

高等学校专业教材

食品保藏学

刘建学 主 编
李里特 主 审

图书在版编目(CIP)数据

食品保藏学/刘建学主编. —北京:中国轻工业出版社,
2006.9

高等学校专业教材

ISBN 7-5019-5528-X

I. 食... II. 刘... III. 食品-保藏-高等学校-
教材 IV. TS205

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 083491 号

责任编辑:马妍 责任终审:劳国强 封面设计:刘鹏
版式设计:马金路 责任校对:李靖 责任监印:胡兵 张可

出版发行:中国轻工业出版社(北京东长安街6号,邮编:100740)

印刷:印刷厂

经销:各地新华书店

版次:2006年9月第1版第1次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:17.75

字数:467千字

书号:ISBN 7-5019-5528-X/TS·3210

定价:32.00元

读者服务部邮购热线电话:010-65241695 85111729 传真:85111730

发行电话:010-85119817 65128898 传真:85113293

网址:<http://www.chlip.com.cn>

Email:club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社读者服务部联系调换

50950J4X101ZBW

前 言

食品保藏学是食品科学与工程专业的本科必修课程,它是食品工艺及食品加工技术的理论基础。但目前能够系统地讲述食品保藏学的著作还不多,一般是从食品工艺及其他教科书内摘选有关食品保藏的内容向学生讲授,特别是随着高等学校教育教学改革的深入,教学内容与方法必须跟上这一时代要求,而且,在与国内兄弟院校的同行交流中,大家普遍认为,以食品保藏学课程为主线,工艺课程可以分为果蔬加工、粮油加工、畜产品加工、水产品加工、乳制品加工等不同方向,以便各高校根据自己的特色进行专业课程的设置与建设。因此,作者根据多年的教学实践,结合国内外最新科技成果编写此书,希冀能达到上述目的。

本书共分10章,主要讲述国内外流行的食品保藏基本理论和方法,并融进了一些新的保藏理论和技术。每章内容以食品保藏的基本原理、保藏方法对食品品质的影响、保藏技术及设备为主线,突出工程优势,加强应用基础,适合不同食品领域的读者参考和自学。

本书由河南科技大学组织编写,第1、2、3、4章由刘建学、易军鹏、李欣编写,第5、8、10章由朱文学、刘云宏编写,第6、7、9章由张仲欣、康怀彬编写,徐宝成对书稿进行了电子统排并参与部分内容的编写。感谢李里特教授、李琳教授等专家对本书提出的宝贵意见。

由于编者水平所限,保藏技术发展迅速,不足乃至错误之处在所难免,恳请读者和专家批评指正。

编 者

序 言

现代食品加工要解决的主要问题之一就是保藏。因为工业化制作的食品有一个流通、销售的过程,保证一定时期内食品品质稳定是该食品能否成为商品的前提。另外,食品安全问题历来是食品质量的关键,而加工食品的安全问题往往就出在保藏环节。因此,食品保藏学是大学食品科学与工程专业的必修课程,也是食品工艺及食品加工技术的重要内容。食品保藏学是阐述食品在贮藏、流通及消费过程中的化学特性、物理特性、生物特性的变化规律或变化趋势,说明这些变化对食品品质及其保藏性的影响,以及控制食品品质变化应采取的技术措施的一门科学。食品保藏学虽是一门传统课程,也有不少教材,但随着食品安全问题的突出,食品加工技术的进展,内容也需要不断更新。

作者根据其多年教学科研经验,考虑到应以《食品保藏学》课程为主线,把食品工艺课程分为果蔬加工、粮油加工、畜产品加工、水产品加工、乳制品加工等不同方向,以便于专业课程的设置与教学。此外,作者借鉴国内外同类教材之长,吸收众多的最新科研成果,融入自己多年来的科研成果和专业工作经验,使教材内容更加充实和有新意。

本教材在绪论中分析了食品品质变化的热力学规律、动力学规律及其数学模型,然后分章节介绍了食品的化学成分及其在保藏中的变化,总结了我国食品传统的保藏原理和技术,如食品低温保藏原理、食品气调保藏原理、食品干燥保藏原理、食品罐藏原理、食品熏藏和发酵保藏原理、食品保鲜保藏等,同时还介绍了近年新发展起来的一些保藏技术,如食品辐射保藏、食品高压保藏及食品化学保藏等。每章内容以食品保藏的基本原理、该保藏方法对食品品质的影响、保藏技术及工程设备为线索,突出了工程技术和实际应用方法,便于学生系统学习及不同食品领域的读者参考和自学。

在“增强自主创新能力,建设创新型国家”的今天,科学技术发展异常迅速、科技成果日新月异,食品保藏技术也得到飞快发展。相信该教材会对我国食品保藏课程的发展起到推动作用,同时也会满足广大读者的学习需要。

中国农业大学教授



目 录

1 绪论	(1)
1.1 食品品质	(1)
1.1.1 食品的食用品质	(1)
1.1.2 食品的附加品质	(1)
1.2 食品品质变化的规律	(2)
1.2.1 食品品质变化的热力学规律	(2)
1.2.2 食品品质变化的动力学规律	(3)
1.3 食品保藏方法	(9)
1.3.1 抑制食品生命活动的保藏方法	(10)
1.3.2 维持食品最低生命活动的保藏方法	(10)
1.3.3 利用无菌原理的保藏方法	(10)
1.3.4 利用生物发酵保藏的方法	(10)
2 食品化学成分及其在保藏中的变化	(11)
2.1 食品化学成分	(11)
2.1.1 蛋白质	(11)
2.1.2 糖类	(14)
2.1.3 脂类	(14)
2.1.4 维生素	(16)
2.2 食品成分在贮藏中的变化	(17)
2.2.1 食品褐变	(17)
2.2.2 淀粉老化	(19)
2.2.3 脂肪酸败	(20)
2.2.4 微生物引起的品质变化	(22)
2.3 食品原料在保藏过程中的品质变化	(23)
2.3.1 果蔬类物料在保藏中的品质变化	(23)
2.3.2 肉类物料在保藏中的品质变化	(25)
2.3.3 乳、蛋类物料在保藏中的品质变化	(27)
3 食品低温保藏	(28)
3.1 食品低温保藏的基本原理	(28)
3.1.1 食品低温保藏的分类	(28)
3.1.2 食品低温保藏的基本原理	(28)
3.2 食品的冷藏	(32)
3.2.1 冷却方法及控制	(32)
3.2.2 食品冷藏技术	(33)
3.2.3 冷却过程中冷耗量的计算	(37)

3.2.4	食品在冷却冷藏过程中的变化	(38)
3.3	食品的冻藏	(39)
3.3.1	食品冻结过程的基本规律	(39)
3.3.2	冻结方法	(43)
3.3.3	食品冻结与冻藏技术	(44)
3.3.4	食品在冻结、冻藏过程中的变化	(48)
3.3.5	食品冻结、冻藏过程中冷耗量和冻结时间的计算	(50)
3.4	冷却装置	(54)
3.4.1	冷水冷却(cold water chilling)	(55)
3.4.2	碎冰冷却(ice chilling)	(55)
3.4.3	真空冷却(vacuum chilling)	(56)
3.4.4	其他冷却方法简介	(56)
3.5	冻结装置	(57)
3.5.1	空气冻结装置	(57)
3.5.2	间接接触冻结装置	(64)
3.5.3	直接接触冻结装置	(68)
4	食品的气调保藏	(72)
4.1	食品气调保藏原理	(72)
4.1.1	气调保藏的基本原理	(72)
4.1.2	气体成分对食品保藏的影响	(72)
4.2	食品气调方法	(75)
4.2.1	自然气调法	(75)
4.2.2	置换气调法	(75)
4.3	气调保藏设备	(76)
4.3.1	气调保藏库	(76)
4.3.2	薄膜封闭气调法	(86)
4.3.3	真空预冷气调贮藏保鲜	(87)
4.3.4	真空预冷减压气调贮藏	(91)
4.3.5	真空冷却红外线脱水保鲜技术	(94)
5	食品干燥保藏	(98)
5.1	食品干燥保藏原理	(98)
5.1.1	湿物料的水分活度与平衡水分	(98)
5.1.2	解吸与吸附	(100)
5.2	食品在干燥过程中的主要变化	(103)
5.2.1	物理变化	(103)
5.2.2	化学变化	(104)
5.2.3	对微生物生长的影响	(108)
5.2.4	食品干燥贮藏所需的最低水分	(108)
5.2.5	评价干制品品质的指标	(110)
5.3	食品的干制方法及设备	(112)

5.3.1	干燥工艺的选用与确定原则	(112)
5.3.2	接触干燥	(114)
5.3.3	空气对流干燥	(116)
5.3.4	真空干燥	(124)
5.3.5	能量场作用下的干燥	(128)
6	食品罐藏	(131)
6.1	食品罐藏原理	(131)
6.1.1	罐藏食品的腐败菌	(131)
6.1.2	微生物的耐热性	(131)
6.1.3	影响微生物耐热性的因素	(134)
6.1.4	罐藏食品杀菌的热传递	(136)
6.1.5	杀菌条件下酶的失活	(137)
6.1.6	罐藏食品杀菌时间及 F 值的计算	(137)
6.1.7	罐藏食品杀菌工艺条件的确定	(141)
6.1.8	罐藏食品常用的杀菌方法	(142)
6.2	食品罐藏方法	(143)
6.2.1	罐藏原料的选择及预处理	(143)
6.2.2	装罐和预封	(144)
6.2.3	罐头的排气	(145)
6.2.4	罐头的密封	(148)
6.2.5	罐藏食品的杀菌	(149)
6.2.6	罐藏食品的冷却	(149)
6.2.7	罐藏食品的检验	(150)
6.3	罐藏食品的保藏性	(150)
6.3.1	罐藏食品的变质	(150)
6.3.2	罐藏容器的损坏和腐蚀	(153)
6.4	食品软罐藏方法	(155)
6.4.1	软罐藏的包装材料	(155)
6.4.2	食品软罐藏方法	(156)
6.4.3	食品软罐藏的特点	(156)
7	食品辐照保藏	(158)
7.1	食品辐照保藏的特点	(158)
7.2	食品辐照保藏的基本原理	(159)
7.2.1	辐射单位	(159)
7.2.2	食品辐照的化学效应	(159)
7.2.3	食品辐照的生物学效应	(162)
7.3	影响食品辐照保藏的因素	(165)
7.3.1	放射线的种类	(165)
7.3.2	照射剂量	(166)
7.3.3	间歇照射	(166)

7.3.4	微生物的状态	(166)
7.3.5	照射过程中的温度	(166)
7.3.6	氧气	(167)
7.3.7	水分含量	(167)
7.3.8	pH	(168)
7.3.9	化学物质	(168)
7.4	食品辐照保藏方法	(169)
7.4.1	放射线辐照应用	(169)
7.4.2	食品辐照保藏	(169)
7.5	食品辐照的安全卫生与法规	(171)
7.5.1	辐照食品的安全性	(171)
7.5.2	辐照食品的管理法规	(175)
7.6	食品辐照装置	(175)
7.6.1	辐照装置的分类、组成	(175)
7.6.2	辐射源	(175)
7.6.3	辐照装置	(177)
8	食品超高压保藏	(180)
8.1	超高压对食品成分及微生物作用机理	(180)
8.1.1	超高压下水的特性变化	(181)
8.1.2	超高压处理对食品成分的影响	(181)
8.1.3	超高压对微生物的影响	(183)
8.1.4	超高压对食品中酶的影响	(187)
8.2	超高压食品保藏	(191)
8.2.1	超高压保质贮藏	(191)
8.2.2	超高压杀菌	(191)
8.3	超高压加工装置	(200)
8.3.1	超高压加工的工艺流程	(200)
8.3.2	食品加工装置的结构特点	(201)
8.3.3	加压设备	(201)
8.3.4	超高压容器	(202)
8.3.5	辅助装置	(203)
8.3.6	食品超高压加工装置	(203)
8.3.7	传压介质	(205)
8.3.8	超高压密封结构及材料	(206)
9	食品腌渍、烟熏与发酵保藏	(207)
9.1	食品腌制保藏	(207)
9.1.1	腌制食品的特点	(207)
9.1.2	食品腌渍保藏的理论基础	(208)
9.1.3	食品腌制方法	(211)
9.1.4	腌制过程中有关因素的控制	(215)

9.1.5 腌制过程中食品品质的变化	(218)
9.2 食品烟熏保藏	(222)
9.2.1 烟熏目的	(222)
9.2.2 熏烟成分	(223)
9.2.3 熏烟的产生	(225)
9.2.4 熏烟的性质	(226)
9.2.5 腌制品上熏烟的沉积	(226)
9.2.6 烟熏装置	(226)
9.2.7 燃料的性质	(227)
9.2.8 烟熏时的加热蒸煮	(228)
9.2.9 冷熏和热熏	(229)
9.2.10 液态烟熏制剂	(229)
9.3 食品发酵保藏	(230)
9.3.1 发酵对食品品质的影响	(231)
9.3.2 微生物在食品中作用的类型	(231)
9.3.3 控制食品发酵的因素	(233)
10 食品化学保藏	(237)
10.1 概述	(237)
10.2 食品化学防腐保藏	(237)
10.2.1 化学防腐保藏原理	(237)
10.2.2 食品防腐剂的种类、特性及使用	(238)
10.3 食品化学杀菌保藏	(248)
10.3.1 杀菌剂的作用机理	(248)
10.3.2 食品杀菌剂的种类及特性	(250)
10.4 食品抗氧化保藏	(256)
10.4.1 食品抗氧化保藏原理	(256)
10.4.2 食品抗氧化剂种类和特性	(257)
10.4.3 食品脱氧剂	(264)
10.5 食品化学保鲜保藏	(266)
10.5.1 食品化学保鲜保藏原理	(266)
10.5.2 保鲜剂种类及其性质	(266)
参考文献	(268)

1 绪 论

食品保藏学是研究食品贮存、防止变质的基本理论或理论根据,它回答为什么食品会变质,在特定条件下,通过一定的技术进行控制就不会变质的问题。本课程内容涉及到食品保藏的原理及相应技术、工艺及参数,以及相关设备。通过本课程的学习,应掌握目前最常用的食品保藏理论和方法,如维持最低生命活动的保藏方法,冷冻、罐藏、干藏、烟熏、腌制、辐射等保藏理论和方法,同时了解有关食品保藏及其保藏技术的最新理论和发展动向。任何食品离不开保藏,没有食品保藏就没有食品的流通、就没有市场,食品保藏是维护食品品质,减少损失,实现四季均衡供应的重要措施,具有重要的经济效益和社会效益。它既是食品工艺课程的必备基础,又是一门独立的技术课程,是食品科学与工程专业的必修课。

1.1 食品品质

食品品质是指食品的食用性能及特征符合有关标准的规定和满足消费者要求的程度。食品的食用性能是指食品的营养价值、感官性状和卫生安全性。食品的特性是指不同食品的品质特点,这两个部分是食品品质的主要内容。有关标准的规定是指由有关权威部门发布的对食品品质的要求或食品品质主要标准的内容,即食品的质量标准。满足消费者要求的程度主要是指消费者在生理上、心理上和经济上对食品要求的满足程度,其中包括卫生安全的需要、营养保健的需要、客观享受的需要、物美价廉的需要、审美和其他方面的特殊需要等。不同消费者对食品品质的要求并不相同,为了适应广大消费者的不同需要,食品的种类和品种要不断地增加。

因此,食品品质既包括食品本身所固有的食用品质,又包括不同食用者对食品的不同要求,其中最重要的因素有:食品的卫生品质、营养品质、感官品质、流通品质,食品的贮藏性、方便性、科学性、文化性、艺术性、经济性、合理性等。这些不同的品质因素可概括为食品的食用品质和附加品质两大方面。

1.1.1 食品的食用品质

食用品质是指食用者在食用过程中能感觉到的或对食用者健康能产生影响的部分。前者主要包括食品的感官品质,后者主要包括食品的卫生品质和营养品质。食用品质是食品品质最主要的组成部分。

1.1.2 食品的附加品质

人们对食品的品质要求除了食用品质之外,还希望食品具有其他的功能,如对工业食品,人们要求其包装妥善、可耐贮藏、携带方便、开启简单、食用便利、价格便宜等。对某些特殊食品,如保健食品、快餐食品、旅游食品、绿色食品等,人们还分别对其保健功能、快捷程度、包装装潢、文化品位、环境保护等提出要求。这些除了食品食用品质之外的其他要求就构成了食品的附加品质。显然附加品质也应是食品品质的重要组成部分,因为它们与能否满足消费者的

要求有直接关系。

1.2 食品品质变化的规律

1.2.1 食品品质变化的热力学规律

食品品质变化所遵循的规律之一是热力学规律。研究这一规律的基础是热力学的基本原理和耗散结构的基本理论,主要研究食品体系的状态与结构,从体系的有序化与无序化的角度来研究食品体系的稳定性、食品品质的变化方向 and 变化趋势,而不研究食品品质的变化速率。

1877年, Boltzmann把熵与分子热运动联系起来,他认为孤立体系的自发运动中,分子状态的最可能分布是混乱分布,一个孤立体系中熵的自发增加与该体系混乱度的增加是相应的,并证明熵和混乱度的对数成正比,即:

$$S = k \ln \psi$$

式中 S ——体系的熵
 k ——玻耳兹曼常数
 ψ ——混乱度

由上式可见,若熵值变大,则体系的混乱度增加,无序度(无序是指体系内各种联系的混乱性和无规律性)增加;若熵值变小,则体系的混乱度减小,有序度(有序是指体系内各种联系的秩序性和规律性)增强。

1.2.1.1 体系的状态

(1) 平衡态 当一个体系不受外力作用或处在不变的外力场中时,经过一定时间(可能十分漫长),将达到一个宏观性质不随时间变化的状态,这就是热力学中所描述的体系处于平衡态。处于平衡态的体系,其分子和原子仍处于不断的运动中,但这种运动的平均效果不变,因而表现为体系的宏观性质不变,因此热力学描述的平衡态是一种动态平衡。如食品中水分的蒸汽压和环境的水蒸汽压相等时,食品中水的蒸发和凝结就达成动态平衡。当微生物处于等渗溶液中时,体内的渗透压与外界的渗透压相等,表现为渗透平衡。

达到平衡态的体系将长久保持这个状态;只有受到外力作用时,平衡才会遭到破坏。

(2) 趋向平衡态 当食品的水蒸汽压与环境的水蒸汽压不相等时,水蒸气就会沿着蒸汽降落的方向运动,导致食品对水蒸气进行吸附或解吸,这一过程要进行到食品与环境的水蒸汽压相等时为止。也就是说,水蒸气运动的方向是朝着食品与环境水蒸汽压达成平衡的方向。假如食品冷库的温度为 0°C ,外界的温度为 30°C ,宏观来看,温度由墙外 30°C 逐渐下降到墙内 0°C 是比较有序的,但这种情况在没有库内制冷的情况下是不可能维持的。由于分子热运动的结果,热量将由墙外流向墙内,使库房温度逐渐升高,最终墙内外温度要相等(也许这需要很长时间),即趋向热平衡。人们把这种现象称为趋向平衡态。

在体系趋向平衡态的过程中,体系将尽可能靠近分子完全无序的状态,因此不会形成新的结构和组织,不可能自发形成宏观的有序结构。

(3) 远离平衡态 趋向平衡态是自然界的一种规律,即根据熵原理,混乱度达到最大。远离平衡态则是另一种情况,它是在“强制力”保持一定的情况下,迫使体系远离平衡时的状态,在这种状态下,新的有序结构有可能形成。这个所谓的“强制力”可具有不同的形式,对于活的动植物而言,应为含有它们所需要的营养素和化学能的食物、饲料或肥料以及水和氧等,动植物体通过同化作用把从外界获得的物质和能量转变为自身需要的物质和能量,同时向环

境排出废物、二氧化碳和热量。因此,在这个“强制力”的作用下,体系和环境进行着物质和能量的交换,它们并不处于平衡的状态。各种农作物和家禽、家畜由于不断从外界获得适宜自身生长发育的物质和能量,它们并不是处在趋向平衡态的状态,而是处在一种远离平衡态的状态,所以能够形成新的有序结构。

对于非生物界而言,上述的“强制力”则以各种不同的形式出现。如前所述,食品冷库外高温环境的热量会自动地向冷库内传递,以达到库内外热平衡的状态,但在强制力的作用下,仍然可以维持库内的低温。这个强制力就是制冷。当然,制冷是需要消耗能量的,在制冷的情况下,冷库墙内外的温度就能够维持从低到高的有序排列。

1.2.1.2 食品品质变化的基本方向

无论是植物性食品或是动物性食品都来自生物界。它们在生长期,必须从外界吸取自身所需要的养分、水和空气,作为物质和能量的来源。

以水果为例,在生长阶段果实与环境间物质和能量的交换是一非平衡的开放体系,并且是远离热力学平衡体系。在这一体系中,熵的变化是由两方面组成的,一方面是由于果实的异化作用所引起的熵变,即体内复杂、高级的有机物被降解为二氧化碳和水等并释放到大气中去,这一过程导致熵的增加;另一方面果实又源源不断地从果树获得营养成分和水,从空气中获得二氧化碳,作为物质与能量的来源可以认为这是果实从外界获得的负熵源。若前者用 dis 表示,后者用 des 表示,则整个果实的熵变(ds)可写成:

$$ds = dis + des$$

在果实生长过程中,式中的 dis 为正值, des 为负值。当 des 的绝对值大于 dis 时,整个果实的熵变为负值,意味着果实有可能进行有序化。因此在一定条件下,树上的果实可由小到大。当果实成熟不再长大时,由于体内异化作用仍在不断地进行, $dis > 0$,果实欲维持现状, ds 必须为 0,所以仍需要养分供应,以保证其负熵源,使得 $des + dis = 0$ 。

当果实采摘之后,不能再获得所需的养分,即切断其负熵源, $des = 0$,而果实的异化作用并没有停止,整个果实的熵变:

$$ds = dis + des = dis > 0$$

果实从采收之后到被消费之时,其熵变总为正值,熵增大说明自身的有序度在减少,无序度(混乱度)在增大,这一过程是属于自动过程,完全遵循热力学第二定律。

上述过程对于植物性食品的演变具有普遍的意义。对于动物性食品来说,屠宰后的动物体(禽、畜、鱼肉)其异化作用即告结束,负熵源被切断, $des = 0$;而异化作用在悄悄地进行,它虽然不像水果、蔬菜那样进行呼吸作用,但体内的酶仍然在活动,生化反应并没有停止,大分子有机物降解为小分子物质的过程在进行,混乱度增加, $dis > 0$,其熵变 ds 为正值。

热力学第二定律是自然界的普遍规律,不仅动植物性的原料食品在贮藏中的变化遵循熵增加原理,加工食品也是如此。在贮藏过程中,在分子物质不断降解为数量更多的小分子物质,有序结构不断演变为无序结构。随着混乱度的增加,食品的稳定性的不断减弱,在品质方面表现为营养价值及色、香、味、形等品质随着时间的延长而逐渐下降。

1.2.2 食品品质变化的动力学规律

食品品质变化的热力学规律指出了食品品质变化的方向,但它不能回答变化的速度。食品品质变化的速度和影响变化速度的各种因素属于动力学问题。

食品的主要成分是有机物质,它们的性质大多不稳定,在贮藏过程中容易发生化学反应,

导致食品的品质变化。食品品质变化的程度取决于上述反应进行的速度和时间的长短,而反应的速度是受温度制约的,因此探讨食品品质变化的动力学问题对研究食品品质变化与贮藏温度及贮藏时间的关系,无论在理论上还是实践中都具有重要意义。

1.2.2.1 过渡状态理论关于反应速度的表述

过渡状态理论是化学动力学的重要理论,它认为化学反应的发生必须先形成活化络合物,活化络合物与作用物处于平衡状态,反应的速度就是单位时间、单位体积内通过位垒(位垒的高度即为活化能)的过渡状态物分解的分子数。食品中发生的化学反应或酶催化的生化反应,根据过渡状态理论,假设 E_1 、 E_1' 为非酶促反应里正反应与逆反应的活化能, E_2 、 E_2' 为酶促反应里正反应与逆反应的活化能,显然, $E_2 < E_1$, $E_2' < E_1'$ 。食品中发生的某一变化可用下式表示:



式中 $[AB]$ ——活化络合物

v ——振动频率,它与作用物有下列的平衡:

$$K_{[AB]} = \frac{c_{[AB]}}{c_A \cdot c_B} \quad (1.2)$$

式中 $K_{[AB]}$ ——活化络合物平衡常数

$c_{[AB]}$ ——活化络合物的浓度

c_A, c_B ——分别为作用物 A 和 B 的浓度

过渡状态理论认为活化络合物以每秒 v 次的振动频率分解为产物,其反应速度为:

$$-\frac{dc_{[AB]}}{dt} = vc_{[AB]} \quad (1.3)$$

根据能量均分原理,振动能量 ε 与 v 之间有如下关系:

$$\varepsilon = hv = kT \quad (1.4)$$

式中 h ——Planck 常数

k ——玻耳兹曼常数

T ——热力学温度

把式(1.4)和式(1.2)代入式(1.3)即得活化络合物分解的速度:

$$-\frac{dc_{[AB]}}{dt} = \frac{kT}{h} K_{[AB]} c_A c_B \quad (1.5)$$

实际上消耗一个 $[AB]$ 分子等于消耗一个 A 分子,所以式(1.5)可写成:

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{kT}{h} K_{[AB]} c_A c_B \quad (1.6)$$

式(1.1)中的动力学方程式可写成:

$$-\frac{dc_A}{dt} = K c_A c_B \quad (1.7)$$

式(1.7)中的 K 是反应的速度常数,把式(1.7)与式(1.6)相比可得:

$$K = \frac{kT}{h} K_{[AB]} \quad (1.8)$$

平衡常数 $K_{[AB]}$ 与自由能变化 $\Delta G_{[AB]}^\ominus$ 的关系由热力学定律给出:

$$\Delta G_{[AB]}^\ominus = -RT \ln K_{[AB]} \quad (1.9)$$

式中 $\Delta G_{[AB]}^\ominus$ ——活化络合物标准自由能与作用物标准自由能之间的差值

R ——气体常数

T ——热力学温度

由式(1.9)可得:

$$K_{[AB]} = e^{-\frac{\Delta G_{[AB]}^{\ominus}}{RT}} \quad (1.10)$$

根据热力学关系式:

$$\Delta G_{[AB]}^{\ominus} = \Delta H_{[AB]}^{\ominus} - T\Delta S_{[AB]}^{\ominus} \quad (1.11)$$

式中 $\Delta H_{[AB]}^{\ominus}, \Delta S_{[AB]}^{\ominus}$ ——分别表示活化络合物与作用物之间的标准焓和标准熵的差值
式(1.11)代入式(1.10)可得:

$$K_{[AB]} = e^{-\frac{\Delta S_{[AB]}^{\ominus}}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{[AB]}^{\ominus}}{RT}} \quad (1.12)$$

式(1.12)代入式(1.8)得:

$$K = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta S_{[AB]}^{\ominus}}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{[AB]}^{\ominus}}{RT}} \quad (1.13)$$

式(1.13)两边取对数,然后微分得到:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_{[AB]}^{\ominus} + RT}{RT^2} \quad (1.14)$$

根据 Arrhenius 方程,反应速度常数 K 与 T 的关系为:

$$K = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.15)$$

式中 k_0 ——频率因子

E ——活化能

R ——气体常数

T ——热力学温度

式(1.15)两边取对数得:

$$\ln K = \left(-\frac{E}{RT} \right) + \ln k_0 \quad (1.16)$$

对式(1.16)微分可得:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (1.17)$$

把式(1.17)和式(1.14)比较可得:

$$E = \Delta H_{[AB]}^{\ominus} + RT \quad (1.18)$$

食品贮藏温度一般在 300K 以下, $RT < 2.5 \text{ kJ/mol}$, 而 $\Delta H_{[AB]}^{\ominus}$ 一般均大于 41.8 kJ/mol 。由于 $\Delta H_{[AB]}^{\ominus} \gg RT$, 令 $\Delta H_{[AB]}^{\ominus}$ 等于实测活化能, 一般不会有多大的误差, 故式(1.13)可写成:

$$K = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta S_{[AB]}^{\ominus}}{R}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.19)$$

把式(1.19)与式(1.15)比较, 可得出频率因子 k_0 的表达式:

$$k_0 = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta S_{[AB]}^{\ominus}}{R}} \quad (1.20)$$

式(1.19)揭示了食品体系中发生的某一反应的速度常数与温度、活化能及熵变等多种因素的关系。根据式(1.16)以 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图, 可得一条直线, 由直线的斜率可求出活化能 E , 由截距可求得频率因子 k_0 , 代入式(1.20)就能求出 $\Delta S_{[AB]}^{\ominus}$, 有了 E 和 $\Delta S_{[AB]}^{\ominus}$ 数值就可进一步

理解食品体系所发生反应的动力学问题。

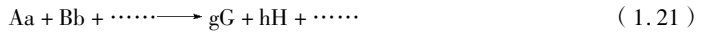
1.2.2.2 食品品质变化速度与温度的关系

在食品体系中,实际反应往往比式(1.1)所表示的复杂得多,有些反应不仅与反应物的浓度有关,还与生成物的浓度有关,反应级数也难以确定。由酶催化的酶促反应就更复杂了。因此,要准确地确立一个具体的反应速度方程有许多困难,但是不管反应速度方程的形式多么复杂,反应速度的快慢都与反应速度常数 K 密切相关。

(1) 食品反应速度 食品在贮存过程中所发生的品质变化极其复杂,主要有以下几种:

- ① 食品成分发生化学变化或不同成分之间发生化学反应引起品质变化;
- ② 食品中酶催化引起酶促反应;
- ③ 鲜活食品因呼吸酶催化引起呼吸作用;
- ④ 微生物在食品中活动引起多种变化;
- ⑤ 食品水分因蒸发、吸附、解吸、转移、凝结等引起品质变化;
- ⑥ 食品因相变而引起品质变化。

发生上述各种变化,不仅会引起食品色、香、味、形、质的变化,还会导致食品营养价值和卫生品质的变化。这些形形色色的变化看起来似乎十分复杂,但都可归结为化学变化和物理变化两大类。由于食品的许多物理变化,如色泽、形态、外观、黏弹性等都是由于化学变化引起的,所以化学反应速度的快慢直接影响食品品质的变化速度。假定在变化中发生了如下的化学反应:



若以成分 A 的损失速度($-dA/dt$)代替整个反应的速度,则可得下列反应速度方程式:

$$-\frac{dA}{dt} = Kc_A^\alpha c_B^\beta \quad (1.22)$$

式中 c_A, c_B ——成分 A 和成分 B 在食品中的浓度

t ——反应时间

α, β ——必须通过实验测定的反应级数

K ——反应速度常数

(2) 温度对食品品质变化速度的影响 食品在贮存过程中的品质变化受到多种因素的影响,其中,温度是最重要的影响因素之一。它不仅影响食品中发生的化学变化和酶催化的生物化学变化,以及由此引起的鲜活食品的呼吸作用和后熟作用,生鲜食品的僵直过程和软化过程,而且影响着对食品稳定性及卫生安全性关系极大的微生物的生长繁殖,影响着食品中水分变化及其他物理变化。简而言之,温度影响着食品在贮存过程中的品质变化。

① 化学反应速度与温度的关系: 反应速度常数 K 越大,反应速度就越快,食品品质变化速度就越快。导致食品品质变化的化学反应和生化反应错综复杂,很难写出反应速度与温度的定量关系。从式(1.15)和式(1.19)可以看出,温度 T 是影响反应速度常数的最主要因素, T 增加,则 K 值增大,反应速度就加快。常使用温度系数 Q_{10} 和 Arrhenius 方程来表示温度与反应速度之间的关系。

范特荷夫(Vant Hoff)定律: 反应温度每升高 10°C , 化学反应的速度增加 $2 \sim 4$ 倍。在生物和食品科学中,范特荷夫定律常用 Q_{10} 表示,并称为温度系数(temperature coefficient),即:

$$Q_{10} = \frac{v_{(T+10)}}{v_T} \quad (1.23)$$

式中 $v_{(T+10)}, v_T$ ——分别表示反应在 $(T+10)^\circ\text{C}$ 和 $T^\circ\text{C}$ 时的反应速率

由于温度对反应物的浓度和反应级数没有影响,仅影响反应的速度常数,所以上式又可写为:

$$Q_{10} = \frac{K_{(T+10)}}{K_T} \quad (1.24)$$

式中 $K_{(T+10)}, K_T$ ——分别表示温度为 $(T+10)^\circ\text{C}$ 和 $T^\circ\text{C}$ 时的反应速度常数

食品在贮存过程中所发生的化学变化,其 Q_{10} 的数值一般在 2~4 之间,有些生化反应 Q_{10} 则大得多,如蛋白质的热变性 Q_{10} 可达 600 左右。

如果温度变化范围不是很大, Q_{10} 可以看作常数。 $(T+n \times 10)^\circ\text{C}$ 与 $T^\circ\text{C}$ 时的速度常数之比为:

$$Q_{10}^n = \frac{K_{(T+n \times 10)}}{K_T} \quad (1.25)$$

上式可用来估计食品在不同温度下贮存所发生化学变化程度上的差异和贮存期的长短。如富含脂肪的食品常因发生脂肪氧化酸败而变质,其贮存期取决于脂肪的氧化速度。设在实验温度范围内,脂肪氧化的 Q_{10} 为定值,若高温 T_1 试验贮存期为 t_1 ,则在室温 T_2 中的贮存期 t_2 可用下式作粗略估算:

$$t_2 = t_1 Q_{10}^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (1.26)$$

Arrhenius 方程: Arrhenius 总结了大量的实验数据,提出了著名的 Arrhenius 方程,描述温度对 K 影响关系最合理、最普遍应用的是 Arrhenius 方程,如式(1.25)也可写成下式:

$$K = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.27)$$

式中 K ——营养素损失速率常数

k_0 ——指数因子或速率常数因子(与温度无关)

E_a ——活化能, J/mol

R ——理想气体常数, 8.31441 J/(mol · K)

T ——热力学温度, K

用对数形式表示则为:

$$\ln K = \left(-\frac{E_a}{RT}\right) + \ln k_0$$

如前所述, $\ln K$ 与 $1/T$ 呈线性关系,活化能可由直线的斜率 $-E_a/RT$ 求出,截距为 $\ln k_0$ 。活化能 E_a 与水分活度、固形物含量、pH 及其他因素有关。甚至当反应机理随温度改变时,活化能也随之改变。文献报道维生素 B_1 的 E_a 为 83.68~123 kJ,而其他营养素的数据很有限,但其他维生素的活化能值在总体范围内(低于 125.52 kJ/mol)。

Labuza 和 Riboh 列举了产生非线性 Arrhenius 曲线的可能原因,它们包括: a. 物理状态的变化(相变化); b. 水分活度或水分的变化; c. 关键的反应随温度而改变; d. pH 随温度而变化; e. 由于温度的升高而使氧气的溶解度减少(减缓了氧化反应); f. 反应物在两相间的分配; g. 冷却时反应物的浓缩。因此在使用 Arrhenius 方程时要考虑这些因素。

如前所述,假如温度的改变对反应物的影响可以忽略不计,也不会改变反应级数,可以把温度对反应速度常数的影响看成是对整个反应速度的影响,因此,降低温度可以大幅度地降低反应的速度。

食品在贮存过程中的品质逐渐下降,与食品的营养成分及风味物质发生一系列化学变化密切相关。如果降低食品的环境温度,就能大大地降低食品中的化学反应速度,从而延长食品的贮存寿命。因此,保持食品在贮存中处于低温环境(冷链)极为重要。

Arrhenius 方程不仅能说明温度对反应速度的影响,而且能表明温度、活化能两者与反应速度的关系,经推导可得:

$$\ln Q_{10} = \frac{10E}{RT \cdot (T + 10)} \quad (1.28)$$

以 $R = 8.31441 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ 代入式(1.28),并变自然对数为常用对数:

$$\lg Q_{10} = \frac{2.77E}{T \cdot (T + 10)} \quad (1.29)$$

式(1.29)表明,在一定温度下,活化能 E 越大, Q_{10} 就越大。例如,鱼体蛋白质的自溶过程是肽键在蛋白酶的催化下的水解反应过程,在不同的温度范围内,活化能不同, Q_{10} 就不相同(见表 1.1)。

表 1.1 鱼体自溶过程的活化能与 Q_{10}

鱼种	温度范围/°C	活化能 E (kJ/mol)	温度系数 Q_{10}	鱼种	温度范围/°C	活化能 E (kJ/mol)	温度系数 Q_{10}
鲤鱼	9.7 ~ 14.4	184.14	5.4	鲫鱼	9.7 ~ 14.4	109.18	7.0
	14.4 ~ 21.6	56.19	3.1		14.4 ~ 21.6	69.47	4.2

② 温度对食品酶活性的影响:酶是生物体内的一种特殊蛋白质,具有高度的催化活性。绝大多数食品都来源于生物,尤其是生鲜食品含有多种酶类,导致许多酶促反应在食品中能够发生,有些酶促反应会使食品的品质发生劣变。

温度对酶催化活力的影响是十分复杂的, Koffler 等曾将三叶草根瘤菌的静息细胞在缓冲溶液内制成悬浮液,然后测定其呼吸酶的活力。发现酶活力与温度的关系可用式(1.30)表示:

$$I' = \frac{\alpha \cdot T \cdot e^{-\frac{E}{RT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S}{E}}} \quad (1.30)$$

式中 E ——活化能

ΔH ——反应热

R ——气体常数

ΔS ——熵变

T ——热力学温度

α ——比例常数

I' ——由氧吸收测得的酶活力

Koffler 等根据实验结果求出式(1.30)中的各项数据,得到下式:

$$I' = \frac{0.3775T^{21.61} \cdot e^{-\frac{6700}{T}}}{1 + e^{153.07} \cdot e^{-\frac{4800}{T}}} \quad (1.31)$$

根据式(1.31)可以计算出不同温度下的酶的催化活力。以 $T = 310\text{K}$ (37°C) 代入式(1.31)所求得的 I' 值为最大。在 $T < 310\text{K}$ 的温度范围内, I' 值随着 T 值的增大而增加;若 $T > 310\text{K}$, 则随着 T 值的增大, I' 值迅速减小,显然这是由于酶变性所引起的结果。