉中的 ATP 由兩個來源再生。在生活的肌肉組織中 ATP 的主要來源係由好氧性呼吸的作用而來，雖然它也可經 Lohmanw 反應產生：



ATP: 肌酸磷酸轉移酵素 (ATP: creatine phosphotransferase) 與肌酸磷酸 (creatine phosphate) 皆分佈於肌漿中，而它們所催化的反應在健康良好條件下使得肌肉疲乏，這是很重要的，此即表示需即刻再合成 ATP。這使得肌肉的活性能繼續不斷直到充分量的 ATP，再由碳水化合物分解而產生為止。

鬆弛狀態下之肌肉，ATP 與鎂皆同時存在而 ATPase 則受抑制，此為動物死亡後隨意肌所立即進入的狀態。在此期間肌肉呈現柔軟、易彎曲且具相當程度之張力 (extension)。

由於魚之肌肉是由紅白兩類肌肉組成，在詳細研究之下發現其僵直的收縮與特殊肌肉並不同。雖然隨魚的種類不同，紅白兩種肌肉之

比例也不一樣。但不管是任何種魚類，其紅色肌肉從不超過總肌肉之10%。例如鯖魚其紅色肌肉的特徵為含高量的肌紅蛋白(myoglobin)及特殊的蛋白(Hamoir 與 Korosu, 1965)。紅色肌肉的僵直收縮證實要比白色肌肉之收縮大得多，如圖1.3所示，且更近於哺乳動物之肌肉收縮(Buttkus, 1963)。

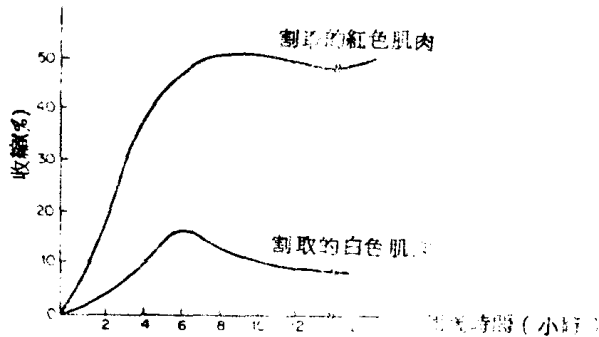


圖 1.3 長身鱈魚在 20°C 下，割取的紅白色肌肉之僵直收縮 (Buttkus, 1963)

有關收縮、張力及彈性，在死後魚類肌肉的死後僵硬理論中，所扮演的角色，至今仍不很清楚。Bate-Smith 與 Bemis (1956) 於研究兔子的肌肉時發現，在尚未變僵硬前之僵直時期 (rigor period)，肌肉會縮短很多且很少於室溫下發生。反之，長身鱈魚與鯖魚的紅色肌肉却於 20°C 下，同樣發生死後收縮，收縮之速率可顯示出魚在死前的狀態 (Buttkus, 1963)。因如前面所述白色肌肉通常被認為是營養的魚肉，故大部分的研究也以此組織為對象。但紅色肌肉在死後魚體之變化的重要性仍是不容忽視，因為到目前為止處理魚類之工廠，尚無法使此兩類肌肉分開。

III 肌肉轉變成肉類及可食用之魚

動物或魚類從死亡到被消費之間一定要經過一段時間，在此期間

，必然會發生，許許多多生物化學及物理化學方面的變化，在此變化所涉及的整個過程，可分成三個階段。

1 僵直前期，此時的肌肉組織仍很柔軟且易於彎曲，在生物化學方面的特徵為 ATP 及肌酸磷酸的減少，如同在活躍的解醣代謝作用 (glycolysis) 中一樣。

2 僵直期 (死後硬化) 僵直可發生於死後 8—12 小時，在哺乳動物可延遲至 15—20 小時後才開始，視後節所將討論到的許多因素而定。魚類之僵直期通常較短，通常在死後 1—7 小時發生，但也有許多的因素決定其延遲的時間 (duration)。

3 僵直後期，此時，不管是肉類或魚類均逐漸軟化，感覺上令人能接受為一種老化的變化。哺乳動物之肉，若儲藏於 2°C 的溫度，經二、三個星期，緊接於僵直期之後，可達到最好的被接受性。

魚類僵直硬化之重要性，很快即為各魚類加工廠所認清，除了有延緩微生物腐敗的作用外，通常也是提供消費者判定新鮮與否之依據。僵直期對於分割魚塊是很不利的，因為此時魚體太硬，很不易進行此分割程序，故常在僵直溶解後進行分割，或是在打撈上漁船之後，在僵直硬化之前進行分割。

死亡後的主要變化，摘要於圖 1.4。

動物或魚類一旦死亡，血液就停止流動，緊接著在肌肉裡發生一連串複雜的變化。為使動物軀體增加可食性並保持品質起見，應儘可能把血液放出來，此是因為血液為腐敗微生物生長的理想培養基。至於魚類，只有少數大型魚類才會流血，且其血液與溫血動物不同，凝固得相當快。現代化拖撈漁船之出現也帶來新問題，特別是在海中冷凍之肉塊表面，常發生褪色情形。在僵直前處理的鱈魚肉塊裡，此種褪色就好像是此魚類血液受到變性血紅素 (methemoglobin) 之表面污染般。(Kelly and Little, 1966)。研究人員後來發現海鱈

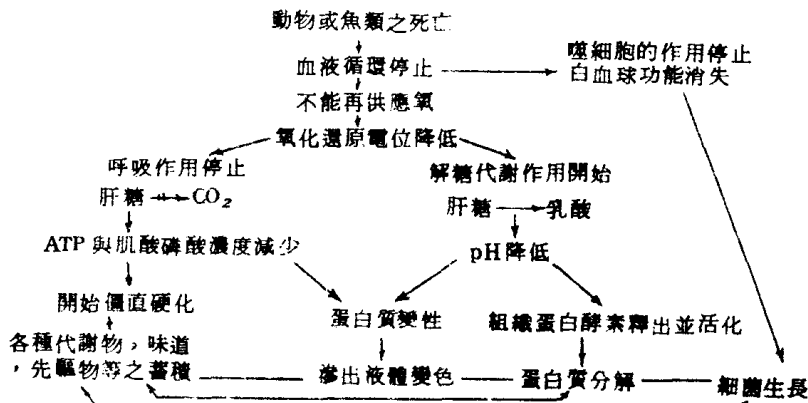


圖 1.4 動物及魚類死亡後之主要變化 (Lawrie, 1966 繪製)

(*Sebastes marinus*) 與鱈魚 (*Gadus morhua*) 僵直前期的肉塊現象，可利用正確的放血技術來防止。

使血液循環即刻有效停止並使血液從肌肉中移開的方法，乃終止氧氣之供應。此是因電子傳遞鏈 (electron transport chain) 及氧化性磷酸酯化作用機構 (oxidative phosphorylation mechanisms) 不能再繼續進行，結果 ATP 不能再合成。

A ATP 在死後變化的重要性

動物或魚類死亡後，由於肝糖不再能被完全氧化成二氧化碳與水，以致供應肌纖維中的 ATP 主要來源中斷。於是嫌氣性代謝作用 (anaerobic metabolism) 取而代之，而使肝糖轉變成為乳酸。反之，在正常的好氣性條件下，氧化每一肝糖的葡萄糖基單位，可產生 39 分子的 ATP，而在嫌氣性解糖代謝作用中，每一六碳糖單位的分解，却只能產生 3 分子的 ATP。此外，因肌漿中 ATP 的繼續作用，使得 ATP 的含量減少，而釋出的無機磷酸又為肌肉的磷酸酯化酵素 (muscle phosphorylase) 催化肝糖的磷酸酯化作用成為葡萄糖-1-磷酸時所必需。

死後有一段時期，肌肉中 ATP 的濃度因受活性肌酸激酵素 (creatine kinase) 的促進仍維持一定。此時，腺嘌呤核苷二磷酸 (adenosine diphosphate, 以下均簡稱之為 ADP) 係因 ATP... 活性增加而增加，會受此肌酸激酵素之影響而再與磷酸結合成 ATP，同時也產生游離肌酸 (American Meat Institute Foundation, 1960; Lawrie, 1966; Newbold, 1966)。死後初期，即僵直前期，ATP 之量多少維持一定，但是肌酸磷酸的量却降得很快。例如，充分休息且放鬆狀態下之兔子，其肌肉裡之肌酸磷酸在死後當時含量甚高，但在 ATP 可測出減少量之前，其值會很快降成原先量之 30% (Bendall, 1951)。死後的家禽肌肉，也有此類似之肌酸磷酸很快降低且肌酸被釋出之情形發生 (De Fremery, 1966)。游離肌酸之產生，一般咸信乃為家禽死後短時間內會有 pH 升高的原因。

哺乳動物之肌肉，在死後數小時仍能維持其 ATP 數量，而魚類之骨骼肌通常所含 ATP 濃度却是降得很快 (Tomlinson and Geiger, 1962)。當然，某些魚類也可使 ATP 量維持一段時間，但必須是被捕捉前並未受到追逐、殺戮者。哺乳動物肌肉內 ATP 與肌酸磷酸量間的關係，經研究後發現與魚類骨骼肌相一致。(Partmann, 1965)。

因肌酸內的 ATP... 活性不變以及肌酸磷酸的消失，最後終會使 ATP 的量減少。也有人認為，死後動物肌肉中 ATP 減少的現象中，肌原纖維的 ATP... 很可能扮演一重要角色 (Briskey *et al*, 1966)。死後解糖代謝作用雖可繼續產生 ATP，但其速率太慢不足以補充被消耗的 ATP，以致總 ATP 量就呈現減小的趨勢。

因為 ATP 分佈於肌纖維蛋白與肌球蛋白絲狀物間，而使肌肉保持柔軟可彎曲性，故它的存在特別重要。當 ATP 的量減少時，肌纖維球蛋白 (actomyosin)，漸漸地變成僵硬稱爲僵直硬化。因 ATP