



教育部高等学校轻工与食品学科教学指导委员会推荐教材

SHIPIN WUXING XUE

JIAOYUBU GAODENG XUEXIAO QINGGONGYU SHIPIN XUEKE  
JIAOXUE ZHIDAO WEIYUANHUI TUIJIAN JIAOCAI

# 食品物性学

李云飞 殷涌光 金万镐 编著




中国轻工业出版社

教育部高等学校轻工与食品学科教学指导委员会推荐教材

# 食 品 物 性 学

李云飞 殷涌光 金万镛 编著

 中国轻工业出版社

**图书在版编目 (CIP) 数据**

食品物性学/李云飞等编著. —北京: 中国轻工业出版社, 2005. 5

教育部高等学校轻工与食品学科教学指导委员会推荐教材

ISBN 7-5019-4806-2

I. 食… II. 李… III. 食品-物性学-高等学校-教材  
IV. TS201. 7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 015088 号

责任编辑: 白洁 姚怀芝 责任终审: 滕炎福 封面设计: 过宏雷  
版式设计: 丁夕 马金路 责任校对: 燕杰 责任监印: 吴京一

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: 北京公大印刷厂

经销: 各地新华书店

版次: 2005 年 5 月第 1 版 2005 年 5 月第 1 次印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 14. 25

字数: 328 千字

书号: ISBN 7-5019-4806-2/TS·2796 定价: 25. 00 元

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

发行电话: 010—65141375 65128898

网址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: [club@chlip.com.cn](mailto: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

40708J4X101ZBW

## 前 言

食物物性学 (Physical Properties of Foods) 是食品科学与工程专业中一门重要的学科基础课程, 它经过近百年的发展过程, 从食品流变 (Rheology) 到食品质构 (Texture) 再到食品光、电、热等物性, 目前已经发展成比较完整的课程体系。有专业学术期刊 (Journal of Texture Studies) 和食物物性研究相关的专栏 (例如: 在 Journal of Food Science 杂志中有 Physical and Engineering Properties 板块)。日本、韩国、美国等许多国家食品科学与工程专业开设此课程, 并有相关的专著 (Engineering Properties of Foods, Rheology of Fluid and Semisolid Foods, Texture in Food) 和教材。我国 2001 年在青岛召开的教育部高等学校食品科学与工程专业教学指导分委员会上, 确定该课程为本专业本科的必修课程。在此之前, 食物物性学仅在为数不多的几所院校中作为研究生课程开设, 如哈尔滨商业大学和中国农业大学等。

作为本科课程教材, 我们在编写过程中, 比较侧重基础理论论述和例题分析, 目的是帮助学生更好地掌握物性学理论。但是, 由于各院校对先修课程设置的差异, 以及相关资料相对缺乏, 在内容上还有待完善和调整。

本教材第 1、第 2、第 7 章由上海交通大学李云飞完成, 第 3 章、第 6 章、第 8 章和第 9 章由吉林大学殷涌光完成, 第 4 章和第 5 章由哈尔滨商业大学金万镐完成。全书由李云飞统一定稿, 金万镐审稿。在编写过程中, 哈尔滨商业大学徐树来博士参加第 4 章和第 5 章内容的打字与整理工作, 在此表示感谢。由于作者水平有限, 教材中的错误和不足在所难免, 诚挚地期望读者批评指正。

李云飞

· 于上海交通大学

# 目 录

1 绪论 .....	1
2 食品主要成分、结构形态与物理性质 .....	4
2.1 食品结构与物性 .....	4
2.2 食品形态 .....	9
2.3 食品中的水分 .....	14
2.4 动物性食品组织结构 .....	17
2.5 植物性食品组织结构 .....	20
3 固体食品的基本物理特征 .....	23
3.1 形状与尺寸 .....	23
3.2 体积与表面积 .....	25
3.3 密度 .....	30
3.4 孔隙率 .....	33
3.5 曲率半径 .....	34
3.6 基本物理特征的统计分析 .....	35
3.7 物体基本特征的应用 .....	38
4 食品的流变特性 .....	42
4.1 食品流变学的定义及研究目的 .....	42
4.2 液态食品的流变特性 .....	43
4.3 固态与半固态食品的流变特性 .....	54
4.4 食品流变性质的测定 .....	67
4.5 食品流变学的应用 .....	86
5 食品的品质 .....	90
5.1 食品品质概论 .....	90
5.2 食品品质的感官检验 .....	96
5.3 食品品质的仪器测定 .....	103
5.4 食品品质的感官检验与仪器测定的关系 .....	108
5.5 食品品质的生理学方法检测 .....	114
5.6 食品品质评价的应用 .....	119
6 散粒体食品的力学特性 .....	126
6.1 散粒体食品的振动特性 .....	126
6.2 散粒体食品的流动特性 .....	134
6.3 散粒体应力分析 .....	139
6.4 食品工业中散粒体力学特性的应用 .....	142
7 食品热物性 .....	143
7.1 水和冰的热物理性质 .....	143

7.2	食品材料热物理性质的测量 .....	145
7.3	食品材料的热物理数据 .....	153
7.4	食品材料热物理性质的估算方法 .....	159
7.5	食品材料中水分的扩散系数 .....	163
<b>8</b>	<b>食品的电特性</b> .....	<b>165</b>
8.1	概述 .....	165
8.2	介电性能及其测定 .....	167
8.3	介电松弛 .....	175
8.4	电导特性 .....	178
8.5	电磁辐射 .....	180
8.6	电物性的应用 .....	183
<b>9</b>	<b>食品的光学性质</b> .....	<b>202</b>
9.1	光的吸收、反射、散射和色散 .....	202
9.2	食品的光学测定原理 .....	206
9.3	食品光学性质的应用 .....	207
9.4	食品色度检测 .....	219
	<b>参考文献</b> .....	<b>221</b>

# 1 绪 论

食品物性学在日本也被称为食品物理学，它与食品化学相对应，在内容上重点论述食品和食品原料的物理特性和工程特性，如力学特性、流变学特性、质构、光特性、介电特性和热特性等。其中，食品流变学特性和食品质构两部分内容研究相对深入，是本课程比较成熟和核心的内容。光、电、热特性是近几年开始研究的内容，资料相对较少，缺乏系统性和完整性，但是随着食品工业高新技术的不断开发，光、电、热技术应用越来越多，因此，深入了解食品和食品原料的光、电、热特性，对开发新技术和提高食品质量也是非常重要的。此外，本教材还论述了农产品加工中的物性问题，包括散粒体特性、农产品损伤以及清选分级方面的物性问题。

一般认为，决定食品质量的因素主要有：

——用眼睛感知的颜色、形状、尺寸、光泽等表现性状，称为视觉感应；

——用鼻、舌感知的风味，称为化学感应；

——用身体某些部位通过接触而感知到的细腻程度、咀嚼时产生的声音等特性称为食品质构特性；

——食品中蛋白质、碳水化合物、脂肪、维生素、矿物质、纤维素等物质含量与比例，称为营养价值。

食品制造成本、食用方便性和包装等因素也是非常重要的，但是，这些因素不属于食品质量因素。上述四个质量因素中，前三个属于被感知的因素，因此，通常称为感官特性。感官特性是评价食品质量的重要特性，消费者通过食用食品，可以获得感官上的愉悦，例如对麻、辣、烫等特殊风味的追求，对酥脆食品口感追求等。

## ■食品形态

物质一般有三种状态，即固态、液态和气态。虽然没有气态食品，但是含有大量气体的食品却很多，按体积计算，冰淇淋一般含有 50% 气体，新鲜苹果中含有 36% 的气体，爆玉米和膨化食品中气体含量可高达 90% 以上。液态和固态是食品的主要形态，是食品物性学课程主要研究的内容。然而，在后续的课程中我们会体会到，大量的食品形态很难划分其是固态还是液态，某些液态食品在一定条件下显现固态特性，而某些固态食品在某些条件下却显现液态特性。因此，在教材编写上形态与章节的划分并非严格，个别章节中同时包含了固态、半固态和液态食品。

## ■食品质构

质构在感官特性中的重要程度分为下列三个方面：

(1) 关键因素 对于某些食品，其质构决定其质量，如肉品、薯片、爆玉米、芹菜等；

(2) 重要因素 对于某些食品，其质构对其质量影响较大，但不是关键因素，如水果、蔬菜的风味和色泽、奶酪、面制品、糖果等。

(3) 次要因素 对于某些食品，其质构对其质量影响不大，如饮料、汤类和粥饭等。

质构对产品售价影响很大，以美国牛肉为例，比较韧和干硬的牛肉售价很低，每千克不足 3 美元，而鲜嫩牛肉每千克却高达 20 多美元。另外，质构也直接影响消费者对食品的取

舍倾向，消费者在购买食品时，考虑营养价值或根据营养价值差异选择食品的比例较低。

曾经有人对 94 种食品做过调查，以满分 10 分计算，结果是认为外观重要的得 2.57 分，风味重要的得 4.92 分，质构重要的得 2.51 分，食品质构的重要性低于风味的重要性。如果将风味得分平均分为香气和味道，则外观得分 2.57 分，香气得分 2.46 分，味道得分 2.46 分，质构得分 2.51 分，质构的重要性不低于其他因素。还有人做过调查，认为质构重要的人群，其学历高于受调查的整体水平；而质构最重要的几种食品依次为：鲜豆芽、鲜芹菜、白面包、脱粒稻谷、甘蓝、麦片、苹果、爆玉米、胡萝卜等；而质构最不重要的几种食品依次是：咖啡、软饮料、红葡萄酒、啤酒、酱油、葡萄汁、柠檬汁等。关于食品质构对消费者商品认可程度的影响，在国外还有许多调查，如不同年龄段的人对食品质构认可与其生理关系；一日三餐中人们对质构认可的差异；质构对消费者影响的深层次分析等，这里不再介绍，本教材第 5 章专门论述食品质构。

### ■质构描述

曾经对日本 140 名在校女大学生进行调查，让她们对 97 种食品的质构进行描述，结果得到 406 个描述词语。同样方式，对澳大利亚 208 名大学生进行调查，让他们对 50 种食品的质构进行描述，得到 108 个描述词语。对美国 100 名消费者进行调查，得到 78 个描述词语。其中使用频率最高的有 10 个。关于质构的描述词语，各国都做过不同程度的调查，发现尽管质构描述词语数量差异很大，而且各种词语之间的涵义很难确切转换，但是，人们对质构已经形成共识，认为食品质构是一个可以区分和描述的重要感官特性，某些食品质构作用明显，某些食品质构作用较弱。

### ■食品流变特性

流变学在医学领域是一门重要的课程，其中血液流变学是核心内容。食品流变特性在食品物性学中也是非常重要的内容，它研究食品原料、中间产品在加工过程中的变形和流动问题，研究最终产品在消费咀嚼过程中变形与恢复问题，是半固态食品的重要物性。有人认为，世界上最大的流变特性实验室在厨房，如打蛋和搅蛋过程中蛋液的流动特性、和面时面团的弹性和变形、花生酱的涂抹等，这些都是典型的流变特性。在食品工业中饮料和果酱的输送也是非常重要的技术问题，它与输送管道和动力配备直接相关。在贮藏过程中，产品形态改变也与流变特性相关，形态改变不但影响产品的外观，同时也伴随着生化方面的变化。流变特性与质构有很强的关联性，人们咀嚼过程是使食物不断变形和细化的过程，是一个流变学问题，而口腔对食物的接触感受是食品质构问题，黏稠、滑软、强韧、嫩、脆等特性都与流变和质构相关。

### ■光、电、热特性

光、电、热特性与食品加工技术和检测技术关联较多。光学特性主要用于食品色泽检测、成分与颗粒粒径检测、分级与无损检测方面。电学特性主要用于加工和检测技术，在这部分内容中，涉及到静电、低频电、高频电和食品材料的介电特性，利用食品材料电特性差异，对材料进行加热解冻、脱水、蒸煮和杀菌等。热学特性侧重于热物性参数的检测技术与估计方法，是冷却与加热计算的基础内容。

### ■本课程目的与特点

食品加工过程中物性变化是不可避免的，有些物性变化是有利的，加工后的食品其物性有利于人们消化吸收，或满足口感，如小麦磨成粉末后加工出不同质构的面包及人造肉的口感等。有些物性变化是不利的，其中冷冻食品、罐头食品和长期贮藏的果蔬产品，其质构变



软，弹性减弱。为了获得消费者满意的食品，在加工与贮藏过程中，我们要采取必要的技术手段，如添加一些增稠剂提高产品的黏弹性，添加氯化钙提高果蔬的硬度等。通过本课程学习，学生应该掌握食品质量与物性间的关系；掌握影响食品物性的机理和物性检测评估方法；能够根据消费者对物性的不同嗜好开发市场需求的新产品；了解食品材料的光、电、热特性，为开发利用光、电、热加工技术，降低光、电、热对食品品质的影响奠定基础。

本课程所涉及到的内容与高分子物理有很多相似之处，主要原因是食品中的蛋白质、多糖和脂肪等主要成分属于高分子物质，它们以一定结构形态和物性影响食品的感官价值、营养价值和稳定性。高分子物理学是以橡胶和塑料为研究对象的课程，它突出材料强度和材料对光、电、热的稳定性问题。而食品物性学研究的材料非常复杂，有些是有生命的活体，有些是有特殊组织结构的物质（例如：果蔬产品和加工制品）或高分子和小分子物质混杂，这些都有别于高分子物理学。本课程还与力学、光学、电学、热学等许多课程有联系，但是最大差异还是来自于所研究的材料差异。我们是利用这些学科基本知识，解决食品和农产品的物性问题，因此，欲学好本课程要有较好的物理学知识和工程基础知识。

## 2 食品主要成分、结构形态与物理性质

食品是一个组成与结构都比较复杂的产品，在分子层面上，有一定量的大分子和小分子相互作用，而且二者比例不断变化，如蛋白质的不断降解过程就是大分子比例减少，小分子比例增加的过程；在结构形态上，有晶态、液态、液晶态、不定形和气态，这些形态往往相互掺杂或转变。食品在贮藏与加工过程中，受外界环境影响，其组成和微观结构形态不断变化，反映在宏观上即是质地、流变学特性、光、电、热特性的变化，因此，在食品加工和贮藏中，开发设计具有一定物性的食品或调控某种食品材料的物性，首先在微观上应该清楚引起物性变化的机理，这是学习本章的目的。本章主要内容是，介绍了与食品物性密切相关的各种键能，它们是决定食品质构和物性的关键因素；介绍了蛋白质、脂肪、碳水化合物和水这四大组分的物理性质；介绍了动物性食品和植物性食品的组织结构与物性关系，为后续章节内容奠定基础。

### 2.1 食品结构与物性

物质的结构是指物质的组成单元——原子或分子——之间相互吸引和相互排斥的作用达到平衡时在空间的几何排列。分子内原子之间的几何排列称为分子结构，分子之间的几何排列称为聚集态结构。

高分子是由许多 ( $10^3 \sim 10^5$  数量级) 小分子单元键合而成的长链状分子。量变引起质变，分子量足够大的长链高分子结构远比小分子复杂得多。高聚物结构研究的内容概括在表 2-1 中。其中高分子链的近程结构又称一级结构，远程结构又称二级结构，高分子的聚集态结构又称三级或更高级结构。

表 2-1 高聚物结构研究的内容

高分子链的结构	近程结构	结构单元的化学组成 结构单元的链接方式与序列 结构单元的立体构型和空间排列 支化与交联 端基
	远程结构	高分子的大小(分子量和分子量分布) 高分子形态(高分子链的柔性)
高分子聚集态结构		晶态结构 非晶态结构 取向结构 织态结构

#### 2.1.1 高聚物分子内原子间与分子间的相互作用

分子内原子之间有相互作用力，分子之间也有相互作用力。这种相互作用包括吸引力和推拒力。键合原子之间的吸引力有键合力，非键合原子间、基团间和分子间的吸引力有范德

华力和氢键。当原子间或分子间的距离很小时，由于内层电子的相互作用，呈现推拒力。分子内原子之间和分子与分子之间的吸引力和推拒力随原子间和分子间距离而改变。当吸引力和推拒力达到平衡时，就形成平衡态结构。

### 2.1.1.1 键合力

键合力包括共价键、离子键和金属键。在食品中，主要是共价键和离子键。几种主要共价键的键长和键能如表 2-2 所示。其中 C—N 之间的共价键即是连接氨基酸的肽键，其键能是维持蛋白质的一级结构形态，与维持蛋白质空间构象的其他次级键相比，其键能较高，因此蛋白质构象容易发生变化，但是氨基酸链不易断开。S—S 键是维持蛋白质三级结构的键合力，称为二硫键，其值略低于肽键。

表 2-2 食品材料中主要共价键的键长和键能

共价键	键长/nm	键能/(kJ/mol)
C—C	0.154	348
C=C	0.134	611
C—H	0.110	415
C—N	0.147	306
C≡N	0.115	892
C—O	0.146	360
C=O	0.121	745
N—H	0.101	389
O—H	0.096	465
O—O	0.132	147
S—S		264

离子键又称盐键或盐桥，它是正电荷与负电荷之间的一种静电相互作用。吸引力与电荷电量的乘积成正比，与电荷质点间的距离平方成反比，在溶液中此吸引力随周围介质的介电常数增大而降低。在近中性环境中，蛋白质分子中的酸性氨基酸残基侧链电离后带负电荷，而碱性氨基酸残基侧链电离后带正电荷，二者之间可形成离子键。离子键平均键能为 20kJ/mol，而且几乎没有方向性。

### 2.1.1.2 范德华力和其他次级键

非键合原子间和分子间的相互作用力包括范德华力和氢键。其中范德华力包括静电力、诱导力和色散力。

(1) 静电力 是极性分子间的相互作用力，由极性分子的永久偶极之间的静电相互作用所引起。作用能为 12~20kJ/mol，与分子偶极矩的大小、分子间的距离和热力学温度之间的关系如下：

$$E_k = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{R^6 k T} \quad (2-1)$$

式中， $E_k$  —— 分子间静电相互作用能；

$\mu_1$ 、 $\mu_2$  —— 两种极性分子的偶极矩；

$R$  —— 分子间的距离；

$T$  —— 热力学温度；

$k$  —— 玻耳兹曼常数。

从上式可以看出，静电力大小受分子间的距离影响最大。

(2) 诱导力 当极性分子与其他分子（包括极性分子和非极性分子）相互作用时，其他分子产生诱导偶极。极性分子的永久偶极与其他分子的诱导偶极之间的作用力称为诱导力。作用能的大小为：

$$E_D = -\frac{\alpha_1 \mu_1^2 + \alpha_2 \mu_2^2}{R^6} \quad (2-2)$$

式中， $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ ——两种分子的极化率，也就是单位电场强度作用下诱导的偶极矩。

诱导作用能一般为 6~12kJ/mol。

### 2.1.1.3 色散力

在一切分子中，原子内的电子不停地旋转，原子核也不停地振动，因而在任何一瞬间，一些电子与原子核之间必然会发生相对位移，使分子具有瞬间偶极。瞬间偶极之间的相互作用力称为色散力。色散力存在于一切极性和非极性分子中，其作用能的大小可表示为：

$$E_L = -\frac{3}{2} \left( \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} \quad (2-3)$$

式中， $I_1$ 、 $I_2$ ——两种分子的电离能。

色散力的作用能一般为 0.8~8kJ/mol。

范德华力是永远存在于一切分子之间的吸引力，没有方向性和饱和性。作用距离 0.26nm，作用能比化学键能小 1~2 个数量级。

### 2.1.1.4 氢键

它是极性很强的 X—H 键上的氢原子与另一个键上电负性很大的 Y 原子之间相互吸引而形成的 (X—H...Y)。氢键既有饱和性又有方向性：X—H 只能与一个 Y 原子形成氢键，而且 X—H...Y 要在同一直线上，氢键的作用能比化学键小得多，但比范德华力大一些，为 12~30kJ/mol。X、Y 的电负性愈大，Y 的半径愈小，则所形成的氢键愈强，氢键作用半径一般为 0.17~0.20nm。氢键可以在分子间形成，也可以在分子内形成，聚酰胺、纤维素和蛋白质等都有分子间的氢键。

### 2.1.1.5 疏水键

当疏水化合物或基团进入水中时，体系界面自由能增加，熵减少，这是一个热力学不稳定问题。为此，体系将力图趋向稳定，尽量减少疏水混合物与水接触面积，在熵驱动下，疏水化合物自发地相互靠近。因此，疏水键并不是疏水基团之间存在引力，而是体系为了稳定自发的调整。疏水键的键能在 5~30kJ/mol 范围内，主要与疏水基团的大小和形状有关。疏水键在稳定蛋白质的三维结构方面占有突出地位。

上述各种分子间力可统称为次级力。对高聚物来说，分子链之间的次级力具有加和性，可以按照链节作为分子链间的作用单位进行加和。所以分子链间的次级力随分子量的增加而增大。一般高分子的分子量比小分子的分子量大千百倍，其分子链间次级力的总和可以超过主价力（键合力）。图 2-1 是维持高分子蛋白质结构的各种键，主链是肽键键合，侧链是各种次级键和二硫键。

## 2.1.2 内聚能

分子间相互作用能的大小通常用内聚能或内聚能密度来表示。内聚能定义为 1mol 的凝聚体汽化时所吸收的能量。

$$\Delta E = L_v - RT \quad (2-4)$$

式中， $\Delta E$ ——内聚能；  
 $L_v$ ——摩尔汽化热；  
 $RT$ ——汽化时做的膨胀功。

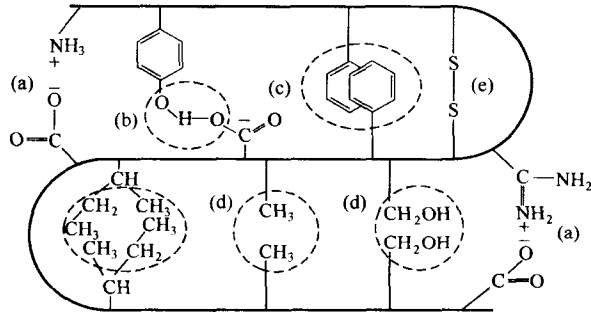


图 2-1 维持蛋白质结构的各种键

(a) 盐键 (b) 氢键 (c) 疏水作用 (d) 范德华力 (e) 二硫键

对于低分子化合物，其内聚能近似等于恒容蒸发热或升华热，可以利用热力学数据直接计算出来。对于高聚物来说，由于分子链很长，分子之间的相互作用力很大，甚至超过化学键的能量。因此，在高聚物加热过程中，有可能在吸收的能量还不足以使分子汽化时，已足以破坏高分子链上的化学键。事实上，分子量足够大的高聚物确实不存在气态。因此，各种高聚物的内聚能便不可能直接通过测定它们的汽化热来计算，而只能通过其他方法，如测定溶度参数、平衡溶胀比等来估计。显然，高分子链上的极性基团的极性愈小，单位摩尔体积中的内聚能就愈低，高分子的柔软性就愈好。

### 2.1.3 高分子链结构与柔性

许多天然和合成高分子都是线形长链分子。长链分子可以卷曲成团，也可以伸展开来，这取决于分子本身的柔顺性及外部条件。高分子也可能通过各种键能形成支化的或交联的高分子，也可能联系起来形成一个分子量很大的三维空间网。对于支化、交联和三维结构的高分子，其柔软性和溶解性都受到影响，甚至失去柔软性和溶解性。

高分子链直径约为零点几纳米，长度可达几百、几千甚至几万纳米，如肌球蛋白丝直径约 10nm，而长约 1500nm，肌动蛋白丝直径 6~8nm，而长约 1000nm，由蛋白质组成的纳豆，直径约几微米，而长度可达几十米。这样的分子链犹如一根直径仅 1mm 而长度为几十米的钢丝。经验告诉我们，这样的钢丝，如果不用拉力把它拉直，那是很容易卷曲的。而高分子链由于单键的内旋转，比钢丝还要柔软，可以在空间呈现各种形态，并随条件和环境的变化而变化。长链高分子的这种柔性是高分子材料具有一系列宏观特性的根本原因。

线形高分子链中含有成千上万个  $\sigma$  键。如果主链上每个单键的内旋转都是完全自由的，则这种高分子链称为自由联结链。它可采取的构象数将无穷多，且瞬息万变。这是柔性高分子链的理想状态。

实际高分子链中，键角是固定的。就碳链而言，键角为  $109^\circ 28'$ 。所以即使单键可能自由旋转，每一个键只能出现在以前一个键为轴，以  $2\theta$  ( $\theta = \pi - 109^\circ 28'$ ) 为顶角的圆锥面上

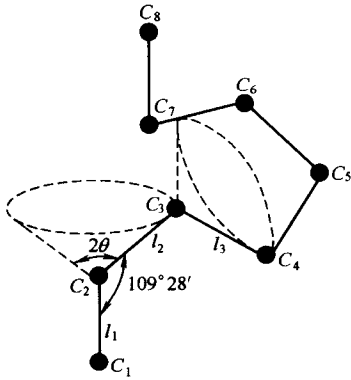


图 2-2 键角固定的高分子链的内旋转

(见图 2-2)。而且，由于分子上非键合原子之间的相互作用，内旋转一般是受阻的，因此每个键只能处于圆锥面上若干个有限的位置上。不过，即使每个单键在空间可取的位置数很少，一个含有许多个单键的高分子链所能实现的构象数仍然十分可观。假设每个单键在内旋转中可取的位置数为  $m$ ，那么，一个包含  $n$  个单键的高分子链可能的构象数就为  $m^{n-1}$ 。当  $n$  足够大时，无疑是一个庞大的数字。其中绝大部分的构象所对应的分子形态都是卷曲的。

可见，高分子链之所以具有柔性的根本原因在于它含有许多可以内旋转的  $\sigma$  单键。如果高分子主链上没有单键，则分子中所有原子在空间的排布是确定的，即只存在一种构象，这种分子就是刚性分子。如果高分子主链上虽有单键，但数目不多，则这种分子所能采取的构象数也很有限，柔性不大。

从统计热力学的角度来说，熵是量度体系无序程度的热力学函数。体系的熵值 ( $s$ ) 与构象数 ( $W$ ) 之间的关系服从玻耳兹曼公式：

$$s = k \ln W \quad (2-5)$$

式中， $k$ ——玻耳兹曼常数。

当高分子链取伸直形态时，构象数为 1，因而构象熵为零。当高分子链取可变的卷曲形态时，构象数很大，相应的构象熵值很高。根据热力学熵增原理：自然界中一切过程都自发地朝熵值增大的方向发展。不难理解：高分子链在无外力作用下总是自发地取卷曲的形态。这就是高分子链柔性的实质。柔性高分子链的外形呈椭球状。

随着分子的热运动，高分子链的构象不停地变化，椭球状高分子链的长轴与短轴之比也不停地改变。通常把无规则地改变着构象的椭球状高分子称为无规线团。实验表明，除少数蛋白质分子以外，线形高分子在溶液中的构象是无规线团；非晶相本体高聚物中的高分子链也是无规线团，但无规线团之间互相贯穿，其模型如图 2-3 所示。

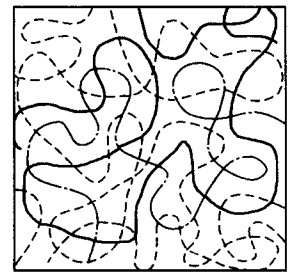


图 2-3 无规线团示意图  
(不同线形代表不同的高分子链)

有试验表明，蚕液中的丝蛋白是线团状态的链状分子。当慢慢拉伸时，圆球分子之间只有滑动，没有其他变化，所以整个液体只是流动。当快速拉伸时，各个分子还来不及流动就被抻开了。被拉开的丝蛋白链状分子有了新的排列，产生了变异，相互靠近的分子之间产生了很强的结合力。这种丝蛋白分子之间的结合力虽然比共价键的作用力弱，但是长链的各链节之间却有很强的结合，所以形成了整体上很结实的蚕丝。蛋清和纳豆也具有同样的性质，当慢速拉动时，不成丝，过快拉动时，丝断裂，只有合适的拉丝速度，才能形成很好的丝线。

表征高分子链平衡态柔性的参数是链段长度和均方末端距等。链段是指高分子链中划分出来的可以任意取向的最小链单元。这是一个统计的概念，可以这样来理解它：如果高分子链中每个单键相对于前一个键在空间取向的位置数为  $m$ ，那么，当每一个键的位置一旦固定

后，第 2 个键相对于第 1 个键的空间取向的位置数就是  $m$ ；同样，第 3 个键相对于第 2 个键取向的位置数也是  $m$ ，因此第 3 个键相对于第 1 个键取向的位置数就是  $m^2$ ，依此类推，第  $i+1$  个键相对于第 1 个键取向的位置数便是  $m^i$ 。显然，只要  $i$  足够大，第  $i+1$  个键在空间取向的位置数就很多，实际上已与第 1 个键的位置不相关了。我们把第一个键到第  $i$  个键组成的这一部分可以独立运动的单元称为链段，其长度用链段中所包含的链结构单元数或分子量来表示。尽管高分子链中单键的内旋转是受阻的，但可以把高分子看作由若干个链段组成，链段与链段之间为自由连接。不难理解，高分子链上的单键愈容易内旋转，相邻键的空间位置就愈不确定，链段就愈短。在极端的情况下，如果高分子链上每个键都能完全自由地内旋转，即所有键之间都是自由连接的，那么链段的长度就等于键长，这种高分子是理想的柔性链；相反，如果高分子链上所有的键都不允许内旋转，则这种高分子便是绝对的刚性分子，其链段的长度就等于整个分子链的长度。

## 2.2 食品形态

### 2.2.1 食品形态微观结构

食品形态结构在微观上按分子的聚集排列方式主要有三种类型：

——晶态：分子（或原子、离子）间的几何排列具有三维远程有序；

——液态：分子间的几何排列只有近程有序（即在 1~2 分子层内排列有序），而远程无序；

——气态：分子间的几何排列不但远程无序，近程也无序。

此外，还有两种过度态，它们是热力学不稳定态。

(1) 玻璃态（无定形） 分子间的几何排列只有近程有序，而无远程有序，即与液态分子排列相同。它与液态主要区别在于黏度，玻璃态黏度非常高，以至于阻碍了分子间的相对流动，在宏观上近似于固态，因此，玻璃态也被称为非结晶固态或过饱和液态，是没有发生相变的固液转换。因此，从动力学上看是稳定的，但从热力学上看是不稳定的。食品中的蛋白质（如明胶、弹性蛋白质和面筋蛋白）和碳水化合物（如支链淀粉和直链淀粉）以及许多小分子（如蔗糖）均能以无定形状态存在。所有干燥、部分干燥、冷冻和冷冻干燥食品都含有无定形区。

(2) 液晶态 分子间几何排列相当有序，接近于晶态分子排列，但是具有一定的流动性（如动植物细胞膜和一定条件下的脂肪）。

对于食品材料，以半固态的凝胶和液态的溶胶较多，是高分子和小分子交联混合，网状骨架和分散物质相互贯穿，局部晶态、

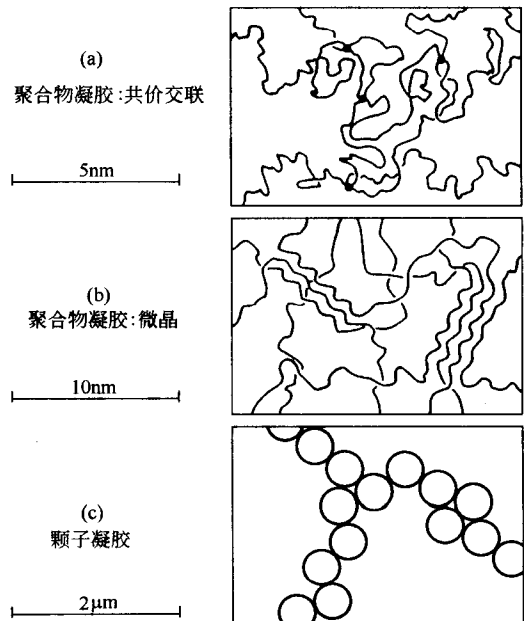


图 2-4 凝胶的三种类型  
图中黑点表示为交联点

液晶态、液态和玻璃态可能共存的体系。

图 2-4 为食品中常见的 3 种主要类型的凝胶，当然除此之外还存在介于三者之间的形式以及一些由几种类型复合而成的形式。凝胶的形态不同，性质会有所区别，例如，粒子凝胶要比聚合物凝胶粗糙得多，因而它的渗透性能也远远大于后者。

**粒子凝胶：**具有相互吸引趋势的粒子随机发生碰撞会形成粒子团，当这个粒子团再与另外的粒子团发生碰撞时又会形成更大的粒子团，最后形成一定的结构形态。这种聚集可以由改变体系 pH、离子强度或者是溶剂质量等因素而形成。在这种类型的凝胶中，表征体系性质的弹性模量与熵的关系很小，主要取决于焓效应及键的变形。通常情况下，粒子凝胶本质上呈分形特征，且由于粒子之间连接靠范德华力，因此这种凝胶结构比较脆弱，在较小应变范围内具有触变性。吸收膨胀并进而网架解体，形成可无限膨胀的溶胶。食品材料中，像球状蛋白、脂肪晶体和乳化液滴等都可能形成粒子凝胶。

**聚合物凝胶：**聚合物凝胶都是由细而长的线形高分子，通过共价键、氢键、盐桥、二硫键、微晶区域、缠绕等方式形成交联点，构成一定的网络结构形态。根据热力学理论，高分子链在没有外力作用下，一般是朝着熵增的方向发展，即高分子链会自然卷曲。在外力作用下，高分子链这种无规线团结构才趋于有序。这种凝胶的黏弹性如何，取决于交联点数量和交联点间分子链的长度及柔性。总体上说，这种凝胶的黏弹性较好，因此，人们经常运用所谓的橡胶理论来讨论聚合物凝胶。食品材料中，像多糖分子和某些线形蛋白质分子可能形成聚合物凝胶。

## 2.2.2 食品主要成分结构形态

### 2.2.2.1 蛋白质

蛋白质具有 1~4 级结构，它是无规多肽链在氢键、二硫键、疏水键、范德华力等作用下形成的最趋稳定的结构。蛋白质结构和空间构象与其生物功能密切相关，因此，在食品工业中，加热、冷冻、辐射、腌渍、挤压、拉丝、搅拌、乳化等都与蛋白质的结构变化有关。具体可分为三个方面：①改变蛋白质的结构，使其产品的营养价值和感官物性更利于人类需求，如面包制作；②加工与贮藏中，蛋白质结构向着不利方面发展，如杀菌对蛋白质结构的破坏；③引进化学方法、酶法和转基因方法，设计制作出新的蛋白质结构，使蛋白质功能达到最优化水平。目前，人们利用电子计算机设计计算蛋白质的新的结构形式，通过输入蛋白质的疏水性、溶解度、原子排列方式和电子参数等独立变量，计算机将模拟计算出该蛋白质的功能和特性。蛋白质结构变化主要是链段的断开和重新调整，或发生扭转。一般认为，当能量达到 1~3 个氢键或 2~5 个疏水键时，蛋白质构象即会发生变化，也就是说，维持蛋白质特定结构的某些次级键在不同程度上开始断开。

### 2.2.2.2 脂肪

如果将油脂冷却，会产生多种类型的脂肪晶体，脂肪晶体结构不同，其物性也不同，这主要取决于脂肪组分、脂肪纯度、冷却速率、晶核和溶剂性质等。晶体之间通过范德华力形成凝胶，在形成凝胶过程中，固态晶体可能会聚集于一定区域，从而形成刚性不均的体系。当温度接近脂肪晶体熔融点时，晶体首先在弱键处断开，这时可表现出液晶态的物性，即具有一定的流动性。图 2-5 是脂肪晶体和液晶体。



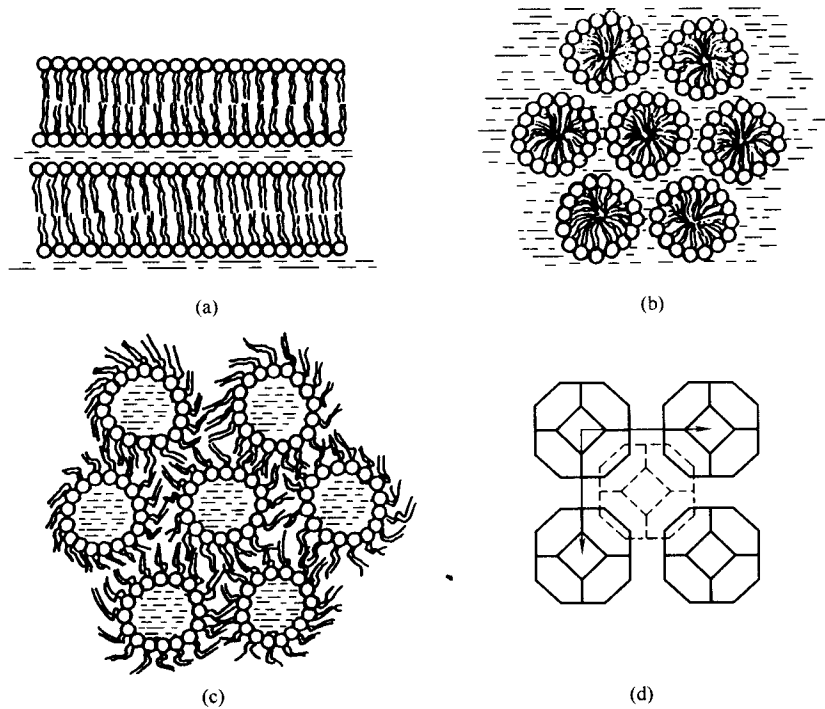


图 2-5 脂肪晶体和液晶体  
(a) 层状 (b) 六方形 I (c) 六方形 II (d) 立方

### 2.2.2.3 碳水化合物

食品中的碳水化合物主要指糖、淀粉、纤维素和胶类物质。根据含有单糖基的数量，上述物质又可划分为单糖、低聚糖和多糖。单糖和低聚糖分子量或分子链较小，刚性较大（当分子链的长度低于约 10 个单糖基时，分子链几乎无柔性），往往以晶体或糖浆形态出现。这种晶体结构比较致密，因此，表现出脆、硬特性。晶体受热后融化或溶于溶剂中，其糖浆黏度与分子量大小相关。自然界中 90% 以上的碳水化合物都是以多糖形式存在的，而且，低于 100 个单糖基的多糖很少见。直链淀粉一般含有 200~980 个单糖基，支链淀粉含有 600~6000 个单糖基，纤维素含有 7000~15000 个单糖基，果胶含有 300~1000 个单糖基。分子链越长，柔性越好，分子链与分子链之间的结晶排列越难，因此，以晶体形式存在的多糖较少。

多糖分子交联结构如图 2-6 所示，主要有三种类型：螺旋结构和“蛋盒”交联结构。直链淀粉分子以单螺旋结构形式存在，在氢键作用下形成微晶区域，如果浓度足够高时会形成凝胶；在离子作用下，某些聚电解质多糖发生交联，形成具有双螺旋结构或“蛋盒”结构的凝胶体，如图 2-7 和图 2-8 所示。

淀粉是一种多糖，也是食品的主要成分，淀粉以颗粒形式存在，由支链淀粉晶体和直链淀粉玻璃体相间组成，如同洋葱结构一样，如图 2-9 所示。

淀粉质量如何与物性密切相关，淀粉中的支链淀粉和直链淀粉比例直接影响物性指标。如果淀粉颗粒在过量水中加热，它们会吸水膨胀，使处于亚稳定的直链淀粉从淀粉颗粒中析出进入水相，从螺旋结构伸展成线形结构。由于线形结构占有较大的空间和不定形状，增