

高等教育研究生规划教材

# 高级食品化学

汪东风 主编



化学工业出版社

本书可作为食品科学与工程、食品质量与安全、食品营养与健康、食品包装与保鲜、食品检测与质量控制、食品法规与标准、食品营销与推广、食品企业管理、食品工程与设备等专业的教材，也可供食品行业从事食品质量与安全工作的工程技术人员参考。

高等教育研究生规划教材

# 高级食品化学

汪东风 主编

封面 (CIP) 数据

高级食品化学 / 汪东风主编. — 北京: 化学工业出版社, 2010.

ISBN 978-7-122-08000-0

Ⅰ. ①高… Ⅱ. ①汪… Ⅲ. ①食品化学—研究生—教材

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 123456 号

责任编辑: 孙海英

封面设计: 孙海英



化学工业出版社

·北京·

本书是在生物化学、无机化学及食品化学等前期课程知识基础上,重点介绍食品中水分、蛋白质、油脂、碳水化合物、矿质元素、食品酶学、次生代谢产物、食品风味及食品分散体系等主要成分化学、食品功能性、生理功能及工艺化学等方面新的进展。为满足当前食品工业提高食品质量与安全的需要,根据近几年来有关食品安全性的研究,将食品中有害成分化学的内容作为一章单独介绍。

本书作为食品科学与工程一级学科下的各专业研究生必修专业基础课教材。

林慧霞 殷志宏 邢育莲 蔡高

# 高级食品化学

主编 风宇玉

## 图书在版编目(CIP)数据

高级食品化学/汪东风主编. —北京:化学工业出版社, 2009.2

高等教育研究生规划教材

ISBN 978-7-122-04569-0

I. 高… II. 汪… III. 食品化学-研究生-教材  
IV. TS201.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第211955号

责任编辑:赵玉清

文字编辑:周 侗

责任校对:周梦华

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张22¼ 彩插2 字数650千字 2009年3月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:49.00元

版权所有 违者必究

# 前 言

食品中成分相当复杂,按其来源可分为动物、植物及微生物原料中原有的成分,在加工过程及贮藏期间新产生的成分,人为添加的成分,原料生产、加工或贮藏期间所污染的成分。食品从原料生产,经过贮藏、运输、加工到产品销售,每一过程无不涉及一系列的化学反应和生物化学反应,这些反应不仅使原有成分发生了变化,而且还产生了各种各样的新成分,从而对食品产生各种需宜和非需宜的变化,对食品的营养性及安全性也产生重要影响。阐明食品复杂体系中各成分之间的化学反应历程、中间产物和最终产物的化学结构及其与食品的营养价值、感官质量、安全性和对人体健康的相关性,揭示食品中各种物质的组成、性质、结构、功能和作用机制,寻找新的食品资源和食品原料中可再生资源的利用等构成了食品化学的重要内容。《高级食品化学》是在《生物化学》、《无机化学》及《食品化学》等前期课程知识基础上,重点介绍食品中水分、蛋白质、油脂、碳水化合物、矿质元素、食品酶学、次生代谢产物、食品风味及食品分散体系等主要成分化学、食品功能性、生理功能及工艺化学等方面新的进展。为满足当前食品工业提高食品质量与安全的需要,近年来全国不少高校相继开设了食品质量与安全专业。为此,本教材根据近几年来有关食品安全性的研究,将食品中有害成分化学的内容作为一章单独介绍。

《高级食品化学》是食品科学与工程一级学科下的各专业研究生必修专业基础课之一。目前,具有食品科学与工程一级学科下各二级硕士学位点的大多数院校均开设了这门课,但尚无教材出版,目前主要采用的是内容翔实不一的讲义。为此,2005年在青岛召开的《食品化学》国家精品课程建设研讨会上,来自江南大学、中国农业大学、西南大学及南京农业大学等高校的教学一线老师们,就编写出版《高级食品化学》一书进行了充分讨论,并委托中国海洋大学汪东风教授起草《高级食品化学》编写大纲,后经多次修改通过了编写大纲及编写人员分工。2008年7月本书作者们及化学工业出版社赵玉清副编审在中国海洋大学就该书的初稿又进行了广泛的讨论和修改,集思广益,并力求做到该书的系统性和先进性,同时也强调其可读性。该教材是此前由汪东风主编、化学工业出版社出版的普通高等教学“十一五”国家级规划教材《食品化学》的配套教材,也是食品科学与工程一级学科下的各专业研究生教学用书。

教材主要是为教师和学生编写的教学用材料。本书作者均是全国食品科学与工程一级学科点从事食品化学教学及研究的一线教师,有着丰富的教学经验和学术造诣。本书正是他们根据多年的教学经验及研究成果,结合近期国内外的《食品化学》教材及文献编写而成的,但由于作者水平有限,难免存在疏漏及不妥之处,敬请读者批评指正。

中国海洋大学食品科学与工程学院汪东风教授担任全书主编,并主持编写了第6章及第7章;西南大学食品科学学院阚建全教授主持编写了第1章;江南大学食品学院杨瑞金教授主持编写了第2章及第11章;南京农业大学食品科学与技术学院曾晓雄教授主持编写了第3章和第5章;中国农业大学食品与营养工程学院陈敏教授主持编写了第4章及第9章;江南大学食品学院张晓鸣教授编写了第8章;华南理工大学轻工与食品学院赵谋明教授编写了第10章。北京工商大学曹雁平教授及浙江大学沈生荣教授为本书编写提出了宝贵建议。中国海洋大学徐莹博士、安徽农业大学周裔彬博士、山西农业大学李泽珍博士、山东理工大学石启龙博士及烟台大学李志军博士参编了部分章节。徐莹博士协助汪东风教授对全书进行了统稿。化学工业出版社和中国海洋大学对本书的出版给予了大力支持,全书引用了大量的参考文献,在此一并致以最真挚的谢意。

汪东风

2008年12月16日

于青岛八关山下

# 目 录

<b>第 1 章 水分</b>	1
1.1 概述	1
1.1.1 水在食品和人体中的功能	1
1.1.2 食品中水与非水成分之间的相互作用	1
1.1.3 水分活度与食品稳定性	2
1.2 冷冻和脱水过程中食品变化的相关基础理论	4
1.2.1 相平衡	4
1.2.2 结晶	7
1.3 冻藏时冰对食品稳定性的影响	14
1.4 玻璃化温度与食品稳定性	15
1.4.1 基本概念	15
1.4.2 食品的玻璃态	16
1.4.3 影响食品玻璃化温度的因素	20
1.4.4 食品玻璃化温度的测定	22
1.4.5 玻璃化温度与食品稳定性	23
1.5 分子移动性与食品的稳定性	25
1.5.1 基本概念	25
1.5.2 分子移动性与食品稳定性的关系	25
1.5.3 分子移动性(和/或玻璃化温度)的应用	29
1.6 水分活度( $p/p_0$ 或RVP)、分子移动性和玻璃化温度的相互关系	34
1.6.1 $T_g$ 、 $M_m$ 和水分活度与吸湿等温线的关系	34
1.6.2 水分活度、分子流动性和 $T_g$ 在预测食品稳定性方面的比较	35
1.6.3 结合方法处理食品稳定性	36
参考文献	37
<b>第 2 章 蛋白质</b>	38
2.1 蛋白质及寡肽的生理功能性	38
2.1.1 蛋白质的营养价值	39
2.1.2 一些功能蛋白的营养性质	44
2.1.3 肽、寡肽及生物活性寡肽	46
2.2 蛋白质在贮藏加工中的变化	54
2.2.1 适度的热处理与蛋白质的营养性及安全性	54
2.2.2 热处理与氨基酸的化学变化	55
2.2.3 蛋白质交联	56
2.2.4 氧化剂的影响	58
2.2.5 羰胺反应	59
2.2.6 食品中蛋白质的其他反应	60
2.3 蛋白质的改性	62
2.3.1 物理改性	62
2.3.2 化学改性	62
2.3.3 酶法改性	66
参考文献	67
<b>第 3 章 碳水化合物</b>	69
3.1 概述	69
3.1.1 食品中常见的碳水化合物	69
3.1.2 低聚糖和多糖的功能性	76
3.2 抗性淀粉	84
3.2.1 抗性淀粉的分类和定义	84
3.2.2 抗性淀粉的抗性机理及其生理功能	86
3.2.3 抗性淀粉形成的影响因素	87
3.2.4 抗性淀粉的制备	89
3.3 甲壳素/壳聚糖及其衍生化	92
3.3.1 概述	92
3.3.2 壳聚糖的化学改性	92
3.3.3 壳聚糖的降解	95
3.4 多糖的提取、分离纯化和结构分析	96
3.4.1 多糖的提取与分离纯化	96
3.4.2 多糖的结构分析	98
参考文献	104
<b>第 4 章 脂类</b>	105
4.1 天然脂类的化学性质	105
4.1.1 食品中的脂肪酸	105
4.1.2 常用油脂的脂肪酸分布与组成	106
4.1.3 油脂和脂肪酸的化学反应	108
4.1.4 异构化反应	109
4.2 油脂在贮藏加工中的化学反应	111
4.2.1 油脂氧化的机理	111
4.2.2 油脂的酸败和回味	115

4.2.3 油脂氧化程度及油脂稳定性评价 .....	115	4.5.1 油脂模拟物 .....	128
4.3 油脂中的非甘油酯成分 .....	119	4.5.2 油脂替代物 .....	129
4.3.1 简单脂质 .....	119	4.5.3 油脂替代物举例 .....	130
4.3.2 复杂脂质 .....	122	4.6 油脂加工产品 .....	131
4.4 油脂改性 .....	123	4.6.1 氢化油 .....	131
4.4.1 油脂氢化 .....	123	4.6.2 调和油 .....	131
4.4.2 油脂的分提 .....	124	4.6.3 人造奶油 .....	132
4.4.3 酯交换 .....	126	4.6.4 起酥油 .....	132
4.5 油脂取代物 .....	128	4.6.5 代可可脂 .....	133
<b>第5章 酶</b> .....		参考文献 .....	133
5.1 概述 .....	134		134
5.1.1 酶的概念与作为生物催化剂的特点 .....	134	5.3.1 酶化学修饰的基本要求 .....	145
5.1.2 酶分子的结构与功能 .....	135	5.3.2 酶化学修饰程度和修饰部位的测定 .....	146
5.1.3 酶学对食品科学的重要性 .....	136	5.3.3 酶分子的化学修饰方法 .....	146
5.1.4 酶的稳定性 .....	138	5.4 非水相酶催化作用 .....	152
5.2 固定化酶 .....	140	5.4.1 非水相酶催化反应体系 .....	152
5.2.1 酶的固定化方法 .....	140	5.4.2 非水介质中酶的结构与性质 .....	153
5.2.2 固定化酶的性质 .....	142	5.4.3 有机介质中酶催化作用在食品及其相关领域中的应用 .....	156
5.2.3 影响固定化酶反应动力学的因素 .....	143	5.5 酶传感器 .....	157
5.2.4 固定化酶在食品工业中的应用举例 .....	143	5.5.1 酶传感器概述 .....	157
5.3 酶的化学修饰 .....	144	5.5.2 酶传感器在食品工业中的应用 .....	158
<b>第6章 食品矿质元素化学</b> .....		参考文献 .....	160
6.1 概述 .....	161		161
6.1.1 食品中微量元素的定义与分类 .....	161	及有害性 .....	185
6.1.2 生命中矿质元素在元素周期表中的分布 .....	161	6.3.1 食品中矿质元素的理化性质 .....	185
6.1.3 生命体内矿质元素的功能 .....	163	6.3.2 食品中矿质元素的营养性及有害性 .....	187
6.2 矿质元素在生物体内的分布及存在状态 .....	168	6.4 食品中矿质元素的含量及影响因素 .....	192
6.2.1 矿质元素在生物体内的分布及转化 .....	168	6.4.1 食品来源生产对食品中矿质元素含量的影响 .....	192
6.2.2 金属元素在食物中的赋存状态 .....	170	6.4.2 加工对食品中矿质元素含量的影响 .....	195
6.2.3 金属元素在食物中赋存状态的研究技术简介 .....	181	6.4.3 贮藏对食品中矿质元素含量的影响 .....	196
6.3 食品中矿质元素的理化性、营养性 .....		参考文献 .....	196
<b>第7章 食品中有害成分</b> .....			199
7.1 食品中抗营养素 .....	199	7.2.1 过敏原 .....	207
7.1.1 植酸 .....	199	7.2.2 有害糖苷类 .....	209
7.1.2 草酸 .....	201	7.2.3 有害氨基酸 .....	212
7.1.3 多酚类化合物的抗营养性 .....	202	7.2.4 凝集素 .....	212
7.1.4 消化酶抑制剂 .....	203	7.2.5 皂素 .....	215
7.2 内源性有害成分 .....	207	7.2.6 生物胺 .....	216

7.2.7 水产食物中有害成分	219	7.4.1 烧烤、油炸及烟熏等加工中产生的有毒、有害成分	230
7.3 食品中外源性有害成分	222	7.4.2 热作用下氨基酸的外消旋作用	236
7.3.1 食品中重金属元素	222	7.4.3 硝酸盐、亚硝酸盐及亚硝胺	237
7.3.2 农药残留	223	7.4.4 氯丙醇	239
7.3.3 二噁英及其类似物	225	7.4.5 容具和包装材料中的有毒有害物质	240
7.3.4 兽药	226	参考文献	241
7.3.5 渔药	229		
7.4 加工及贮藏中产生的有毒、有害成分	230		
<b>第8章 食品风味</b>	<b>245</b>		
8.1 概述	245	8.3.2 脂肪降解产生的风味	261
8.1.1 食品风味的概念	245	8.3.3 类胡萝卜素氧化降解产生的挥发物	263
8.1.2 食品风味的分类	246	8.4 食品风味形成途径	263
8.1.3 风味学术研究的发展	246	8.4.1 植物性食品风味成分	263
8.1.4 风味分析方法	247	8.4.2 动物性食品风味成分	264
8.1.5 风味的感官评定	247	8.4.3 发酵食品风味的生物合成	266
8.2 食品原料中的风味成分	247	8.5 风味物质的稳定化	266
8.2.1 蔬菜、水果和香料的风味	247	8.5.1 概述	266
8.2.2 乳酸-乙醇发酵产生的风味	254	8.5.2 风味物质微胶囊化的方法	267
8.2.3 由油脂产生的风味挥发物	255	8.5.3 微胶囊化风味物质的控制释放	275
8.2.4 肌肉类食品的挥发性风味物质	256	参考文献	276
8.3 食品加工中产生的风味成分	258		
8.3.1 Maillard 反应及其应用	258		
<b>第9章 次生代谢产物</b>	<b>281</b>		
9.1 概述	281	9.3 萜类化合物	294
9.1.1 次生代谢的概念	281	9.3.1 萜的结构与分类	295
9.1.2 次生代谢产物的分类和命名	281	9.3.2 萜类化合物的一般性质	295
9.1.3 生物合成途径	281	9.3.3 典型萜类化合物	296
9.1.4 食品中的次生代谢产物的重要性	282	9.3.4 萜类化合物的研究进展	300
9.2 黄酮类化合物	283	9.4 生物碱	300
9.2.1 黄酮类化合物的结构和分类	283	9.4.1 生物碱的结构和分类	300
9.2.2 黄酮苷的构成方式	285	9.4.2 生物碱的一般性质	302
9.2.3 黄酮类化合物的性质	286	9.4.3 食品中的生物碱	302
9.2.4 典型黄酮类化合物	287	9.4.4 生物碱的研究进展	307
9.2.5 黄酮类化合物的研究进展	294	参考文献	307
<b>第10章 食品分散体系</b>	<b>309</b>		
10.1 泡沫结构	309	10.2.3 食品中的典型凝胶体系	322
10.1.1 食品泡沫的形成	309	10.2.4 凝胶体系研究举例——卡拉胶凝胶	329
10.1.2 泡沫的稳定性	311	10.2.5 凝胶体系研究举例——鱼糜凝胶	332
10.1.3 泡沫流变性	314	10.3 悬乳浊液	338
10.1.4 消泡和泡沫的抑制	314	10.3.1 悬乳浊液体系中的异相絮凝	339
10.1.5 泡沫体系的研究举例	314	10.3.2 悬乳浊液体系中的晶体增长	340
10.2 凝胶	320	10.3.3 悬乳浊液的沉降和分层行为	340
10.2.1 凝胶的类型	320		
10.2.2 凝胶的流变学特性	321		







# 第1章 水 分

## 1.1 概述

水既是维持人类正常生命活动所必需的基本物质,又广泛地存在于各类食品中,并与食品的品质和稳定性有着非常密切的关系。因此,研究水和食品的关系是非常重要的。

### 1.1.1 水在食品和人体中的功能

水是人的主要成分,是维持生命活动、调节代谢过程不可缺少的重要物质。①水使人的体温保持稳定,因为水的比热容大,一旦人体内热量增多或减少也不至于引起体温出现大的波动。水的蒸发潜热大,蒸发少量汗水即可散发大量热能,通过血液流动使全身体温平衡。②水是一种溶剂,能够作为体内营养素运输、吸收和废弃物排泄的载体,也可作为化学和生物化学的反应物和反应介质。③水是一种天然的润滑剂,可使摩擦面滑润,减少损伤。④水是优良的增塑剂,同时又是生物大分子化合物构象的稳定剂,以及包括酶催化剂在内的大分子动力学行为的促进剂。

水也是大多数食品的主要组成成分。食品中水的含量、分布、状态和取向不仅对食品的结构、外观、质地、风味、色泽、流动性、新鲜程度和腐败变质的敏感性产生极大的影响,而且对生物组织的生命过程也起着至关重要的作用。①水在食品贮藏加工过程中既作为化学和生物化学反应的介质,又是水解过程的反应物。②水是微生物生长繁殖的重要因素,影响食品的货架期。③水与蛋白质、多糖和脂类通过物理相互作用而影响食品的质构,如新鲜度、硬度、流动性等。④水还能发挥膨润、浸湿的作用,影响食品的加工性。因此,在许多法定的食品质量标准中,水分是一个主要的质量指标。

若希望长期贮藏含水量高的新鲜食品,只要采取有效的贮藏方法控制水分,就能够延长其保藏期。例如,通过干燥或增加食盐、糖的浓度,可使食品中的水分除去或被结合,从而有效地抑制很多反应的发生和微生物的生长,从而达到延长其货架期的目的。无论采用普通方法脱水还是低温冷冻干燥脱水,食品和生物材料的固有特性都会发生很大的变化,都无法使脱水食品恢复到它原来的状态(复水和解冻)。因此,在食品的解冻、复水和组合食品内部水分迁移控制方面,在控制水分含量、活度或分子移动性以控制许多物理化学变化方面,在利用水分与非水组分(特别是蛋白质和多糖)适当相互作用而获得更多有益的功能性质方面,不论从理论还是从技术角度,都还有许多问题需要进一步解决。故研究水和食品的关系是食品科学的重要内容之一,对食品的保藏有重要的意义。

### 1.1.2 食品中水与非水成分之间的相互作用

#### 1.1.2.1 水与非水成分之间的相互作用

水分子中氧原子的电负性很大, O—H 键的共用电子对强烈地偏向于氧原子一边,使得氢原子几乎成为带有一个正电荷的裸露质子,整个水分子发生偶极化,形成偶极分子(气态时的偶极矩为  $1.84\text{D}^{\text{①}}$ )。同时,其氢原子也极易与另一水分子的氧原子外层上的孤电子对形成氢键,水分子间便通过这种氢键产生了较强的缔合作用。

食品中的非水组分众多,而水与不同非水组分的相互作用也不相同。水与离子或离子基团( $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{NH}_3^+$ 等)的相互作用是通过离子或离子基团的电荷与水分子的偶极

① 德拜 (debye),  $1\text{D}=3.33564\times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$ 。

子间发生强的静电相互作用（离子-偶极子）。因此，离子将改变水的结构、水的介电常数，决定胶体周围双电子层的厚度和显著地影响水与其他非水溶质和悬浮物质的“相容程度”。水能够与非水组分极性基团形成氢键，在生物大分子的两个部位或两个大分子之间可形成由几个水分子所构成的“水桥”。还有，水对于非极性物质将产生两个重要的结构，形成响应结果：笼形水合物（clathrate hydrates）的形成和蛋白质中的疏水相互作用（hydrophobic interaction）。

### 1.1.2.2 食品中水的存在形式

根据食品中的水分子与非水物质发生相互作用的性质和程度，可以将食品中的水分为体相水（bulk water）和结合水（bound water）。

结合水也称为束缚水或固定水（immobilized water），又可分为化合水（compound water）、邻近水（vicinal water）和多层水（multilayer water）。体相水又称为游离水（free water），也可分为三类：不移动水或滞化水（entrapped water）、毛细管水（capillary water）和自由流动水（free flow water）。结合水和体相水之间的界限很难定量地作截然的区分。只能根据物理、化学性质作定性的区分。水分含量的定量测定一般以 105℃ 恒重后的样品质量的减少量作为食品水分的含量。

### 1.1.3 水分活度与食品稳定性

人们早就认识到食品的水分含量与食品的腐败变质之间存在着一定的关系，但仅将水分含量作为判断食品稳定性的指标，不是十分恰当的。因此，更多采用了水分活度（water activity,  $a_w$ ）指标。

#### 1.1.3.1 水分活度

水分活度是指食品中水的蒸汽压与同温下纯水的饱和蒸汽压的比值，在数值上也等于相对湿度除以 100，可用公式表示：

$$a_w = p/p_0 = ERH/100 = N = n/(n_1 + n_2) \quad (1-1)$$

式中， $a_w$  是水分活度； $p$  是食品在密闭容器中达到平衡时的水蒸气分压； $p_0$  是在相同温度下纯水的饱和蒸汽压，可从有关手册中查出；ERH 为环境平衡相对湿度（equilibrium relative humidity, ERH）； $N$  是溶剂（水）的摩尔分数； $n_1$  是溶剂的物质的量； $n_2$  是溶质的物质的量， $n_2$  可通过测定样品的冰点并且应用下列关系式进行计算。

$$n_2 = G\Delta T_f / (1000K_f) \quad (1-2)$$

式中， $G$  是样品中溶剂的质量，g； $\Delta T_f$  是冰点下降的温度，℃； $K_f$  是水的摩尔冰点下降常数（1.86）。

这里必须强调，水分活度是样品的固有性质，环境平衡相对湿度是与样品相平衡的大气性质，它们只是在数值上相等。食品总是  $a_w < 1$ 。

#### 1.1.3.2 水分活度与温度的关系

在水分活度的表达式中， $p$ 、 $p_0$  等都是温度的函数，因而水分活度也是温度的函数。Clausius-Clapeyron 方程式比较准确地阐明了水分活度与温度的关系：

$$d(\ln a_w)/d(1/T) = -\Delta H/R \text{ 或 } \ln a_w = -k\Delta H/R(1/T) \quad (1-3)$$

式中， $R$  为气体常数； $T$  为绝对温度； $\Delta H$  为在食品某一水分含量下的等量净吸热（纯水的汽化潜热）； $k$  为样品中非水物质的本质和其浓度的函数，也是温度的函数，但在样品一定和温度变化范围较窄的情况下， $k$  可视为常数，可由下式表示。

$$k = \frac{\text{样品的绝对温度} - \text{纯水的蒸汽压为 } p \text{ 时的绝对温度}}{\text{纯水的蒸汽压为 } p \text{ 时的绝对温度}}$$

由式（1-3）可见，以  $\ln a_w$  对  $1/T$  作图（当水分含量一定时），可得一直线，但在较大温度范围内，并非始终是一条直线。即当冰开始形成时，直线将在结冰的温度时出现明显的折点，在冰点以下  $\ln a_w$  随  $1/T$  的变化率明显变大，并且不再受食品中非水组分的影响。此时，样品冻结后的  $a_w$  值，应按下面公式计算：

$$a_w = p_{if}/p_0(\text{scw}) = p_{ice}/p_0(\text{scw}) \quad (1-4)$$

式中,  $p_{if}$  为未完全冷冻食品中水的蒸汽分压;  $p_{0(scw)}$  为纯过冷水的蒸汽压;  $p_{ice}$  为纯冰的蒸汽压。

在比较冰点以上与冰点以下的  $a_w$  值时, 应注意到有 3 个重要的区别。第一, 在冰点以上温度时, 水分活度是食品组成和温度的函数, 并以食品的组成为主; 在冰点以下温度时, 由于冰的存在, 水分活度不再受食品中非水组分种类和数量的影响, 只与温度有关。为此, 食品中任何一个受非水组分影响的物理、化学和生物化学变化, 在食品冻结后, 就不能再根据水分活度的大小进行准确的预测。于是, 在冰点以下的  $a_w$  值作为物理、化学和生物化学变化指标的价值远比在冰点以上的  $a_w$  值来得低。第二, 在冰点以上和以下温度时, 就食品稳定性而言,  $a_w$  的意义是不一样的。例如, 某含水的食品, 在  $-15^{\circ}\text{C}$  时, 水分活度等于 0.86, 在此低温下, 微生物不能生长繁殖, 化学反应也基本上不能进行; 但在  $20^{\circ}\text{C}$ , 水分活度仍为 0.86 时, 微生物则迅速生长, 化学反应也较快地进行。第三, 在冰点以下的  $a_w$  数据不能被用于预示冰点以上的相同食品的  $a_w$ , 这是因为冰点以下的  $a_w$  值与样品的组成无关, 而仅与温度有关。

### 1.1.3.3 水分活度与水分含量的关系

在恒定温度下, 以食品的水分含量 (用单位干物质质量中水的质量表示) 对它的  $a_w$  绘图形成的曲线, 称为吸湿等温线 (moisture sorption isotherms, MSI)。许多食品的吸湿等温线都表现出滞后现象 (hysteresis), 滞后作用的大小、曲线的形状以及滞后回线 (hysteresis loop) 的起始点与终点因食品的性质、当加入或去除水时所产生的物理变化、温度、解吸速度以及解吸过程中被除去的水分的量等因素的影响而发生很大的变化。一般来说, 当  $a_w$  值一定时, 解吸过程中食品的水分含量大于回吸过程中的水分含量。

在已确定的描述食品的吸湿等温线的数学模型中, 主要有以下几个具有代表性。

#### (1) 改进的 Halsey 模型

$$\ln a_w = -\exp(C+BT) \times m^{-A} \quad (1-5)$$

式中,  $A$ 、 $B$ 、 $C$  为常数;  $m$ 、 $T$  分别为食品中的水分含量和温度。

#### (2) BET (Brunauer, Emmett & Teller) 方程

$$\frac{a_w}{m(1-a_w)} = \frac{1}{m_1 C} + \frac{C-1}{m_1 C} a_w \quad (1-6)$$

式中,  $a_w$  为水分活度;  $m$  为水分含量,  $\text{gH}_2\text{O/g}$  干物质;  $m_1$  为 BET 单分子层水值;  $C$  为常数。

#### (3) Iglesias 方程

$$a_w = \exp[-C(m/m_1)^r] \quad (1-7)$$

式中,  $m$  为水分含量,  $\text{gH}_2\text{O/g}$  干物质;  $m_1$  为单分子层水值;  $C$ 、 $r$  为常数。

#### (4) GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) 方程

$$m = Ck m_1 a_w / [(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)] \quad (1-8)$$

式中,  $m$  为水分含量,  $\text{gH}_2\text{O/g}$  干物质;  $m_1$  为单分子层水值;  $C$ 、 $k$  为常数。

由于食品的化学组成不同和各成分的水结合能力不同, 不是所有食品的吸湿等温线均可以用一个方程模型来定量描述。但是, BET 方程是一个常用的经典方程, 而 GAB 方程被认为是目前描述吸湿等温线的最好模型。

### 1.1.3.4 水分活度与食品的稳定性

食品的贮藏稳定性与水分活度之间有着密切的联系。例如, 降低食品的  $a_w$ , 可以延缓酶促褐变和非酶促褐变的进行, 减少食品营养成分的破坏, 防止水溶性色素的分解。但  $a_w$  过低, 则会加速脂肪的氧化酸败。要使食品具有最高的稳定性所必需的水分含量, 最好是将  $a_w$  保持在结合水范围内。这样, 可使化学变化难以发生, 同时又不会使食品丧失吸水性和复原性。另外, 食品中的多种化学反应的反应速率以及曲线的位置与形状是随食品样品的组成、物理状态及其结构 (毛细管现象) 而改变, 也随大气组成 (特别是氧)、温度以及滞后效应而改变。

就水与微生物的关系而言, 食品中各种微生物的生长发育, 是由其水分活度而不是由其含水

量所决定的,即食品的水分活度决定了微生物在食品中萌发的时间、生长速率及死亡率。不同的微生物在食品中繁殖时对水分活度的要求不同。一般来说,细菌对低水分活度最敏感,酵母菌次之,霉菌的敏感性最差,当水分活度低于某种微生物生长所需的最低水分活度时,这种微生物就不能生长。当然微生物对水分的需要会受到食品 pH 值、营养成分、氧气等共存因素的影响。因此,在选定食品的水分活度时应根据具体情况进行适当地调整。

综上所述,低水分活度能抑制食品的化学变化和微生物的生长繁殖,稳定食品质量,因为食品中发生的化学反应和酶促反应以及微生物的生长繁殖是引起食品腐败变质的重要原因,故降低水分活度可以抑制这些反应的进行。另外,除了化学反应与微生物生长外, $a_w$  对干燥与半干燥食品的质构也有影响。例如,如果要想保持脆饼干、爆米花以及油炸土豆片的脆性,避免粒状糖、奶糖以及速溶咖啡的结块,防止硬糖的发黏等,就需要使产品具有相当低的水分活度。要保持干燥食品的理想品质, $a_w$  值不能超过 0.35~0.5,但随食品产品的不同而有所变化。对于软质构的食品(含水量高的食品),为了避免不希望的水失变硬,需要保持相当高的水分活度。

尽管  $a_w$  方法在估计不含冰的产品中微生物生长和非扩散限制的化学反应速率(例如高活化能反应和在较低黏度介质中的反应)时非常有效。但在估计由扩散限制的性质的,像冷冻食品的物理性质,冷冻干燥的最佳条件及包括结晶作用、胶凝作用和淀粉老化等物理变化或化学性质时, $a_w$  指标是无用的。这是因为冰点以下的  $a_w$  值与样品的组成无关,而仅与温度有关。因此,必须寻求新的评价指标。分子流动性和玻璃化转变温度( $T_g$ )方法就是预测食品贮藏稳定性的一种新思路、新方法。

## 1.2 冷冻和脱水过程中食品变化的相关基础理论

目前,冷冻和干燥仍是保藏大多数食品的有效方法。在这两种方法中,食品中的水分均发生了很大的变化。因为冷冻使水从液态转化为固态的冰(结晶作用),而干燥却使水从液态转化为气态的水蒸气(脱水作用)。虽然冷冻能有效保藏食品,但与水从液态转化为固态的冰无关,而主要是因为低温情况下微生物的繁殖被抑制,以及一些化学反应的速率常数降低。干燥就是直接减少了食品中水分的含量,从而提高了其贮藏稳定性,但在水分减少过程中,食品本身也发生了较大的变化。以上这些变化将对食品的品质产生有好有坏的影响,值得深入研究。

不管是冷冻还是干燥,都发生了相的变化,如水从液态转化为固态或气态。因此,冷冻和干燥过程的理论基础就是相平衡原理。这里首先介绍相平衡的相关知识。

### 1.2.1 相平衡

#### 1.2.1.1 相律、相图与相平衡

相(phase)指的是体系内的物理性质和化学性质完全均匀的部分,而相图(phase diagrams)是指用图形来表示相平衡系统的组成与温度、压力之间的关系。通过相图,可以得知在某个  $T$ 、 $p$  下,一系统处于相平衡时存在着哪几相,各相的组成如何,各相的量之间有何关系,以及当条件发生变化时系统内原来的平衡破坏而趋向一新的平衡时,相变化的方向和限度。

在一定范围内能够维持系统原有相数而可以独立变化的变量叫自由度,这种变量的数目叫自由度,确定相平衡系统中自由度数的定律就是相律。相律可用式(1-9)计算:

$$f = C - \varphi + 2 \quad (1-9)$$

式中, $f$  为自由度数; $C$  为体系中的组分数; $\varphi$  为体系中存在的相的总数。

因此,式(1-9)可描述为:相平衡系统的自由度数等于系统的组分数减去相数再加 2。

相律只适用于相平衡系统。其中,式(1-9)中的“2”表示系统的整体温度、压力皆可变,若需考虑其他因素(如电、磁等),则应写成“+ $n$ ”。另外,若不考虑压力对相平衡的影响,则  $f = C - \varphi + 1$ ,  $f$ , 称为条件自由度。

在一定温度和压力下,任何纯物质达两相平衡时, $G_1 = G_2$ ,  $dG_1 = dG_2$  变因而(忽略其他因素)而吉布斯自由能可以表示为:

因此,

$$-S_1 dT + V_1 dp = -S_2 dT + V_2 dP$$

则蒸气随温度的变化率为:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (1-10)$$

式(1-10)即为克拉贝龙(Clapeyron)方程。 $\Delta H$ 为相变时焓的变化值, $\Delta V$ 为相变时相应的体积变化值。

对于气、液(或气、固)两相平衡,并假设气体为1mol理想气体,将液(固)体体积忽略不计,则:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{TV_m(g)} = \frac{\Delta H_m}{T \left( \frac{RT}{p} \right)} \quad (1-11)$$

式(1-11)称为克劳修斯-克拉贝龙(Clausius-Clapeyron)方程, $\Delta H_m$ 是摩尔气化热或摩尔升华热。

### 1.2.1.2 单组分系统

对于单组分系统,根据相律  $f = C - \varphi + 2 = 3 - \varphi$ ,由于体系至少为一相,因而单组分体系的自由度最多为2,即为双变量体系,其相图可用平面图表示。

图1-1为水的相图,有3个单相区(气、液、固)。对每一单相区, $\varphi = 1$ ,则  $f = 2$ ,即单组分单相系统有2个自由度, $T$ 和  $p$ 是2个独立变量,温度和压力在一定范围内变化不会引起相的改变。而在平衡线上, $\varphi = 2$ ,则  $f = 1$ ,即单组分两相系统有一个自由度,也就是说  $T$ 或  $p$ 是独立变量,压力与温度只能改变一个,指定了压力,则温度由体系自定。

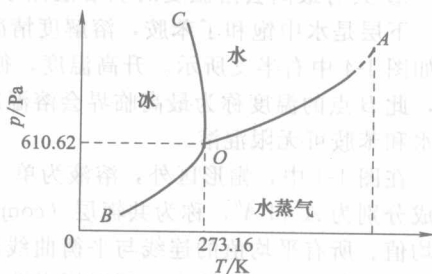


图1-1 水的相图

OA是气-液两相平衡线,即水的蒸汽压曲线。它不能任意延长,终止于临界点A,这时气-液界面消失。OB是气-固两相平衡线,即冰的升华曲线,理论上可延长至0K附近。OC是液-固两相平衡线,当C点延长至压力大于  $2 \times 10^8$  Pa时,相图变得复杂,有不同结构的冰生成。O点是三相点(triple point),在该点气-液-固三相共存, $\varphi = 3$ ,  $f = 0$ ,即单组分三相系统没有自由度,在相图上可用点来表示。三相点的温度和压力皆由体系自定。 $H_2O$ 的三相点温度为273.16K,压力为610.62Pa。

3条两相平衡线的斜率均可由Clausius-Clapeyron方程或Clapeyron方程求得。

OA线  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$   $\Delta_{\text{vap}} H_m > 0$  斜率为正 ( $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 为摩尔蒸发焓)

OB线  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m}{RT^2}$   $\Delta_{\text{sub}} H_m > 0$  斜率为正 ( $\Delta_{\text{sub}} H_m$ 为摩尔升华焓)

OC线  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{T \Delta_{\text{fus}} V}$   $\Delta_{\text{fus}} H_m > 0, \Delta_{\text{fus}} V < 0$  斜率为负 ( $\Delta_{\text{fus}} H_m$ 为摩尔熔化焓)

### 1.2.1.3 二组分系统

对于二组分系统,根据相律  $f = C - \varphi + 2 = 4 - \varphi$ 。当  $\varphi = 1$ 时,  $f = 3$ ,自由度最多,即  $T$ 、 $p$ 及组成为3个独立变量; $\varphi = 4$ 时,  $f = 0$ ,此时没有独立变量。

(1) 完全互溶双溶液体系 食品工业常常会处理一些单相体系,即  $\varphi = 1$ ,此时  $T$ 、 $p$ 及组成为3个独立变量。为简便起见,常保持一个变量为常量,则可用  $T$ - $p$ 图,  $T$ - $x$ 图、 $p$ - $x$ 图来表示,其中  $T$ - $x$ 图、 $p$ - $x$ 图较为常用。

图1-2和图1-3为理想的完全互溶双溶液体系的  $p$ - $x$ 图和  $T$ - $x$ 图。但实际上,绝大多数二组分完全互溶液态混合物是非理想的,称为真实液态混合物。两者的差别在于真实混合物的  $p$ - $x$ 并不是直线关系,而是将会出现正、负偏差,分成4种类型:一般正偏差、一般负偏差、最大正偏



差、最大负偏差。

在图 1-3 中,  $M$  点的气、液相质量组成可由杠杆规则求得:  $m_l \times PM = m_g \times MQ$ 。

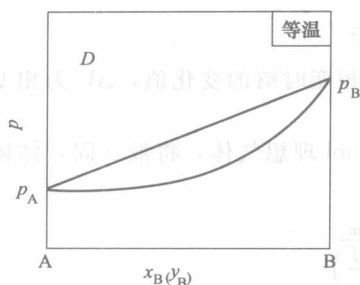


图 1-2 理想的完全互溶双溶液体系的  $p-x$  图

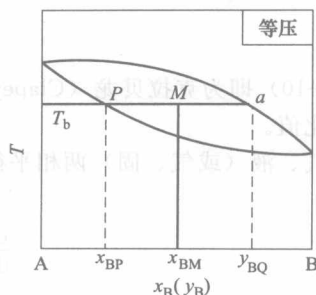


图 1-3 理想的完全互溶双溶液体系的  $T-x$  图

## (2) 二组分部分互溶体系

① 具有最高会溶温度的双溶液体系  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  体系在常温下只能部分互溶, 分为两层。下层是水中饱和了苯胺, 溶解度情况如图 1-4 中左半支所示; 上层是苯胺中饱和了水, 溶解度如图 1-4 中右半支所示。升高温度, 彼此的溶解度都增大。到达  $B$  点, 界面消失, 成为单一液相, 此  $B$  点的温度称为最高临界会溶温度 (critical consolute temperature,  $T_B$ )。若温度高于  $T_B$ , 则水和苯胺可无限混溶。

在图 1-4 中, 帽形区外, 溶液为单一液相; 帽形区内, 溶液分为两层。在  $373\text{K}$  时, 两层的组成分别为  $A'$  和  $A''$ , 称为共轭层 (conjugate layers),  $A'$  和  $A''$  称为共轭配点, 是共轭层组成的平均值。所有平均值的连线与平衡曲线的交点  $B$  的温度为临界会溶温度。会溶温度的高低反映了一对液体间的互溶能力, 可以用来选择合适的萃取剂。

② 具有最低会溶温度的双溶液体系 图 1-5 是水-三乙基胺的溶解度图, 在  $T_B$  (约为  $291.2\text{K}$ ) 以下, 两者可以任意比例互溶, 升高温度, 互溶度下降, 出现分层。因此,  $T_B$  以下是单一液相区, 而  $T_B$  以上是两相区。

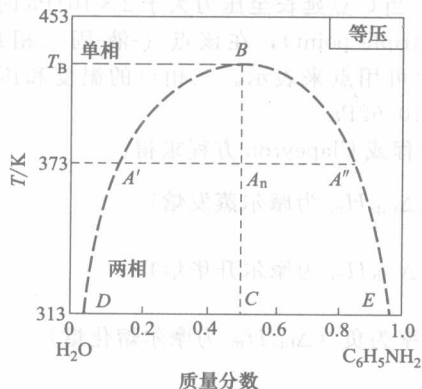


图 1-4  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  体系的溶解度

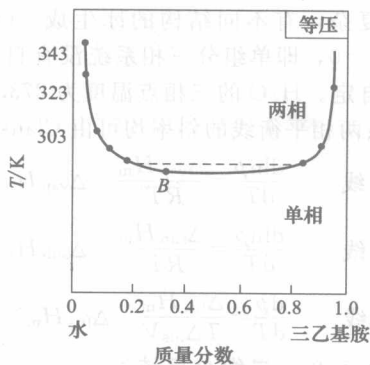


图 1-5 水-三乙基胺体系的溶解度

(3) 二组分不互溶体系 如果  $A$ 、 $B$  两种液体彼此互溶程度极小, 则  $A$  与  $B$  共存时, 各组分的气压与其单独存在时一样, 液面上的总蒸气压等于两纯组分饱和蒸气压之和, 即:

$$p = p_A^* + p_B^* \quad (1-12)$$

因此, 当不互溶的两种液体共存时, 不管其相对数量如何, 其总蒸气压总大于任一组分的蒸气压, 而沸点则总低于任一组分的沸点。利用这一特性, 可在低于任一组分沸点的温度进行水蒸气蒸馏。因两者互溶程度极小, 很容易将其分开。

(4) 具有简单低共熔混合物的二组分体系 如图 1-6 所示,  $A$  点为纯  $x(s)$  的熔点,  $H$  点为

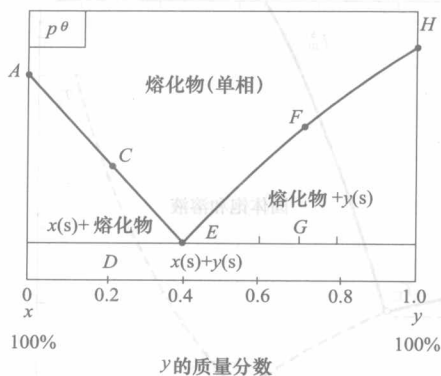
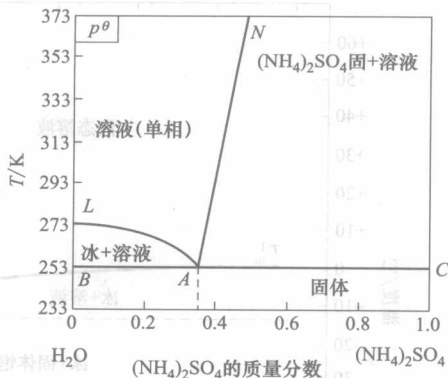


图 1-6 低共熔混合物的相图

图 1-7  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的相图

纯  $y(s)$  的熔点,  $E$  点为  $x(s)$  + 熔化物 +  $y(s)$  的三相共存点。因为  $E$  点温度均低于  $A$  点和  $H$  点的温度, 称为低共熔点 (eutectic point), 它会随外压的改变而改变。在该点析出的混合物称为低共熔混合物 (eutectic mixture), 它不是化合物, 是由两相组成的, 只是混合得非常均匀。

在食品加工中, 更常见到的是低共溶的水-盐体系。如图 1-7 所示的  $\text{H}_2\text{O}$  与  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的相图, 图 1-7 中有 4 个相区;  $LAN$  以上为溶液的单相区;  $LAB$  之内为冰 + 溶液的两相区;  $NAC$  以上为  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  固体和溶液的两相区;  $BAC$  线以下为冰与  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  固体的两相区。从图 1-7 中还可以知道, 水溶液中加入一定的溶解物, 可降低其熔点, 食品加工中常常利用这种特性得到口感好的液体食品。

其实, 食品通常是一个复杂的体系, 远不止两种组分, 但可以按组分的性质分为两类, 这样就可把每一类近似当成一个组分, 也就可以用二组分的相图来探讨了。

#### 1.2.1.4 状态图

状态图 (state diagrams) 也称补充的相图, 它包含了物质平衡状态的数据以及非平衡和介平衡状态的数据。而相图 (phase diagrams) 仅适合于物质的热力学平衡状态。由于干燥、部分干燥或冷冻食品不是以热力学平衡状态存在的, 因此, 就此目的而言, 状态图比常规的相图更加适用。

图 1-8 是二组分体系的简化温度-组成状态图。在图 1-8 中, 假设条件为最大冷冻浓缩, 无溶质结晶, 恒定压力, 无时间相依性。玻璃化相变曲线 ( $T_g$ ) 和一条从  $T_E$  延长至  $T_g$  的曲线代表着介稳状态, 它们是图中标准相图的重要补充。除少数外, 位于玻璃化相变曲线以上和不在任何线上的试样是以非平衡状态存在的。

当使用这些状态图时, 已假设压力恒定, 并且介稳定状态不随时间而变化。也应该认识到, 每一个简单体系都有它自己特征的状态图, 但大多数食品是非常复杂的, 以至于不能精确地或容易地在一个状态图上被表达。对于所有复杂的干燥和冷冻食品, 精确地确定玻璃化相变曲线很困难, 确定复杂食品的平衡曲线  $T_m^l$  和  $T_m^s$  也很困难, 同时不能用一条简单的曲线精确地表示干燥或半干食品的主要平衡曲线  $T_m^s$ 。但可采用一个常用的方法, 即根据水和一个对复杂食品的性质起着决定性作用的溶质来确定状态图, 然后从此图推断复杂食品的性质; 例如, 根据蔗糖-水状态图可预测曲奇饼干在烘烤和保藏中的性质。如果干燥或半干复杂食品不含有一种起决定性作用的溶质, 那么确定它的  $T_m^s$  曲线则是一件很困难的事, 目前还没有一个令人满意的解决方法。

对于冷冻食品, 由于主要的平衡曲线 (即熔点曲线) 往往是已知的或易于确定的, 因此, 绘制一个复杂的冷冻食品的状态图, 并使它的精确性能满足商业上的要求则是可能的。

#### 1.2.2 结晶

正如前面所述, 冷冻使水从液态转化为固态的冰; 而干燥使水从液态转化为气态的水蒸气, 发生了脱水作用, 原先溶解于水的物质就会析出, 这都是结晶作用。因此, 这里也有必要介绍结晶作用的相关知识。



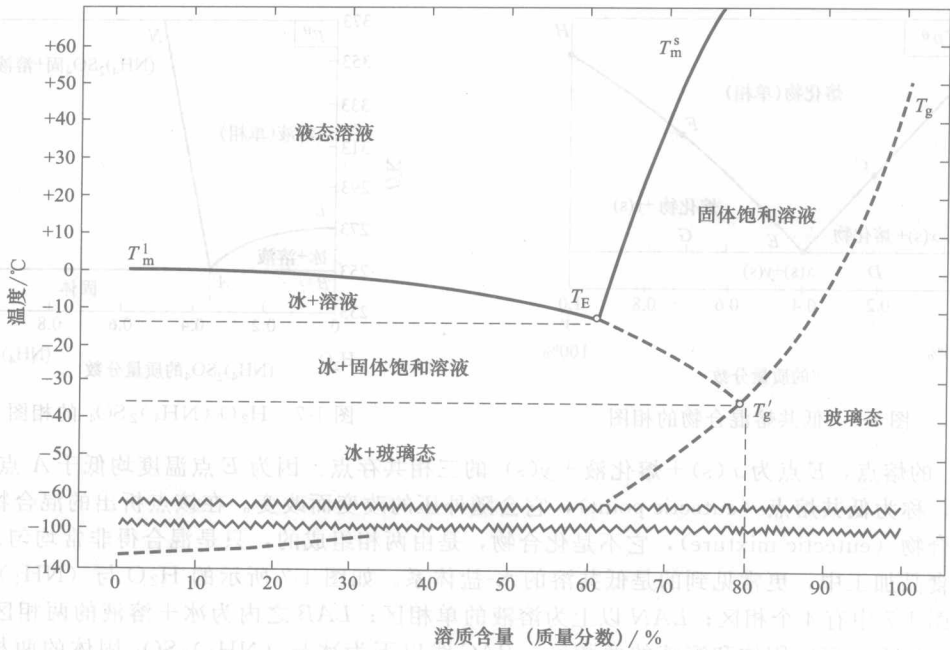


图 1-8 二组分体系的状态

$T_m^l$  熔点曲线;  $T_E$  低共熔温度;  $T_m^s$  溶解度曲线;  $T_g$  玻璃化相变曲线;  $T_g'$  最大冷冻浓缩溶液的特殊玻璃化转变温度; 粗虚线代表介稳定平衡; 所有其他的线代表平衡状态

广义的结晶是指从液相或气相中形成固体颗粒的过程，即结晶可以从液相或气相中生成。但是，在食品工业中，结晶主要是指从液相中生成具有一定形状、质点排列有序的晶体现象。结晶作用对食品加工的重要性主要表现在：①利用结晶原理可以分离或纯化一些物质，如蔗糖、乳糖、果糖、糖醇等的分离纯化；②结晶作用对食品的品质，特别是食品在贮藏期间的变化有一定的影响，如巧克力的起“霜”、冷冻食品的“砂化”。

### 1.2.2.1 成核作用

液体的结晶由两个过程组成，一是晶核形成过程，即成核作用 (nucleation)；另一是晶体生长过程 (crystal growth)。晶核 (nucleus, 也称晶芽) 是指从母液中最初析出并达到某个临界大小，从而得以继续成长的结晶相微粒。根据成核因素的不同分为均相成核作用和非均相成核作用。

晶核由已达到过饱和或过冷的液相中自发地产生过程就是均相成核作用 (homogeneous nucleation)。如果晶核是借助于非结晶相外来杂质的诱导而产生的，称为非均相成核作用 (heterogeneous nucleation)。以上两者统称为一次成核作用 (primary nucleation)。此外，晶体还可以由体系中已经存在或外加的晶体诱导而产生，这种成核作用称为二次成核作用 (secondary nucleation)。

成核只能是在温度低于凝固点温度  $T_m$  的条件下才能产生，均相成核温度  $T_{hom}$  要比非均相成核温度  $T_{het}$  低，即  $T_{hom} < T_{het} < T_m$  (图 1-9)。非均相成核和二次成核的共同点是它们都是由成核促进剂所诱导的；所不同的仅是非均相成核作用中的成核促进剂是非结晶物质，如溶液中的非

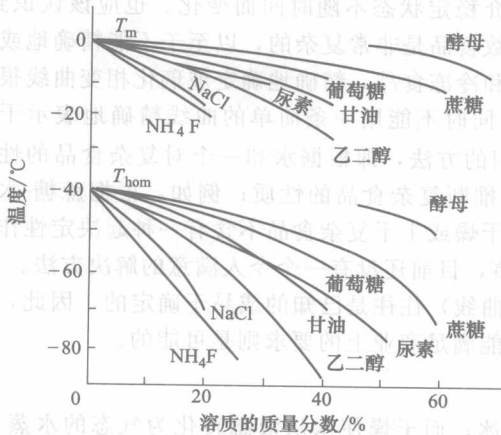


图 1-9 一些物质的凝固点温度 ( $T_m$ )、均相成核温度 ( $T_{hom}$ ) 和浓度的关系

结晶物质尘埃以及容器壁等，而二次成核作用中的成核促进剂则是同种晶体。但是，它们本质上都是溶质分子在外来物的固体表面上形成吸附层的作用。

(1) 均相成核 在溶液中，由于邻近的离子之间存在着较强的相互作用力，因此每一瞬间都可能在体系内形成各种大小不同的群集 (cluster)。所谓群集就是离子按晶体点阵结构的形式连接而成的一维、二维和三维的聚集体。根据热力学原理，若单位体积溶液本身的自由能为  $G_{液}$ ，从溶液中析出的单位体积结晶相的自由能为  $G_{晶}$ ，则在不饱和溶液的条件下， $G_{晶} > G_{液}$ 。此时结晶相的出现必将导致体系的总自由能增高，因而群集根本不可能保持稳定以形成晶核，而是随即又再解离为离子。

但是当溶液处于过饱和时， $G_{晶} < G_{液}$ 。此时结晶相从溶液中的析出将有利于降低体系的总自由能，因此离子有向群集继续堆积的倾向，从而有可能形成晶核。但与此同时，结晶相的析出使得体系的相数从一个变为两个，在两相之间产生了相界面。由于相界面具有表面自由能，因而结晶相的出现又导致体系的总自由能增高。

设结晶相与液相两者自由能的差值为  $-\Delta G_1$ ，两相界面的表面自由能为  $\Delta G_2$ ，则在从溶液中析出结晶相的过程中，体系的总自由能的变化  $\Delta G$  为：

$$\Delta G = -\Delta G_1 + \Delta G_2 \quad (1-13)$$

可见，只有当  $\Delta G$  为负值时，所析出的结晶相才不会解离消失，才有可能继续增长。若所产生的结晶相为球形微粒，其半径为  $r$ ，则  $\Delta G$  为  $r$  的函数， $\Delta G$  随  $r$  变化的曲线如图 1-10 所示。该曲线在  $r$  为某个确定的  $r_c$  值处有一峰值，显然，只有当  $r \geq r_c$  时，才能满足  $\Delta G \leq 0$ 。这就意味着只有  $r \geq r_c$  的结晶相微粒才有可能作为晶核，因为它的增大可导致体系自由能的降低，使得继续成长成为可能。所以  $r_c$  称为晶核临界半径，粒径为  $r_c$  的晶核则称为临界晶核。 $r_c$  的值除了与物质的种类和环境温度有关外，还取决于溶液过饱和度的大小，过饱和度越大， $r_c$  的值就越小。

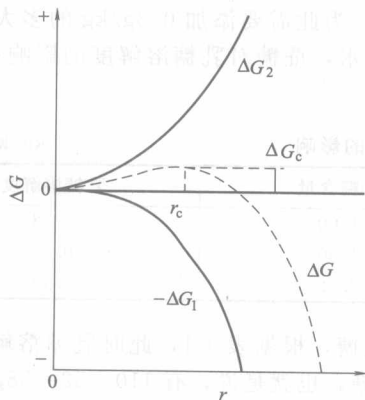


图 1-10 晶核大小与体系自由能的关系  
 $\Delta G$ —体系的总自由能的变化； $-\Delta G_1$ —结晶相与液相两者自由能的差值； $\Delta G_2$ —两相界面表面自由能； $r_c$ —晶核临界半径； $\Delta G_c$ —成核能

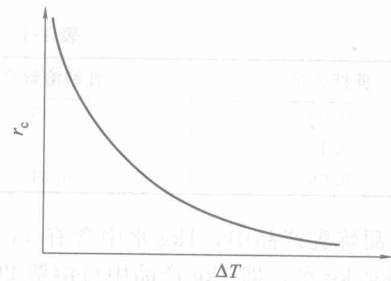


图 1-11 晶核临界半径 ( $r_c$ ) 与过冷度 ( $\Delta T$ ) 的关系

当  $r < r_c$  时， $\Delta G > 0$ ，此时结晶相微粒的增大将导致体系总自由能的增高。这意味着在此阶段中，结晶相微粒需要吸收能量才能得以生长，直到其粒径达到  $r_c$  为止。所以，临界晶核的形成是需要一定能量的，这一能量  $\Delta G_c$  称为成核能。成核能可以借助于体系内部的能量起伏来获得。这是因为从微观的角度讲，在一个体系中的各个局部范围内，它们单位体积的能量实际上是高低不一的，而且还随着时间而变化，此起彼伏地在平均值上下波动，当某一局部范围内的能量由高变低时，此部分多余的能量就可供作成核能。