



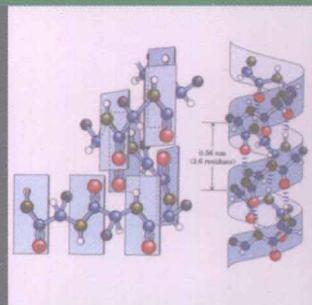
普通高等教育“十一五”国家级规划教材

[高校教材]

食品生物化学

王 森 吕晓玲 主编

FOOD BIOCHEMISTRY



中国轻工业出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

食品生物化学

王 森 吕晓玲 主编



图书在版编目 (CIP) 数据

食品生物化学/王森, 吕晓玲主编. —北京: 中国轻工业出版社, 2009. 2

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-5019-6818-3

I. 食… II. ①王… ②吕… III. 食品化学: 生物化
学-高等学校-教材 IV. TS201. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 209551 号

责任编辑：白洁

策划编辑：白洁 责任终审：唐是雯 封面设计：锋尚设计

版式设计：王培燕 责任校对：李靖 责任监印：马金路

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：河北省高碑店市鑫昊印刷有限责任公司

经 销：各地新华书店

版 次：2009 年 2 月第 1 版第 1 次印刷

开 本：787×1092 1/16 印张：28.75

字 数：700 千字

书 号：ISBN 978-7-5019-6818-3 定价：49.00 元

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

发行电话：010-85119845 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

60244J4X101ZBW

前　　言

本书是为食品科学与工程、食品质量与安全以及农产品加工等大食品专业本科学生编写的生物化学教材。对于从事食品生产和加工的专业技术人员来讲，他们所面对的工作对象和产品的消费对象均为生物体，因此，生物化学是食品类专业最重要的专业基础课。本教材以食物和食物的消费者——人为中心，全面和系统地介绍生物化学的基础理论和知识，以及食物中的糖类、脂类、蛋白质、维生素等成分在食品加工过程中的生化变化和对食品品质的影响。

本书共分两大篇 15 章内容，第一篇为食物中各组分的特征；第二篇为生物大分子在体内的代谢及调节。书中基本概念论述准确，深度适中，紧紧扣住生物化学的基本内容，又力求反映生物化学研究的新成果、新进展、新的研究手段和方法，以达到拓宽基础、开阔视野、加强对学生的科学素养和能力培养之目的。

本教材由江南大学食品学院和天津科技大学食品工程与生物技术学院生物化学课程组的教师联合编写。他们都是长期从事生物化学教学和科研工作、富有经验的教师。在本教材的编写过程中，他们认真工作，付出了大量的劳动。本书的第一章、第五章和第八章由王森编写；第二章由曹东旭编写；第三章第一至五节由施用晖编写；第四章和第十一章由曹栋编写；第三章第六节、第六章、第七章和第十五章由吕文平编写；第九章、第十章由吕晓玲编写；第十二章和第十三章由白小佳编写；第十四章由王艳萍编写。全书的统稿由王森和吕晓玲完成。在本书的编写过程中得到了中国轻工业出版社的鼓励和支持，在此表示由衷的感谢。

21 世纪将是科学技术飞速发展的世纪，作为高新科技基础和前沿的生命科学和生物化学等也将有新的突破和发展。由于学科本身每年都会有大量新的研究成果涌现，加上编者水平、经验有限，书中难免会有不当之处，敬请广大读者批评指正。

编　　者

目 录

第一章 绪论 1

第一篇 食品中各组分的特征

第二章 食品中的水分与矿物质 5

 第一节 食品中水的存在方式及其对食品品质的影响 5

 第二节 水分活度及其对食品品质的影响 9

 第三节 食品中矿物质 15

第三章 糖的化学 22

 第一节 概述 22

 第二节 单糖及其衍生物 23

 第三节 寡糖的结构及性质 36

 第四节 多糖 40

 第五节 糖复合物及生物功能 56

 第六节 功能性多糖与功能性低聚糖 60

第四章 脂类化学 65

 第一节 脂类概论 65

 第二节 简单脂质 66

 第三节 复杂脂质 73

 第四节 分离与分析方法 77

 第五节 油脂在食品加工和贮藏过程中的变化 80

 第六节 功能性脂质与人类健康 85

第五章 蛋白质化学 90

 第一节 蛋白质的概述 90

 第二节 蛋白质的基本结构——氨基酸 93

 第三节 肽 108

 第四节 蛋白质的分子结构 110

 第五节 蛋白质的结构与功能 125

 第六节 蛋白质的性质 130

 第七节 蛋白质分离与纯化的基本原理 137

 第八节 蛋白质在食品加工中的变化 153

 第九节 食物体系中的蛋白质 160

第六章 核酸化学 167

 第一节 概述 167

 第二节 核酸的结构 169

 第三节 核酸及核苷酸的性质与研究技术 179

第四节 核酸类物质制备	186
第七章 功能性有机小分子	190
第一节 维生素	190
第二节 生物活性肽类	202
第三节 生物类黄酮	204
第四节 蒽类化合物	207
第五节 皂苷类化合物	210
第六节 胆碱	211
第七节 有机硫化合物	212
第八节 生物碱	214
第九节 其它功能因子	216
第八章 酶	220
第一节 概述	220
第二节 酶的命名和分类	227
第三节 酶的结构与功能	230
第四节 酶的作用机制	234
第五节 酶促反应的动力学	240
第六节 酶的活力测定和分离纯化	256
第七节 酶工程简介	260
第八节 酶与食品生产	261

第二篇 生物大分子在体内的代谢及调节

第九章 生物氧化	265
第一节 概述	265
第二节 呼吸链及氧化磷酸化	267
第十章 糖代谢	284
第一节 新陈代谢概述	284
第二节 糖类物质在体内的消化吸收	289
第三节 糖的分解代谢	291
第四节 糖的异生作用	307
第五节 糖原的合成与分解	310
第六节 糖代谢各途径之间的联系	312
第十一章 脂代谢	315
第一节 生物膜与物质运输	315
第二节 脂质的主要生理功能	322
第三节 脂肪的消化、吸收、转运和贮存	323
第四节 甘油三酯的分解和脂肪酸代谢	324
第五节 脂肪酸和甘油三酯的生物合成	332
第六节 磷脂的代谢	340
第七节 胆固醇的代谢	342

第八节	脂代谢紊乱	344
第九节	脂代谢调节	344
第十节	脂代谢与糖代谢之间的关系	345
第十一节	脂质代谢在工业上的应用	347
第十二章	蛋白质的降解与氨基酸的代谢	349
第一节	蛋白质的消化与吸收	349
第二节	氨基酸的一般代谢	353
第三节	由氨基酸衍生的其它重要物质	364
第四节	氨基酸的合成代谢	367
第五节	氨基酸代谢缺陷与疾病	368
第十三章	核酸的降解和核苷酸代谢	370
第一节	核酸的降解	370
第二节	核苷酸的分解代谢	373
第三节	核苷酸的合成代谢	377
第十四章	物质代谢的联系与代谢调节综述	389
第一节	代谢途径的相互联系	389
第二节	代谢调节	392
第十五章	基因信息的传递	411
第一节	DNA 的生物合成	411
第二节	RNA 的合成	421
第三节	蛋白质的生物合成	427
第四节	基因表达的调控	435
参考文献		451

第一章 絮 论

一、生物化学与食品科学

生物化学是生命的化学，是研究生物体的化学组成和生命过程中的化学变化规律的一门科学。它是运用化学的原理和方法研究生命活动化学本质的学科，是从分子水平来研究生物体（包括人类、动物、植物和微生物）内基本物质的化学组成、结构、生理功能及在生命活动中这些物质所进行的化学变化（即代谢反应）的规律的一门科学，是一门生物学与化学相结合的基础学科。生物化学的主要内容可以概括为以下三个方面：

- (1) 研究构成生物体的基本物质的结构和性质。
- (2) 研究生物活动的各种化学变化过程。
- (3) 研究机体的各种化学变化与生理机能的相互关系。

人类为了维持生命，必须从外界取得物质和能量。人经口摄入体内的含有营养素（如蛋白质、碳水化合物、脂质、矿物质、水分等）的物料统称为食物或食料。绝大多数的人类食物都是经过加工以后才食用的。经过加工以后的食物称为食品。食品通常也泛指一切食物。人是生物体，人类的食物也主要来源于其它生物。食品科学是一门以生物学、化学、工程学等为主要基础的综合学科。为了最大限度地满足人体的营养需要和适应人体的生理特点，食品资源的开发、加工手段与方法的研究等都必须建立在对人及其食品的化学组成、性质和生物体在内、外各种条件下的化学变化规律了解的基础上。

生物科学在近 20 年中出现了惊人的进展，今日的生物化学在广度和深度上都发生了巨大变化。它已渗透到生物科学的各个领域，对食品科学也具有重要的指导意义。

食品生物化学是食品科学的一个重要的分支，是应用生物化学之一。概括地说，食品生物化学研究的对象与范围就是人及其食品体系的化学及化学过程。食品生物化学不仅涵盖生物化学的一些基本内容，而且还包括食品生产和加工过程中与食品营养和感官质量有关的化学及生物化学知识。它所要研究的主要内容包括以下几个方面：

① 食品的化学组成、主要结构、性质及生理功能；食品的化学组成是指食品中含有的能用化学方法进行分析的元素或物质，主要包括无机成分如水分、矿物质，有机成分如糖、蛋白质、核酸、脂类、维生素等，此外还有食品添加剂以及污染物质等。

② 食品在加工、贮运过程中的变化及其对食品感官质量和营养质量的影响。

③ 食品的动态生化过程：动态生化以代谢途径为中心，研究食品在人体内的变化规律及伴随其发生的能量变化。

食品生物化学既不同于以研究生物体的化学组成、生命物质的结构和功能、生命过程中物质变化和能量变化的规律，以及一切生命现象的化学原理为基本内容的普通生物化学。也不同于以研究食品的组成、主要结构、特性及其产生的化学变化为基本内容的食品化学，而是将二者的基本原理有机地结合起来，应用于食品科学的研究所产生的一门交叉学科，也是食品科学的重要基石。

二、近代生物化学发展概况

生物化学起源于 18 世纪晚期。从远古时代起，人类在长期的生产活动和社会实践中，积累了不少有关农牧业生产、食品加工和医药方面的知识。18 世纪 70 年代以后，伴随着近代化学和生理学的发展，生物化学开始逐步形成。例如，1770—1774 年，英国人 J. Priestly 发现了氧气，并指出动物消耗氧而植物产生氧；1770—1786 年，瑞典 C. W. Scheele 研究生物体各种组织的化学组成，分离出甘油、柠檬酸、苹果酸、乳酸、尿酸等，被认为是奠定了生物化学的基础；1779—1796 年，荷兰人 J. Ingenbousz 证明在光照条件下绿色植物吸收 CO₂ 并放出 O₂；1780—1789 年，法国著名化学家 A. L. Lavoisier 证明动物呼吸需要氧气，并最先测定了人的耗氧量。进入 19 世纪后，化学、物理学、生物学都有了极大的发展，也推动了生物化学的进步。在这一时期，尤其是法国著名生理学家 C. Bernard (1812—1887)、法国著名微生物学家 L. Pasteure (1822—1895)、德国化学家 J. Von Liebig (1803—1873) 等人开拓性的研究工作，为现代生物化学的发展奠定了基础。值得提到的是 1828 年，Wolher 在实验室里将氰酸铵转变成了尿素。氰酸铵是一种普通的无机化合物，而尿素则是哺乳动物尿中的一种有机物。人工合成尿素的成功，彻底改变了有机物只能在生物体内合成的错误观点，为生物化学的发展开辟了广阔的道路。Chevreul (1786—1888) 对脂类化学性质进行了研究；Miescher (1844—1895) 发现了核质和核酸；Fisher (1852—1919) 在糖类、氨基酸和酶方面做了很多工作，并证明了酶的专一性。1897 年，Büchner 兄弟证明无细胞酵母提取液能催化糖类发酵，引进了生物催化剂的概念，为酶学研究奠定了基础。8 年之后，Harder 和 Young 二氏又发现了辅酶的存在，使酶学发展更前进一步。1877 年，Hoppe-Seyler 首先使用“Biochemistry”这个词，生物化学作为一门新兴学科宣告诞生。在这个阶段，生物化学的主要工作是从生物材料中分离和鉴定了各种氨基酸、羧酸、糖类，发现了核酸，开始进行酶学研究，基本上解决了酶的催化特性、作用条件和作用机理。

从 20 世纪初到 20 世纪 40 年代，伴随着分析鉴定技术的进步，尤其是放射性同位素示踪技术的应用，生物化学进入了动态生物化学发展时期，基本上阐明了酶的化学本质以及与能量代谢有关的物质代谢途径。例如，美国化学家 J. B. Sumner 于 1926 年首次得到脲酶结晶，其后另一位美国化学家 J. Northrop 相继制备出胃蛋白酶等结晶，从而证明了酶的化学本质是蛋白质；德国生物化学家 G. Embden 和 O. Meyerhof 阐明了糖酵解反应途径；英国生物化学家 A. Krebs 证明了尿素循环和三羧酸循环；美国生物化学家 F. A. Lipmann 发现了 ATP 在能量传递循环中的中心作用，美国人 Calvin 和 Benson 证明了光合碳代谢途径；此外，维生素和激素的发现，血红素和叶绿素结构的阐明等等，极大地丰富了生物化学的知识，确立了生物化学作为生命科学重要基础的地位。

1950 年以来，由于电镜技术、超速离心技术、各种色谱技术和电泳技术、X 射线晶体衍射技术等现代化技术和设备的发明和发展，加上许多优秀的物理学家、化学家、微生物学家和遗传学家参加到生物化学的研究领域中来，生物化学进入了突飞猛进大发展的新时期。集中体现在对蛋白质、酶和核酸等生物大分子的研究，从分离提纯和一般性质的测定，发展到确定其化学组成、序列、空间结构及其与生物学功能的联系，进而发展到人工合成、人工模拟，并创立了基因工程。这个时期具代表性的重要成就包括：1953 年，J. D. Watson 和 F. H. C. Crick 提出 DNA 双螺旋结构模型，真正揭开了分子生物学研究的序幕，被认为是 20 世纪在自然科学中的重大突破之一，大大促进了核酸分子生物学的突飞猛进；1958 年，

Crick 提出“中心法则”，为分子生物学奠定了基础。F. Sanger 于 1953 年在蛋白质氨基酸序列分析和 1975 年在 DNA 序列测定方面进行了开拓性工作；F. Jacob 和 J. Monod 于 1961 年提出了操纵子学说；W. Nirenberg 和 H. Khorana 于 1966 年破译了遗传密码；1965 年，我国生化工作者首先用人工方法合成了有生物活性的胰岛素；1970 年后，W. Arber、D. Dathans 和 H. O. Smith 在限制性内切酶研究方面做出贡献，以及 H. M. Temin 和 D. Baltimore 发现了逆转录酶；Berg 等成功地进行了 DNA 体外重组；Cohen 建立了分子无性系（分子克隆）；Boyer 等在大肠杆菌中成功地表达了人工合成的生长激素释放抑制因子基因。1978 年，胰岛素基因在大肠杆菌中获得表达，显示出重组 DNA 技术的应用远景。1979 年，我国又合成了酵母丙氨酸-tRNA，开辟了人工合成生物大分子的途径。1981 年，Cech 等人研究原生动物四膜虫 rRNA 的加工时，发现 RNA 分子有高度催化活性去催化 RNA 的剪接。这一发现给生物催化剂开拓了新的领域，打破了只有蛋白质组成的酶才有催化作用的传统观点。据不完全统计，在这一时期因在生物化学及相关领域的贡献而获得诺贝尔奖金的科学家，占了生理医学奖的一半和化学奖的 1/3 以上。这些事实从一个侧面充分反映出生物化学在现代科学尤其是生命科学发展中的领先地位。21 世纪生物化学将有更飞跃的发展。

经过近一个世纪的发展，生物化学已经建立起完整的理论和应用体系以及实验技术体系，同时随着研究领域的不断扩大和研究工作的继续深入，根据不同的研究对象和应用范围形成了许多新的分支，如动物生化、植物生化、微生物生化、无机生化、工业生化、农业生化、食品生化、分析生化、生理生化、病理生化、临床生化等。当前，人们尤其关注与生物化学血脉相连的分子生物学和生物工程的发展。

三、生物化学应用和发展前景

生物化学在生产和生活中的作用主要体现在以下三个方面：

首先是生化知识的应用。随着对生命活动分子机制的逐步了解，人们对各种生理和病理过程的认识不断深化，并将这些知识用于医疗保健和工农业生产。在医学上，人们根据疾病的发展机理以及病原体与人体在代谢上和调控上的差异，设计或筛选出各种高效低毒的药物；按照生长发育的不同需要，配制合理的饮食。在工业生产尤其是食品和发酵工业上，人们根据某种产物的代谢规律、特别是它的代谢调节规律，通过控制反应条件，或用遗传手段改造生物，突破其限制步骤的调控，大量生产所需要的生物产品。利用发酵法成功地生产出维生素 C 和许多氨基酸就是出色的例证。

其次是生化技术的应用。生化分析已经成为现代工业生产和医学实践中常规的检测手段，特别是酶法分析，专一性强、精度高，有广阔的应用前景。在工业生产上，利用生化分析检验产品质量，监测生产过程，指导工艺流程的改造。

最后是生化产品的广泛应用。这一方面最突出的当首推酶制剂的应用，例如蛋白酶制剂用于食品工业中蛋白质的改性：淀粉酶和葡萄糖异构酶用以生产高果糖糖浆；纤维素酶用作饲料添加剂等。此外，许多食品添加剂、营养补剂和某些饲料添加剂也是生化制品。

从上面对生物化学发展史和应用范围的简单介绍中不难看出，生物化学内容十分丰富，发展非常迅速，在生命科学中的地位极其重要，因而成为医学、食品科学等与生物相关专业必修的专业基础课。

四、学习食品生物化学应注意的几个问题

食品生物化学就是根据食品学科的特点衍生出来的一门应用生物化学。对生物化学有了深刻的理解后，食品生物化学的问题将会迎刃而解。学习时应以糖、蛋白质、核酸等生物大分子的结构、性质、代谢及生物功能为重点，并结合了解生物物质在食品生产和加工中的生化变化以及对食品营养、感官品质的影响。在学习过程中应注意在理解的基础上加强记忆，在记忆的过程中加深理解。

第一篇 食品中各组分的特征

第二章 食品中的水分与矿物质

第一节 食品中水的存在方式及其对食品品质的影响

一、水在食品中的含量及存在形式

(一) 水在生物体内的含量与作用

生物体系的基本成分包括蛋白质、碳水化合物、脂质、核酸、维生素、矿物质和水。虽然对于活生物体的生存这些物质都是基本的，然而水是最普遍存在的组分，它往往占植物、动物质量或食品质量的 50%~90% (表 2-1)。在人体内，水是构成机体的主要成分，水虽无直接的营养价值，但具有某些特殊性能，如溶解力强、介电常数大、比热容高、黏度小，是维持生命活动、调节代谢过程不可缺少的重要物质。断水比断粮食对人体的危害和影响更为严重。水是良好体温的稳定剂，水的比热容高，热容量大，因此，当体内产生热量增多或减少时，不至于引起体温太大的波动。水的黏度小，可对体内的机械摩擦产生润滑，减少损伤。水是良好的溶剂，能作为代谢所需的营养成分和产生的废物的输送介质，它促进了呼吸气体氧和二氧化碳的输送。水为必需的生物化学反应提供一个物理环境，是体内化学作用的介质，亦是化学反应的反应物和产物，同时水又是生物大分子化合物构象的稳定剂，以及包括酶催化在内的大分子动力学行为的促进剂。另外，水也是植物进行光合作用过程中合成碳水化合物所必需的物质。因此，可以清楚地看到，生物体的存在显著地依赖于水这个无机小分子。

表 2-1 各种食品的水分含量

食 品	水分含量/%
肉类	
猪肉	53~60
牛肉	50~70
鸡肉	74
鱼(肌肉蛋白质部分)	65~81
水果	
浆果、樱桃、梨	80~85
苹果、桃子、橘子、葡萄柚	85~90
草莓	90~95
蔬菜(包括个别水果)	
鳄梨、香蕉、绿豌豆	74~80
甜菜、茎椰菜、胡萝卜、马铃薯	80~90
芦笋、绿菜豆、卷心菜、花菜、莴苣	90~95

水是食品中非常重要的一种成分，也是构成大多数食品的主要组分。各种食品都有其特定的水分含量与分布，因此才能显示各自的色、香、味、形等特征。可以这样认为，在维持活生物体所需的单个因子中水是最重要的，而了解水在食品中存在的形式是掌握食品加工和保藏技术原理的基础。天然、加工或制造食品的水分含量决定着食品的特性、质构、可口程度、消费者可接受性、品质管理水平和保藏期，因而它是许多食品的法定标准。因此，研究水的结构和物理化学特性，水分分布及状态，对食品科学和食品保藏技术有重要意义。

(二) 食品中水分的存在形式与分类

1. 水的结构与物理特性

同那些与水具有相似的相对分子质量和原子成分的分子 (CH_4 、 NH_3 、 HF 、 H_2S) 比较，水具有异常高的熔点和沸点，水具有异常高的表面张力、介电常数、热容和相变热（熔化热、蒸发热和升华热），水具有较低的密度，水在结晶时显示异常的膨胀特性。与上述那些奇特的性质形成对照，水具有正常的黏度。

冰的导热系数在 0°C 时近似为同温度下水的导热系数的 4 倍，冰的热扩散系数约为水的 9 倍，说明在同一环境中，冰比水能更快地改变自身的温度。水和冰的导热系数和热扩散系数上较大的差异，就导致了在温差相等的情况下组织材料冻结的速度比解冻的速度快很多。

一般的食品在冻结后解冻往往有大量的汁液流出，其主要原因是水冻结为冰时体积膨胀 (1.62mL/L)，因而食品冻结时引起组织破坏。解冻溶解时，则引起组织软化，细胞内水分及其溶解的物质随细胞膜的破裂而流出，如冻肉解冻时水的增多。

水的物理性质表明，水分子之间存在着很强的吸引力，水和冰在三维空间中通过强氢键缔合形成网络结构。从结构来看，水分子中氧的 6 个价电子形成 4 个 SP^3 杂化轨道，两个氢原子接近其中的两个 SP^3 成键轨道结合形成 2 个 σ 共价键（具有 40% 离子特性），即形成一个水分子。氧的另外两个定域分子轨道对称地定向在原来轨道轴的周围，形成近似四面体的结构（如图 2-1 所示）。

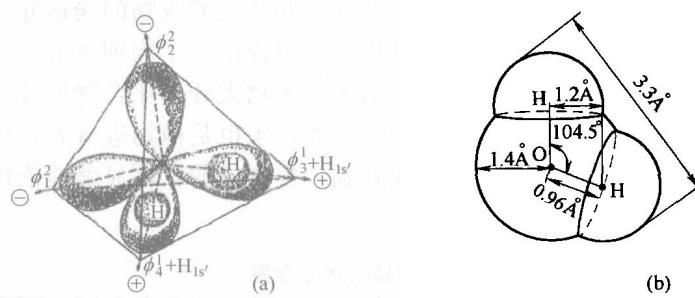


图 2-1 单个水分子的结构示意图

(a) SP^3 构型 (b) 气态水分子的范德华半径

注： $1\text{\AA}=0.1\text{nm}$

单个水分子（气态）的键角由于受到了氧的孤对电子的排斥作用，压缩为 104.5° ，因此水分子中的氢、氧原子呈 V 字形排序。 $\text{O}-\text{H}$ 键具有极性，所以水分子中的电荷是非对称分布的，这种极性使分子间产生吸引力，因此，水分子能通过氢键以相当大的强度缔合。水分子中氧原子的电负性大， $\text{O}-\text{H}$ 键的共用电子对强烈地偏向于氧原子一方，使每个氢原子带有部分正电荷且电子屏蔽最小，表现出裸质子的特征。氢-氧成键轨道在水分子正四面

体的两个轴上（见图 2-1），这两个轴代表氢键给体部位，氧原子的两个孤对电子轨道位于正四面体的另外两个轴上，它们代表氢键受体部位，每个水分子最多能够与另外 4 个水分子通过氢键结合，得到如图 2-2 中表示的四面体排列。由于每个水分子具有相等数目的氢键给体和受体，能够在三维空间形成氢键网络结构。因此，水分子间的吸引力比同样靠氢键结合在一起的其它小分子要大得多（例如 NH_3 和 HF ）。

根据水在三维空间形成氢键结合的能力，可以从理论上解释水的许多性质。例如，水的热容量、熔点、沸点、表面张力和相变热都很大，这些都是因为破坏水分子间的氢键需要供给足够的能量。水的介电常数也同样受到氢键结合的影响。虽然水分子是一个偶极子，但单凭这一点还不能满意地解释水的介电常数大小。水分子之间靠氢键结合而形成的水分子簇显然会产生多分子偶极子，这将会使水的介电常数明显增大。

2. 食品中水的存在形式

食品中的水不是单独存在的，由于非水物质的存在，水与它们发生化学或物理作用后便形成了不同的存在形式。由于不同存在形式水的性质差异颇大，因此区分它们是十分必要的。按照水与其它成分之间相互作用强弱可将食品中的水分成自由水和结合水。

(1) 自由水 自由水 (free water) 是指食品中与非水成分有较弱作用或基本没有作用的水，这部分水主要靠毛细管力维系，或称为游离水、体相水，即以毛细管凝聚状态存在于细胞间的水分。它们具有与稀溶液中水相似的性质，宏观流动不受阻碍或仅受凝胶或组织骨架的阻碍。在 0°C 结冰，并具有很大的溶剂能力，能被微生物所利用。

自由水从宏观上并不总能自由流动，例如毛细管水和截留水。毛细管水指食品中由于天然形成的毛细管而保留的水分，是存在于生物体细胞间隙的水。毛细管的直径越小，持水能力越强，当毛细管直径小于 $0.1\mu\text{m}$ 时，毛细管水实际上已经成为结合水，而当毛细管直径大于 $0.1\mu\text{m}$ 则为自由水，大部分毛细管水为自由水。截留水指食品中被生物膜或凝胶内大分子网络所截留的水。这两类水虽然不能自由外流，但可通过网络微孔向外蒸发，蒸发时吸收的热量与纯水近似。可以用简单加热的方法把它们从食品中分离出来，在食品中会因蒸发而散失也会因吸潮而增加，容易发生增减的变化，是可变动的。食品中的自由水活性高，从防腐角度考虑，它越少越有利于食品的保藏，但它又与食品的风味、硬度和韧性密切相关，许多食品中必需合适的自由水含量。另外，在食品加工和贮藏过程中发生变动和发挥功能的主要是这类水。例如，凝胶在贮藏过程中因持水容量下降所引起的品质降低称为脱水收缩。生物组织在冷冻保藏过程中通常会出现持水容量减少，解冻时这部分水可大量渗出。此外，动物屠宰后伴随肌肉的生理变化， pH 下降，也可以引起持水容量的减少，这种变化不利于肉类食品（例如香肠）保持应有的品质。一般新鲜的蔬菜、水果中含有大量的自由水。

(2) 结合水 结合水 (bound water) 是指存在于食品中的与非水成分通过氢键结合的水，是食品中与非水成分结合的最牢固的水。水通过氢键与大分子结合的那部分又称为束缚水，通过氢键与离子结合的那部分又称为离子化水。

在生物材料和食品中，无机离子在总量中所占的比例极小，因此和离子水合的水量是微

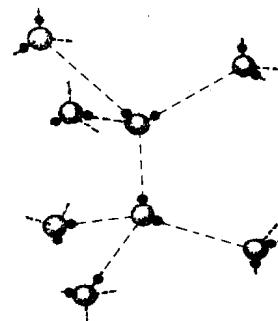


图 2-2 四面体构型中水分子的氢键结合（虚线表示氢键，大圈和小圈分别代表氧原子和氢原子）

不足道的，大部分的结合水是由于食品中的水分与食品中的蛋白质、淀粉、果胶等物质的羧基、羰基、氨基、亚氨基、羟基、巯基等亲水性基团或水中的无机离子的键合或偶极作用产生的。不同大分子结合水量不同，每100g蛋白质可系水分达50g之多，在动物的器官组织中，蛋白质约占20%，所以在100g组织中由蛋白质系着的水可达10g；每100g淀粉的持水力在30~40g之间。

根据与食品中非水组分之间的作用力的强弱可将结合水分成单分子层水和多分子层水。

单分子层水：指与食品中非水成分的强极性基团如羧基、氨基、羟基等直接以氢键结合的第一个水分子层，这部分水达最大含量时，是以在非水组分中易被接近的强亲水基上都形成单分子水覆盖层为准。单分子层水也包括了微毛细管($<0.1\mu\text{m}$ 直径)中的水。在食品的水分中它与非水成分之间的结合能力最强，其蒸发、冻结、转移和溶剂能力均可被忽略，在 -40°C 下不结冰，也不能被微生物所利用。在高水分食品中这部分水的含量约为总水量的0.5%。一般说来，食品干燥后安全贮藏的水分含量要求即为该食品的单分子层水。

多分子层水：是指单分子层水之外的几个水分子层包含的水，这部分水占据单分子覆盖层旁边未覆盖的非水物表面位置以及单分子覆盖层外位置。结合方式以水—水和水—溶质氢键为主。大多数多层水在 -40°C 仍不结冰，即使有些结冰，冰点已大大下降，无溶剂能力，不能被微生物所利用。多层水可被蒸发，但蒸发需吸收较多热量。多层水的总量随食品的不同而变化，在高水分食品中低于食品总水量的5%。干燥食品吸收了这部分水时，非水组分开始膨胀。

总体来说结合水较自由水处于更加密集的状态，结合水与自由水的主要区别在于：结合水在食品中不能作为溶剂，而自由水可以作为溶剂；结合水不能被微生物所利用，而自由水可以被微生物所利用；结合水在 0°C 不结冰，冰点可达 -40°C ，沸点可达 105°C ，而自由水在 0°C 以下会结冰。结合水不易结冰这一点有很重要的生物学意义。由于这种性质，使植物的种子和微生物的孢子（都是几乎没有自由水的材料）得以在很低的温度下保持其生命力；而新鲜的蔬菜、水果和肉等主要含自由水，容易冻结，冻结后细胞结构被冰晶破坏，解冻后组织立即崩溃。

在考虑食品中的结合水时，应注意下面一些问题：

- (1) 结合水的表观数量常常因所采用的测定方法不同而不同。
- (2) 结合水的真实含水量因产品的种类不同而不同。

(3) 水在复杂体系中，结合得最牢固的是构成非水物质组成的那些水，这部分水称为化合水，它只占高水分食品中总水分含量的一小部分，例如，位于蛋白质空隙中或者作为化学水合物中的水。第二种结合水称为邻近水，它是处在非水组分亲水性最强的基团周围的第一层位置，与离子或离子基团缔合的水是结合最紧密的邻近水。第三种结合水称为多层水，是指位于以上所说的第一层的剩余位置的水和邻近水的外层形成的几个水层。尽管多层水不像邻近水那样牢固地结合，但仍然与非水组分结合得非常紧密，且性质也发生明显的变化，所以与纯水的性质也不相同。因此，这里所指的结合水包括化合水和邻近水以及几乎全部多层水。即使在结合水的每一类中以及类与类之间，水的结合程度也不相同。

二、水与食品加工与贮藏

水的含量、分布和取向不仅与食品的结构、外观、质地、风味、新鲜程度和腐败变质密切相关，而且对生物组织的生命过程也起着至关重要的作用。从食品理化性质上讲，水在食

品中起着溶解、分散蛋白质、淀粉等水溶性成分的作用，使它们形成溶液或凝胶。从食品品质地方面讲，水分含量、分布和状态对食品的新鲜度、硬度、风味、流动性、色泽、耐贮性和加工适应性都具有重要的影响。从食品安全性讲，水是微生物繁殖的必需条件。从食品工艺的角度讲，水起着膨润、浸透、均匀化等功能。

水在食品加工贮藏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。通过干燥或增加食盐、糖的浓度，可以结合或除去食品中的水分，从而有效地抑制很多反应的发生和微生物的生长，以延长食品的货架期。水与蛋白质、多糖和脂类通过物理相互作用影响食品的质构。在大多数新鲜食品中，水是最主要的成分，若希望长期贮藏这类食品，只要采取有效的贮藏方法控制水分就能够延长保藏期。无论采取普通方法脱水或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，然而任何企图使脱水食品恢复到它原来的状态（复水和解冻）的尝试都未获得成功。因此，研究水的一些特性，可以控制水在食品加工贮藏过程中的变化和影响。

第二节 水分活度及其对食品品质的影响

一、水分活度

人类很早就认识到食物的易腐败性与含水量之间有着密切的联系。食品加工中无论是浓缩或脱水过程，目的都是为了降低食品的含水量，提高溶质的浓度，以降低食品易腐败的敏感性。而不同种类的食品即使水分含量相同，其腐败变质的难易程度也存在明显的差异，这说明以含水量作为判断食品稳定性的指标是不完全可靠的。因为食品的总水分含量是在105℃下烘干测定的，它受温度、湿度等外界条件的影响。再者，食品中各种非水组分与氢键结合的能力和大小均不相同。与非水组分牢固结合的水不可能被食品的微生物生长和化学水解反应所利用。因此，用水分活度作为食品易腐败性的指标比用含水量更为恰当，而且它与食品中许多降解反应的速度有良好的相关性。

（一）水分活度的定义

食品的水分含量与食品的品质和贮藏性之间存在着重要但不严格的关系，而水分活度与品质和贮藏性的关系却更为密切。

水分活度表示食品中水分的有效浓度，在物理化学上水分活度是指食品的水分蒸汽压 p 与相同温度下纯水的蒸汽压 p_0 的比值，即：

$$A_w = \frac{p}{p_0}$$

这种表示方法与根据路易斯（Lewis）热力学平衡最早表示水分活度的方法相似，即： $A_w = f/f_0$ ， f 为溶剂的逸度（溶剂从溶液中逸出的趋势）， f_0 为纯水的逸度。在低温时（例如室温下）， f/f_0 和 p/p_0 之间的差值很小（低于 1%），因此，用 p 和 p_0 表示水分活度是合理的。但是，严格地说，上式仅仅适用于理想溶液和热力学平衡体系，而食品体系一般不符合上述两个条件，因此，水分活度更确切的表示是 $A_w \approx p/p_0$ 。

水分活度也可以用平衡相对湿度 ERH (Equilibrium Relative Humidity) 表示，即：

$$A_w = ERH/100$$

平衡相对湿度指在相同温度下，物料既不吸湿也不散湿时大气的相对湿度。由于物质溶于水后水的蒸汽压总要降低，所以水分活度之值便介于 0~1 之间。

(二) 水分活度与温度的关系

由于蒸汽压和平衡相对湿度都是温度的函数，所以水分活度也是温度的函数。水分活度与温度的函数可用克劳修斯-克拉伯龙 (Clausius-Clapeyron) 方程来表示：

$$\frac{d \ln A_w}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H}{R}$$

式中 T —热力学温度

R —气体常数

ΔH —在样品中水分含量时的等量净吸附热

经重排后得线性方程 $\ln A_w = (-\Delta H/RT) + C$ ，可知在恒定的水分含量时，温度 T 升高则水分活度 A_w 增大， $\lg A_w \sim 1/T$ 为一直线。

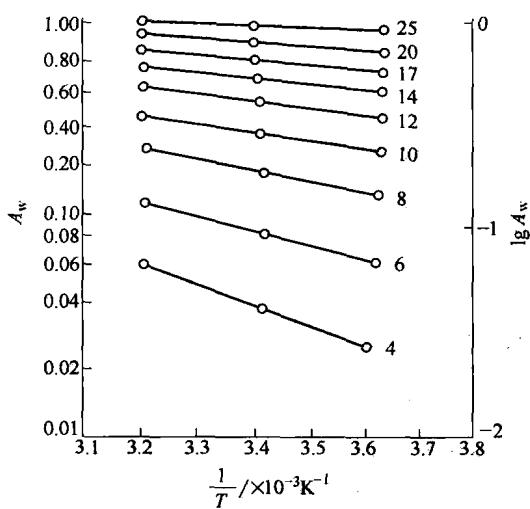


图 2-3 不同水分含量的天然马铃薯淀粉 A_w 和温度的关系
直线右侧的数字为水分含量 (g 水/g 干淀粉)

图 2-3 所示为马铃薯淀粉在不同水分含量时的 $\lg A_w \sim 1/T$ 关系图。显然， A_w 随温度变化的程度与食品的水分含量有关。在温度不变的条件下，食品中水分含量越多， A_w 的值就越大。反过来，在食品中的水分含量或非水组分与水结合形式基本不变的条件下，温度越高 A_w 值就越大。温度对 A_w 影响的程度取决于产品的种类，10°C 温度变化能导致 0.03~0.2 的 A_w 变化。当食品中水分含量增加时，温度对 A_w 的影响程度也提高。

但是 $\lg A_w \sim 1/T$ 图并非总是直线，当食品的温度低于 0°C 时， $\lg A_w \sim 1/T$ 直线发生转折，在冰点以下 $\lg A_w$ 随 $1/T$ 的变化斜率明显加大了，并且不再受样品的非水成分影响（见图 2-4）。因此，冰点以下食品水分活度的定义为：

$$A_w = \frac{p_{ff}}{p_0(SCW)} = \frac{p_{ice}}{p_0(SCW)}$$

式中 p_{ff} —部分冻结食品中水的分压

$p_0(SCW)$ —纯过冷水的蒸汽压

p_{ice} —纯水的蒸汽压

这时的 p_0 是表示冰的蒸汽压还是过冷水的蒸汽压呢？实验结果证明，用过冷水的蒸汽压来表示 p_0 是正确的。因为这时样品中水的蒸汽压就是冰的蒸汽压，如果 p_0 再用冰的蒸汽压，这样水分活度的计算就失去意义，因此，冻结食物的水分活度的算式为 $A_w = p_{ice} / p_0(SCW)$ 。

比较食品在冰点上下的水分活度时，应注意到以下重要差别：

(1) 冰点以上，食物的水分活度是食物组成和食品温度的函数，并且主要与食品的组成有关；而在冰点以下，水分活度与食物的组成没有关系，而仅与食品的温度有关。

(2) 冰点上下食物的水分活度的大小与食品的理化特性的关系不同。如在 -15°C 时，水分活度为 0.80 的食品中微生物不会生长，多种化学反应也缓慢；在 20°C 时，水分活度为 0.80 时，化学反应快速进行，且微生物能较快地生长。