

高等食品化學

台大食品科技研究所教授
張 爲 憲 博 士

林宏基 甘子能 陳昭義 蕭寧馨

高等食品化學

台大食品科技研究所教授
張 爲 憲 博 士

林宏基 甘子能 陳昭義 蕭寧馨

PRINCIPLES OF FOOD SCIENCE

PART I

FOOD CHEMISTRY

Owen R. Fennema

華香園出版社

高等食品化學

PRINCIPLES OF FOOD SCIENCE

PART I
FOOD CHEMISTRY

版權所有

不准翻印

中華民國七十三年十月三版

(本書版權於73年9月由九大圖書公司

轉讓華香園出版社)

F 8712/113

高等食品化學

(中 3-12/75)

C -00770

編著者 張 爲 憲

發行人 施 弘 國

發行所 華香園出版社 (761-1001
763-3000)

地 址 台北市松山路287巷11號四樓

特 價 國內新台幣400元

劃 撥 0111000-0 華香園出版社帳戶

(前後爲“0”，中間三個“1”三個“0”)

— 譯者序 —

食品化學是食品科學中最重要的——門基本學科，與食品加工、食品營養、食品安全等都有極密切的關係。在食品化學的英文參考書裡面，1960年由L.H. Meyer所著的“Food Chemistry”一書（Reinhold公司出版）相當有名，內容十分豐富。因此風靡了好多年，也因而在十年左右的時間內，很少看到新的食品化學參考書出現。直到1970年代，才陸續出現Eskin等人所著的“Biochemistry of Foods”（Academic Press, 1971）；Aurand及Wood所著的“Food Chemistry”（AVI, 1973）；以及Lee所著的“Basic Food Chemistry”（AVI, 1975）等書，但其內容似乎都不如Meyer氏的舊書，因此也都不怎麼受到好評。

1976年，Marcel Dekker圖書公司出版了一本新書，是由威斯康辛大學食品科系主任O.R. Fennema博士主編的“Food Chemistry”。其內容非常新而豐富，不僅網羅了最近十多年來食品化學方面的一切新發現，新知識及研究成果，而且參考文獻之引用也非常周全，實可供做高深研究之座右銘。因此很快就在世界各國被普遍採用，在我國也很快就有了翻印本出現，很快就名氣大振，相信還會風靡一段相當長的時間。

譯者等，有鑑於此書內容之優秀突出，乃決定把它翻譯，以供大專院校教學以及食品工業技術人員之參考。同時，因為原書之篇幅相當大（將近800頁），所以決定採取節譯方式。僅將各章節之重要部份摘譯出來，而且將參考文獻全部刪除，以縮小篇幅，但內容圖表則儘量予以保留。因此，本書將較適合於大專院校食品科技有關科系之教學，以及食品工業技術人員之參考。對於研究生或高級研究人員之研究參考，恐有不足。故此類研究人員，以及有意深入查究原參考文獻之內容者，仍請參照英文原書。

在本書翻譯工作中發覺，有許多術語或用語很難決定合適的譯詞，故有許多詞句雖然勉強予以翻譯，恐有不少翻譯不妥或甚至不對之處。敬請各位讀者不吝來函指正，以便將來有機會加以修改。

本書翻譯工作，承台灣大學食品科技研究所及農業化學研究所研究生林宏基、蕭寧馨、陳昭義、甘子龍等四位同學之全力協助。同時在索引之整理及編排工作中，承食品科技研究所研究生傅幼敏及張圓竺二位同學之協助，始得完成，謹此特表謝忱。

最後，深盼此書對我國食品科學教書及食品工業有所助益，則吾人甚幸。

台灣大學食品科技研究所

張為憲 謹識

中華民國67年9月

目 錄

1. 水和冰.....	1
2. 醣類.....	14
3. 脂質.....	42
4. 氨基酸與蛋白質.....	67
5. 酵素.....	105
6. 維生素及礦物質.....	137
7. 色素.....	156
8. 風味.....	173
9. 食品中的其他必要組成.....	184
10. 食品中的有害成分.....	205
11. 食品分散系.....	219
12. 肌肉組織的特性.....	242
13. 動物性流體食品的特性—乳類.....	258
14. 動物性流體食品的特性—蛋類.....	282
15. 可食植物組織的特性.....	292
16. 食品中化學和生物變化的集成及其對品質的影響.....	330

一 水和冰

I. 概說

水是生物體中含量最多的組成份。它提供生物化學反應進行的場所；運送細胞所需的營養份及代謝產生的廢物；且本身也參與化學反應的進行。它的含量與存在位置，影響生物細胞的活力，並決定食品的性質。

食品中的大量水分，使食品無法在室溫下長期貯藏。為延長食品的保存性，很多加工方法不斷被研究並發展。然而不論是用傳統的乾燥脫水方法或是最近發展的冰晶直接昇華的冷凍乾燥（freeze drying）方式來移去水分，這類操作多少影響食品的形狀和性質。為儘量維持食品原來的品質，必須先了解水和冰的性質，性質了解後方能進一步控制其在食品中的變化及影響。

表 1-1 顯示一些食品中的水分含量

食 品	水分含量 (%)
<u>肉品</u>	
生的瘦豬肉	55—60
生的碎牛肉	50—70
去皮生雞肉	74
魚肌肉蛋白	65—81
<u>水果</u>	
櫻桃、梨子、漿果類	80—85
蘋果、桃子、柑橘、葡萄柚	85—90
大黃、草莓、蕃茄	90—95
<u>蔬菜</u>	
鰐梨、香蕉、豌豆	74—80
甜菜、青花椰菜、胡蘿蔔、馬鈴薯	80—90
蘆筍、綠豆、甘藍、花椰菜、萵苣	90—95

II. 水及冰的物理常數

表 1-2 中所示，水和其他分子量及原子組成相近的化合物（如 CH_4 , NH_3 , HF , H_2S , H_2Se , H_2Te ）的物理性質不同。它有較高的融點、沸點、表面張力、介電常數、比熱、融解熱、蒸發熱、及昇華熱；較低的比重； 3.98°C 時密度最大；凝固時有不尋常的膨脹性；及較高的熱傳導性。又水和冰的熱傳導性（thermal conductivity）和熱擴散性（thermal diffusivity）不同，後者均大於前者，當食品組織冷凍時表面先結成冰，熱傳導和擴散性變快，而食品解凍時表面冰先化為水，熱傳導性與擴散性降低；因此在同一溫度下食品冷凍速度比解凍快。這些性質差異將在下面數節中說明。

表 1—2 水和冰的物理常數

分子量	18.01534			
<u>相轉換特性</u>				
一大氣壓下的融點 (°C)	0.000			
一大氣壓下的沸點 (°C)	100.000			
臨界溫度 (°C)	374.15			
臨界壓力 (大氣壓)	218.6			
三相點	0.0099 °C 4.579 mm Hg			
0°C下的融解熱	1.436 kcal /mole;	79.71 cal /g		
100 °C 下的蒸發熱	9.705 kcal /mole;	538.7 cal /g		
0°C下的昇華熱	12.16 kcal /mole;	674.98 cal /g		
<u>其他特性</u>				
	<u>20 °C</u>	<u>0 °C</u>	<u>0 °C (冰)</u>	<u>- 20 °C (冰)</u>
密度 (g/cm³)	0.998203	0.999841	0.9168	0.9193
粘度 (cp)	1.002	1.787	-	-
對空氣表面張力 (dynes / cm)	72.75	75.6	-	-
蒸氣壓 (mm Hg)	17.535	4.579	4.579	0.776
熱焓 (cal/g °C)	0.99883	1.00738	0.5018 (-2.2 °)	0.4668 (-20.8°)
熱傳導性 [cal / (sec) (cm²) (°C / cm)]	1.429	1.348	5.35	5.81
熱擴散性 (cm² / sec)	0.0014	0.0013	~0.011	~0.011
介電常數				
於低頻下限	80.36	88.00	91*	98*
於 3 × 10⁹Hz 下	76.7 (25°)	80.5 (1.5 °)	-	3.2 (-12°)

* 平行於冰晶的 C- 軸, 若垂直於 C- 軸則約大 15 %

III. 單分子水與冰結晶的構造

一個水分子由兩個氫原子分別以 $1s$ 鍵結軌域 (bonding orbitals) 與一個氧原子的 sp^3 鍵結軌域結合成兩個 σ (sigma) 共價鍵 (具有 40% 的部分離子性)，各具 110.2 仟卡/莫耳的解離能。此二個共價鍵與氧原子剩下的兩個未共用電子軌域 (lone-pair electrons) 形成四面體構造，如圖 1-1 所示。在蒸汽狀態下 $H-O-H$ 的鍵角呈 104.5° 與典型四面體構造的鍵角 $109^\circ 28'$ 很接近。

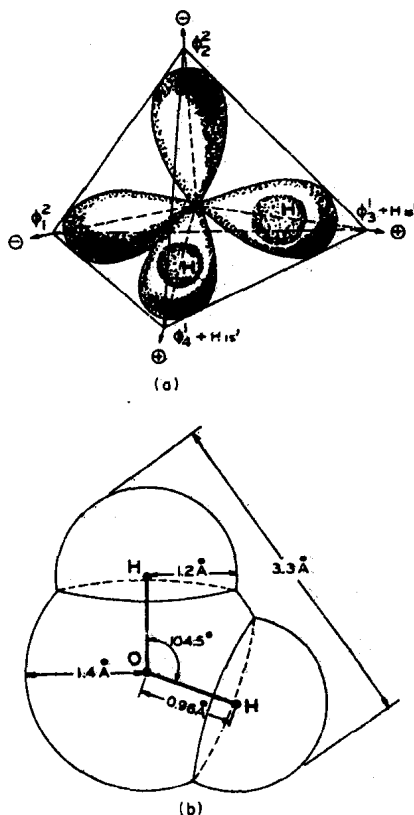


圖 1-1 單分子水的立體模式

氧原子具甚高陰電性 (electronegativity)，吸引氫原子的電子使氫原子核裸露而帶部分正電性 (partial positive charge)，使水分子電荷分佈不平均及在蒸汽狀態下有高的電偶極距 (

dipole moment) $1.84D$ 。水分子內電荷分佈不均勻使得不同分子上的氧原子和氫原子間產生靜電引力 (electrostatic force) 稱為氫鍵 (Hydrogen bonding)。氫鍵是一種比凡得瓦爾力強，比共價鍵弱的鍵結。每個氧原子有兩個未共用電子軌域，能與鄰近水分子的氫原子形成二個氫鍵，使水分子之間有很強的吸引力。氫鍵的存在使水具有相當高的融點、沸點及其他性質。至於氨 (NH_3)、氟化氫 (HF) 等，分子量與水相近，其原子組成亦類似水 (H_2O)，也能產生氫鍵，但其物理性質不如水強。其原因為每個氧原子能形成兩個氫鍵，即每個水分子能形成兩個氫鍵；而氨有三個氫原子，却只有一個未共用電子軌域；氟化氫有三個未共用電子軌域，只有一個氫原子。因為無等量的電子供應者 (即未共用電子軌域)，與電子接受者 (已帶部分正電性之氫原子)，故只能形成平面狀 (two-dimensional) 的氫鍵網狀結構。而且每分子所含的氫鍵數均較水分子少，故其性質與水有相當大的差異。圖 1-2 表示水分子利用氫鍵形成的立體網狀結構。

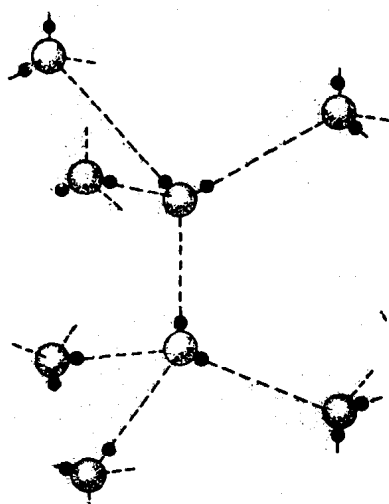


圖 1-2 水分子於四面體構型下的氫鍵 (以虛線表示)

運用 X-光、中子及電子繞射和紅外光及拉曼 (Raman) 光譜學來研究冰結晶，由圖 1-3 知冰是一種低密度的結晶體，兩個最近氧原子距離是 $2.76\text{\AA}$ ；O-O-O 之間的鍵角略大於 109° 與四面體鍵角 $109^\circ 28'$ 很接近，因此每個水分子又與最鄰近的四個水分子形成四面體構造。如水分子 W 與略高於它的水分子 1, 2, 3 及正下方的 W' 結合成一個倒四面體。正常冰結晶 (ordinary ice) 格子中，如圖 1-4, 圖 1-5 所示，氧原子沿著 C-軸做層狀分佈，在每一 O-O 之間均有一個氫原子。存在於二個氧之間的氫原子，距離其中一個 $1 \pm 0.01\text{\AA}$ ，距另一個 $1.76 \pm 0.01\text{\AA}$ ，前者以共價鍵結合，後者以氫鍵結合。但如連續觀察，發現氫原子距離其中一個氧原子 $1\text{\AA}$ 位置的時間與出現在另一個氧原子 $1\text{\AA}$ 位置的時間相等，此乃因 H-O-H 分子的共旋 (cooperatively rotate) 和氫原子在兩個鄰近氧原子間快速跳動 (jump) 的結果，如圖 1-6。

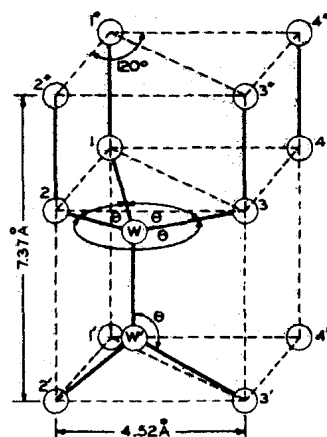


圖1—3 0°C下，正常冰結晶格子。圓圈表水分子中的氧原子，兩個最近O---O的距離是2.76 Å， $\theta = 109^\circ$

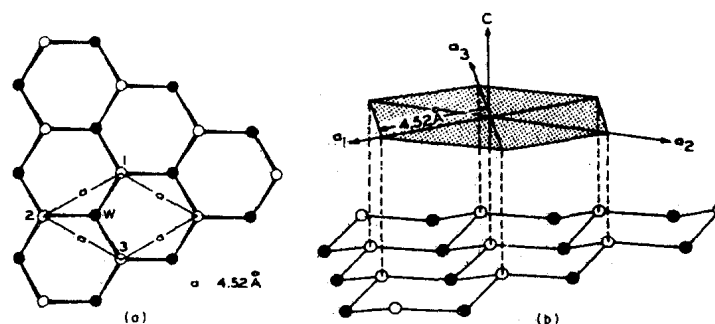


圖1—4 冰的“基礎層面”(basal plane)(包含高度稍為不同的兩個層面)每個圓圈代表水分子的氧，白圈與黑圈分別表示同層面的平面的氧原子。(a)由C-軸觀察呈六角形 (b)立體構造

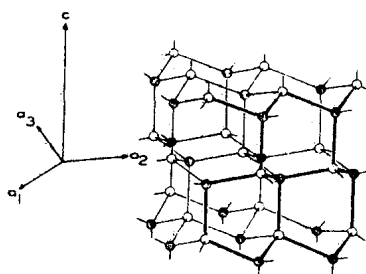


圖1—5 正常冰結晶格子。僅表示出氧原子，黑圈與白圈分別代表不同層面的平面上的氧原子。

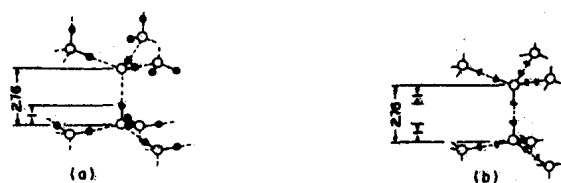


圖 1-6 冰中氫原子(•)的位置。(a)瞬時構造(b)平均構造(以半個氫原子表示)(c)表示氧原子。

冰除了以正常冰結晶(ordinary ice)存在外,另有9種同質異形(polymorphism)的結晶構造及一種玻璃狀無定形構造。然而在大氣壓力下,只有正常冰結晶在 0°C 時是穩定的。

以上所述乃純水形成冰結晶時的情形。實際上並不是每個氫原子都恰好在兩個氧原子的連線上。其原因有二:(1)水中除了 ^1H , ^{16}O 外,尚含 ^2H , ^3H , ^{17}O 及 ^{18}O ,及離子如 H_3O^+ , OH^- 和其同位素所成的離子。可幸的是,同位素的量少到可忽略而僅需考慮 H_3O^+ 及 OH^- 。(2)冰結晶形成後產生:(a)排列方位型(orientational type)移位:氫質子旋轉,使兩個氧原子間出現兩個氫原子,而另一個氧原子失去一個氫原子。(b)離子型(ionic type)移位:氫質子與其中一個氧原子結合形成 H_3O^+ ,另一個氧原子變為 OH^- 。如圖1-7所示。

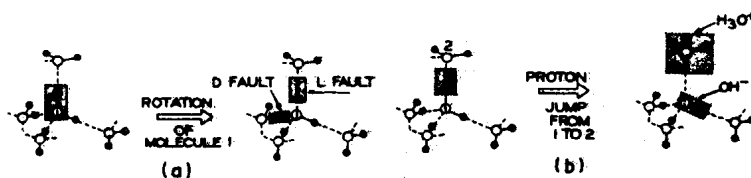


圖 1-7 冰中氫質子移位:(a)排列方位型移位(b)離子型移位

白圈與黑圈分別代表氧與氫,實線與虛線分別代表化學鍵結與氫鍵。

除了氫質子或氫原子移位外,有些存於冰結晶格子空隙中自由態的 HOH 分子可以慢慢由晶格中滲透出來。唯有將溫度降至 -183°C 以下方能抑制氫質子或氫原子的移位與 HOH 分子滲透。

IV. 純水的構造

冰是一種大且長而有次序性(long-range order)的水分子結合而成的結晶。而液態水,長久以來即被認為是以一種短但有次序性(short-range order),由數個水分子以氫鍵聚合而成的大分子水 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 存在。有如下幾個事實證明:(1)液態水僅具一般非構造性液體應有密度的60%。此因有氫鍵的存在產生四面體規則排列使密度減低。(2)冰的融解熱雖然相當高,但理論上只夠15%左右的氫鍵裂解。雖非85%的氫鍵保留(因氫鍵破壞的同時,水分子之間產生凡得瓦爾力,釋放的能量高供部分氫鍵破壞),但可想像的仍有甚多的氫鍵存在。(3)II中提到的水的特殊物理性質可做部分佐證。(4)最直接的證據是用X-光繞射、紅外線光譜與拉曼光譜證明。

由前述知水在可形成氫鍵的位置上並非百分之百形成氫鍵。氫鍵的形成是局部的,但氫鍵的分佈如何?假設將一杯水分割成很多小容積,於瞬時觀察每個容積中所含氫鍵數並不相同。有的多有的少,但並非一成不變,數目多的在下一時刻可能全部消失,數目少的在其他時間又忽然產生很多。

溫度能改變水分子的配位數 (coordination number) 及與最近分子的距離 (distance between nearest neighbors) 而影響水的密度。0°C 時冰的配位數為 4，水分子之間的距離為 2.76 Å。溫度升高水的配位數由 1.5°C 的 4.4 增至 88°C 的 4.9，距離則由 2.9 Å 增至 3.05 Å。配位數增加能增加水的密度，距離的增加則減少密度。這兩種效應的平衡造成水在 3.98°C 時密度最大，當溫度再增加距離效應增強，使水的密度隨溫度增加而減少。

水的低粘度可由短而有次序性的大水分子 (H_2O)_n 存在時間短暫 (平均生存期在 10^{-10} 到 10^{-11} 秒) 來解釋。氫鍵的聚集隨時改變，使水能隨時更換其鄰近分子以維持流體的本質，而有低的粘度。

V. 溶質對水與冰構造的影響

A. 小離子對水構造的影響

離子因具有極性力 (polarizing power) (電荷/半徑) 能改變水形成部分網狀結構 (net structure-forming) 傾向的強弱。在稀薄離子溶液中：(1) 具高電荷或半徑小的離子 (通常為陽離子，如 Li^+ 、 Na^+ 、 H_3O^+ 、 Ca^{++} 、 Ba^{++} 、 Mg^{++} 、 Al^{+++} ，還有 F^- 及 OH^-) 有強的電場效應 (electric field effect)，能促進水網狀結構的形成，使此溶液比純水的流動性低，稱這類離子具水網狀結構形成效應。(2) 半徑大且電荷低的離子 (通常為陰離子，有 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 BrO_3^- 、 IO_3^- 及 IO_4^-) 有較弱的電場效應，能減低形成水網狀結構的傾向，使溶液較純水有較高的流動性，稱這類離子具水網狀結構破壞效應。在高濃度離子溶液中，維持正常水構造的區域減少，靠近易水合離子的水分子，形成與水合鹽類結晶 (crystalline salt hydrates) 類似的構造而被離子束縛。

B. 能形成氫鍵的溶質對水構造的影響

一般而言，能形成氫鍵的溶質與水進行氫鍵結合，代替水與水之間的鍵結，破壞了正常水經氫鍵而產生的幾何構造。這類溶質妨礙凍結的進行，尿素即為一顯著例子。對含有能形成氫鍵部分 (通常為親水基) 的大分子言，水與溶質之間的氫鍵使水分子在大分子表面形成一層水膜。這種特性使大多數的多肽 (peptides)、蛋白質、荷爾蒙及碳水化合物能均勻地散布在水溶液中。

C. 能強化水構造的溶質

非極性溶質 (non-polar solutes) 如碳氫化合物、純氬及含疏水基 (hydrophobic group) 的脂肪酸、胺基酸、脂質及蛋白質的部分表面，因與水分子產生斥力反而加強水與水之間的結合。這種強化的構造與純水類似。這類溶質在水溶液有兩種特殊的性質：(1) clathrate hydrates 的形成，(2) 蛋白質與水分子之間的相互作用。

(1). Clathrate 水合物的形成

Clathrate 水合物是以水分子充當「寄主」 (host) 形成一種類似冰結晶的構造但中空，而捕捉非極性溶質當「客人」 (guest) 在其中。這種水合物 (hydrate) 結晶在 0°C 以上適當壓力下仍穩定保持冰狀構造。水合物的大小約由 20-74 個水分子構成，宿主居其中多為低分子量非極性化合物如碳氫化合物、鹵化碳氫化合物、純氬、二氧化碳、二氧化硫、環氧乙烷 (ethylene oxide)、乙醇、短鏈一級、二級、三級胺類等等。水分子與宿主之間多有微弱的凡得瓦爾力結合，少數有靜電力。水的結構與冰的結構相似，尤其形成微細結晶時與冰的結晶很像，但當形成更大的結晶塊時，由於 clathrate 水合物的四面體結構逐漸變為多面體結構而與冰結晶似六面體結構在外表上產生極大差異。

Clathrate水合物的形成乃將非極性溶質與水置於一密閉容器中(以保持溶質的蒸氣分壓),在適當壓力下混合,冷卻至低於水合物分解溫度以下,則結晶生成。

Clathrate水合物在非小分子量宿客(如碳水化合物,蛋白質,脂質及其他細胞內容物)存在下亦能形成。但這些溶質能降低水合物的凝固點。

Clathrate水合物結晶的應用尚未開發,可能發展方向有:(1)海水脫鹽(2)溶液濃縮(3)包圍氧氣防止氧化進行。

(2). 水與蛋白質的交互作用

大部分蛋白質約含40%的非極性氨基酸(見第五章)。這種有非極性基的氨基酸對蛋白質構造與作用有很大的影響。非極性基受外界極性水分子排斥而彼此以凡得瓦爾力或疏水鍵結(hydrophobic bonding)結合得更緊密。但如果蛋白質上非極性基過多,則極易聚集(aggregate)而沉澱,從水溶液中分離。又富含疏水基的蛋白質,如clathrate水合物般,以非極性端聚集處形成一個洞,將水分子當做宿客,而形成一種穩定的排列。

D. 溶質對冰結晶構造的影響

溶質的種類與濃度影響冰結晶生長的大小、構造與方向性。依形態、對稱元素(elements of symmetry)、與冷卻快慢等因素所造成的不同結晶構造大略分為四類:(1)六方冰結晶(hexagonal forms)(2)不規則樹狀冰結晶(irregular dendrites)(3)粗糙球狀冰結晶(course spherulites)(4)短暫存在的球狀冰結晶(euanescent spherulites)。還有許多中間型的結晶存在。

當溫度控制在緩慢冷凍下,且溶質濃度也不太高時,六方冰結晶最容易生成。惟六方冰結晶無法在動物膠(gelatin)存在下生成,蓋因動物膠有很高親水性妨礙水分子自由流動,因此含動物膠的溶液中冰結晶最不規則。

當冷凍速度加快或動物膠濃度提高,則大部分水變為立方冰結晶及玻璃狀冰。

VI. 束縛水與水活性

束縛水(bound water)最粗淺的定義是食品中部分水因:(1)和細胞組成物質結合,(2)存於細胞與細胞之間,(3)存於細胞內,而無法輕易的由食品中游離。這種解說雖給人一相當清楚觀念,但由於食品是一個複雜的系統,譬如一塊肉中的水分包括不同細胞內含的水分及細胞間的體液,而細胞與體液之間,去束縛使水游離出來所施的力不同,且細胞內游離的水分和與大分子(如蛋白質)結合的水分的游離所做的功也不同;還有肉的厚薄與水分的游離亦有關係,因此要明顯的描述食品中水分變化的原因,事實上是不可能的。“束縛”(boundness)一詞,其程度的大小可由以下幾種方式考慮:(1)水構造(water structure)——水分子彼此影響或受溶質與所在組織構造影響的平均位置(2)水分子的運動性(mobility)——水分子的移動與旋轉,此與溫度有關(3)鍵解能(bond dissociation energy)——水與水,水與溶質,水與離子之間的鍵解能(4)水活性(a_w , water activity)—— $a_w = p/p_0$, p :樣品於密閉容器中顯示的水蒸汽分壓, p_0 :同溫度時,純水的飽和水蒸汽壓。(圖1-8是典型食品中移去水分時,食品中所含水分與水活性變化的圖形,每種食品的水含量與水活性作圖均不同。)依照這些因素將水在食品中的束縛程度分

F 0 1 ' 1

表 1'-3 食品及生物體中水的束縛程度

水的類型與束縛程度	說明	組織中水分含量		改變水量所需之		組織凍結點	水充當溶劑能力	水的運動	與恒溫下吸濕曲線(圖1-9)之關係	
		(gH ₂ O/g乾物)	平衡相對濕度(%)	區域	一般變質發生情況					
第四型	$a_w = 1$	純水	無乾物存在	<100	正常	正常	正常	正	—	—
第三型	a_w 略減	近乎純水	最低~0.14至 0.33 最高20	80-99	降低	略降	微降	III	微生物生長耐素溶性 水解與氧化反應非耐 素性褐變	
第二型	a_w 激減 束縛力增 大	水分陷在組織基質中 (如細胞膜、大毛細 管構造、纖維質等) 水與容質間有氫鍵， 水與水間有氫鍵，容 質外圍形成多層水膜 ，包括小毛細管構造 之水，溶液性質有巨 大改變。	最低~0.07 最高0.14至 0.33	25-80	降低或 不凍結	激降	略降	II	非耐素性褐變耐素活 性水解與氧化反應	
第一型	a_w 近零 束縛力激 增	容質外圍形成單層水 膜，包括水吉物、水 分子間及水極間氫 鍵之水。	0-0.07	0-25	不凍結	大幅降低 或完全消失	大幅 降低	I	最適穩定性 穩定性減低 自然氧化	

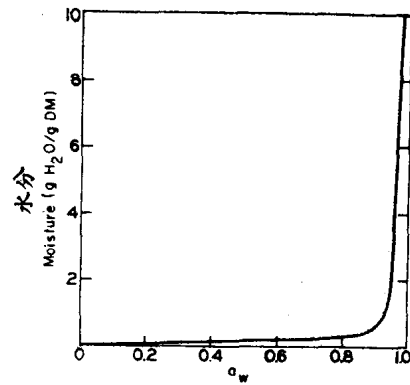


圖 1-8 食品中，水含量與水活性的關係
DM: dry matter 乾物重

做四類(請見表 1-3)，這種區分廣泛的適用於生物系統中水結合程度的表示。表中以水活性為經，依水活性的改變找出組織中水含量、相對濕度、凝固點等的變化及對微生物生長、酵素活性、水解與氧化反應、非酵素褐變的影響。

第四類水活性為 1，乃純水系統所屬，食品中不可能出現。當水活性低於 0.8 或水分含量低於 12 ~ 25 % 時，水活性劇烈降低而水含量僅降低一點點(見圖 1-9)，水活性低於 0.2，水含量與水活性又

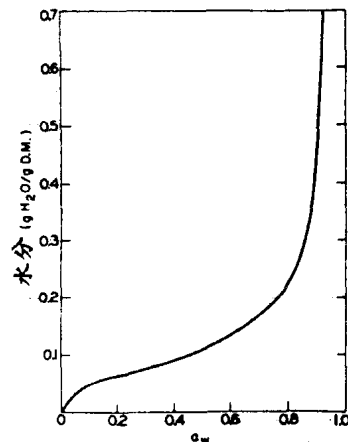


圖 1-9 恒溫下食品的吸濕曲綫 (20°C)

迅速下降。又由圖 1-10 知微生物生長、酵素反應與化學反應和水活性的高低均有關係。故知食品品質的改變與食品所含的水分無直接關係，而與食品系統對水分束縛的能力有關，這種表現便是水活性。第三類水活性在 0.8 到 0.99 之間；第二類在 0.25 到 0.80 之間；第一類在 0 到 0.25 之間；後三類分別對應於圖 1-10 的三個區間。當食品水活性屬第三類時，微生物生長，酵素活性高，化學作用快速進行。第二類區間時，細菌不生長，霉菌與酵母活性亦迅速減少，甚至不能生長；酵素活性降低，化學反應速率亦降低。當水活性降至第二類與第一類之間，水含量在 3 到 7 %，食品品質最穩定，需間質(培养基，medium)(即水)方能進行的反應會停止，微生物不生長，油脂氧化速率最低。水分再降低則油脂氧化顯著提高，易產生油敗味(rancidity)，故食品中含少量水能防止油脂氧化的進行。究其原因乃：
(1)水能破壞自由基的形成 (2)以氫鍵與氫過氧化物(hydroperoxides)結合，降低其變為其他產物的速率 (3)與金屬產生作用或形成水合物，降低金屬的催化作用。

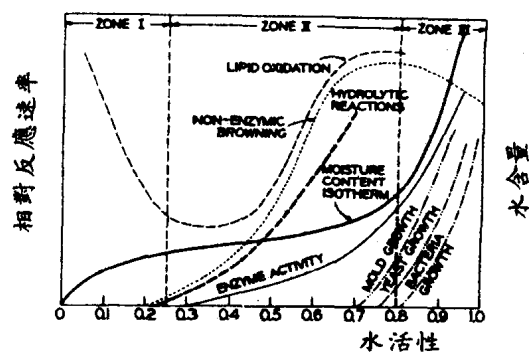


圖 1-10 食品中反應速率與水活性的關係

束縛水量的測定依方法的不同而不同，且因食品不同所含不同類束縛水的量也不等。又分類並非絕對，類型之間變化也不是很明顯的。

微視之，溶質的親水基恰與一層水分子結合時，水活性位於第一類與第二類中間，即食品品質在最穩定的基點。水分增加，與第一層水分子結合形成第二層水膜，第三層……，此時水分子尚受溶質吸引，水活性在第二類中變化；當水分脫離溶質的束縛成為自由態時，酵素與微生物即能充分的利用，此為第三類的束縛水，此時的束縛作用來自細胞膜的限制，而無法游離。當生物膜受冷凍、解凍或其他機械損傷而破裂時，此類束縛水即可游離。當單層水膜繼續被移走，二個相鄰的溶質共用一個水分子，使水分的束縛更形加強，此為典型的的第一類束縛水。

溫度影響水活性與水含量的關係。如圖 1-11，溫度降低第一類與第二類的束縛水量提高，即同一食品在相同水含量下，溫度降低水活性值也降低。水活性降低，則可抑制微生物生長、酵素作用與化學反應的進行。因此，降低溫度不但可以維持食品中水分含量保持食品原來形態，又可以防止食品品質變化。

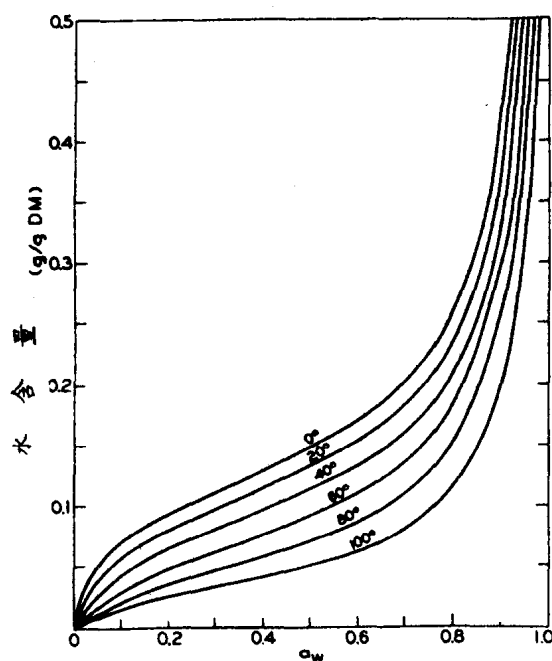


圖 1-11 馬鈴薯在不同溫度下的吸濕曲線

在凍結溫度以下 (subfreezing temperature) : (1) 若總水量 (total water content) 足夠且不變, 則未凝固的液態水隨著溫度降低而減少, 且每一溫度有一特定的水活性。如圖 1-12, 含 75% 水分的瘦牛肉的凍結溫度與液態水含量的曲線。開始冷凍時, 水活性移至 0.98, 溫度降至 -2°C ; 繼續冷凍則形成一平滑曲線, 至 -40°C 得最大結冰量, 此時未凍結水尚餘 0.225 克/克乾物質。(2) 但當食品含水甚低, 位於該曲線下端時, 如同經過冷凍乾燥 (freeze drying) 處理, 含水量與水活性在特定溫度下沿虛線變化。

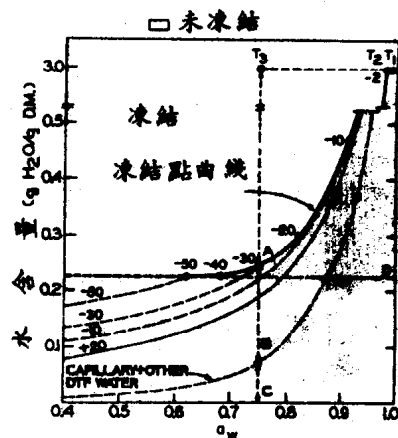


圖 1-12 瘦牛肉 (75% 水分) 於低溫下的水活性。DTF water : 不易凍結的水

凍結狀態下, 水活性 (如表 1-4, P_{water} 是過冷 (supercooled) 水的蒸氣壓, P_{ice} 則為該溫度下食品——包含冰和未凍結的水——的蒸氣壓) 與食品品質穩定性的關係隨溫度而變。如牛肉一般貯藏在 -20°C 下, 其水活性為 0.82, 可貯藏相當久, 但於 20°C 下將牛肉脫水降低水活性至 0.82 (此時水分含量在 0.25 克水/克乾物質較 -20°C 時的未凍結水 0.27 克/克乾物質少, 如圖 1-10) 微生物卻能生長且很多化學反應能快速進行。此因在不同溫度下, 微生物、酵素的活性與化學反應速率均不同, 故相同的水活性在凍結溫度下有不同的意義。

表 1-4 不同凍結點以下溫度時食品的水蒸氣壓及水活性

溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	液態水 (mm Hg)	冰或含冰的食品 (mm Hg)	a_w ($P_{\text{ice}}/P_{\text{water}}$)
0	4.579 *	4.579	1.00
-5	3.163 *	3.013	0.953
-10	2.149 *	1.950	0.907
-15	1.436 *	1.241	0.864
-20	0.941 * *	0.776	0.82
-25	0.605 * *	0.476	0.79
-30	0.382 * *	0.286	0.75
-40	0.142 * *	0.097	0.68
-50	0.048 * *	0.080	0.62

* 觀察值

* * 計算值