

高等学校研究生教材

Advanced
Food Chemistry

高级食品化学

段振华 主 编
陈文学 潘永贵 副主编



中国轻工业出版社

高等学校研究生教材

高级食品化学

段振华 主 编
陈文学 潘永贵 副主编



中国轻工业出版社

前 言

高级食品化学已经成为我国食品科学、粮食油脂及植物蛋白工程、农产品加工与贮藏工程、水产品加工与贮藏工程等各专业培养研究生的专业基础课程。在我国,由综合性大学、轻工院校、农业院校、商业院校等共同承担食品科学与工程专业研究生的培养和教育任务。在国际上,大学的高级食品化学内容总体很广泛,并且深于本科食品化学内容,但各大学具体的讲解内容却有不同侧重,主要和他们的研究方向相结合。但是,目前我国高级食品化学教材出版很少,各高校主要采用各自编写的讲义进行课堂教学,涉及的内容也不一样,各有侧重点和特色。为满足当前食品科学与工程一级学科下的各专业研究生的教学需要,我们组织了具有丰富教学经验、多年从事研究生指导教学和食品化学教学科研且具有高级职称的一线教师,力求编写一部适用的、理论联系实际的研究生教材,同时也为从事食品科学与工程领域工作的科研、生产、管理人员提供参考。

总体来说,高级食品化学是在食品化学等前期课程知识的基础上,重点介绍食品的化学组成、结构、功能性质、安全性质、营养性质及其在加工贮藏过程中的变化的最新成果,对一些重要反应和变化的机理问题做深入的阐释,介绍食品化学的前沿知识和一些热点问题、食品营养学的新动态以及食品化学在食品工业中的应用进展。

本书由海南大学段振华担任主编,陈文学和潘永贵担任副主编。全书共分八章,其中,段振华编写了第一章绪论、第二章水和第四章脂类;陈文学编写了第三章糖类和第五章蛋白质;潘永贵编写了第六章食品中的有害物质、第七章食品风味和第八章食品色素。

编者在多年的教学探索中,结合近期国内外出版的食品化学教材,广泛参考了国内外相关的文献资料编写成本书。在本书编写过程中,海南大学211工程专项资金资助项目“2010年度研究生教育教学改革研究项目(yjg0119)”给予了大力资助,还得到了国家自然科学基金项目(31060218)、热带生物资源教育部重点实验室的支持和帮助,使本书得以顺利完成,在此表示衷心的感谢。随着学科的发展和教学改革的深入,新的研究方法和研究成果将会不断涌现,我们在教学实践中也将不断总结经验,使其更加完善。

由于编者水平有限,书中错误和不妥之处敬请读者给予批评指正。

编 者

目 录

第一章 绪论	(1)
第二章 水	(8)
第一节 概述	(8)
第二节 笼状水合物的形成及其作用	(15)
第三节 水分活度与食品稳定性	(21)
第四节 水分与食品玻璃化温度	(28)
第五节 分子流动性与食品稳定性	(34)
第三章 糖类	(39)
第一节 概述	(39)
第二节 糖类的功能	(39)
第三节 糖的分类	(40)
第四节 单糖和低聚糖的功能性质及其应用	(41)
第五节 低聚糖的生理功能	(49)
第六节 多糖的生理功能	(53)
第七节 抗性淀粉	(55)
第八节 多糖的制备及分析方法	(62)
第四章 脂类	(70)
第一节 概述	(70)
第二节 脂类的功能	(70)
第三节 脂类的分类及其在食品中存在的形式	(75)
第四节 食品中常见的脂肪酸	(79)
第五节 脂类的化学性质	(80)
第六节 油脂加工产品	(100)
第五章 蛋白质	(106)
第一节 蛋白质的功能性质	(106)
第二节 蛋白质的改性反应	(118)
第三节 加热对食物蛋白质的影响	(132)
第四节 生物活性肽	(140)
第六章 食品中的有害物质	(149)

第一节 概述.....	(149)
第二节 食品中内源性有毒物质.....	(150)
第三节 食品中外源性有毒成分.....	(160)
第四节 加工贮藏中产生的有毒有害成分.....	(169)
第七章 食品风味.....	(173)
第一节 概述.....	(173)
第二节 食品滋味.....	(174)
第三节 食品香气.....	(181)
第四节 增强和稳定食品中风味物质的方法.....	(190)
第五节 食品中香气形成途径.....	(192)
第六节 食品风味化学的研究.....	(200)
第八章 食品色素.....	(207)
第一节 植物性食品中的色素.....	(207)
第二节 动物性食品中的色素.....	(218)
第三节 食品加工中的褐变反应.....	(224)
第四节 食品中使用的色素.....	(236)
参考文献.....	(243)

第一章 绪 论

食品(Food)是可供人类食用或饮用的物质,包括加工食品、半成品和未加工食品,不包括烟草或只作药品用的物质。化学(chemistry)是研究物质组成、性质及其功能和变化的科学。食品化学(Food Chemistry)是研究食物的组成、性质以及功能和食物在贮藏、加工和包装过程中可能发生的化学和物理变化的科学。食品化学既是化学的一个分支,又是食品科学的一个分支,它以无机化学、有机化学、分析化学、物理化学和基础生物化学为基础。果蔬化学、粮油化学、糖业化学、乳品化学、肉禽蛋化学、水产品化学、添加剂化学、水化学、风味化学等的形成,为系统的食品化学学科的建立提供了丰富的内容。食品化学是在解决食品工艺及食品品质中有关化学问题的基础上逐步建立的一门独立学科,是为改善食品品质、开发食品新资源、革新食品加工和贮运技术、科学调整膳食结构、改进食品包装、加强食品质量和安全控制、提高食品原料加工和综合利用水平奠定理论基础的学科。它已经成为国内外食品科学与工程专业以及相关专业的专业基础课程。

世界上许多农业及部分综合大学都开设了食品化学和高级食品化学课程,食品化学教材多为通论或专论,通论内容涵盖了基础和高级食品化学;专论则深入论述食品化学的某一方面,其中以高级食品化学为名的出版物很少。食品技术情报公司(Food Technology Intelligence Inc.)的《食品化学进展》(*Advances in Food Chemistry*)是少数高级食品化学出版物之一,它的2007版报告了食品化学在蛋白质、脂质、乳化剂和抗氧化剂方面的理论和技术研究进展。世界著名的两本食品化学——分别由Fennema主编和Belitz主编的《食品化学》通过版本更新不断介绍现代食品化学的最新进展。

国际上大学的高级食品化学内容总体很广泛并且深于本科食品化学内容,但各大学具体的讲解内容侧重点不同,主要和他们的研究方向相结合。如Otago大学的高级食品化学主要内容是食品物理化学,并从分子水平探讨食品成分间的相互反应;Wageningen大学的高级食品化学包括食品在加工和贮藏条件下脂质、碳水化合物、蛋白质和其他一些重要的微量成分对食品变化的作用机理和它们之间的作用;Florida大学高级食品化学内容包括脂质、碳水化合物、蛋白质和酶的功能、食品成分在加工贮藏中的反应及相互作用等;Minnesota大学的高级食品化学主要包括食品中发生的化学反应、食品成分的稳定性和降解,以及一些重要食品化学变化的例子和机理。

随着我国高等教育研究生培养的深入,高级食品化学已经成为食品科学、粮食油脂及植物蛋白工程、农产品加工与贮藏工程、水产品加工与贮藏工程等专业培养研究生的专业基础课程。在我国,由综合性大学、轻工院校、农业院校和商业院校共同承担食品科学与工程专业研究生的培养和教育任务。但是,各高校主要采用各自编写的讲义进行课堂教学,涉及的内容也不一样,各有侧重点和特色。总体来说,高级食品化学(*Advanced Food Chemistry*)是在食品化学等前期课程知识的基础上,重点介绍食品的化学组成、结构、功能性质、安全性质及其在加工贮藏过程中的变化的最新研究成果,对一些重要反应和变化的机理问题做深入的阐释,介绍食品化学的前沿知识和一些热点问题、食品营养学的新动态以及食品化学在食

品工业中的应用进展。以下分别讨论高级食品化学的研究内容、高级食品化学的地位和作用、高级食品化学的研究方法和研究趋势,以便读者对高级食品化学课程有一个大概的了解。

一、高级食品化学的研究内容

研究生培养是继大学本科教育之后更高一个层次的培养。经过本科阶段的教育与学习,研究生一般具备了本学科的基础知识,在研究生学习阶段,应注重知识结构的调整、拓宽和加深。高级食品化学作为食品科学与工程一级学科下的所有二级学科研究生的专业基础课程,从内容来看,应该有别于食品化学,是食品化学研究内容的提高和拓展。根据研究内容,食品化学主要包括食品营养成分化学、食品色香味化学、食品工艺化学、食品物理化学和食品有害成分化学;根据研究内容的物质组成分类,食品化学包括食品碳水化合物化学、食品油脂化学、食品蛋白质化学、食品酶学、食品添加剂化学、维生素化学、食品矿物质元素化学、调味品化学、食品风味化学、食品色素化学、食品毒物化学和食品保健成分化学等。

对研究生的培养,在业务知识方面,强调不仅要坚实,还要求宽广;不仅要系统,还要求深入。通过该门课程的介绍,学生在掌握食品原料中的组分及其相互作用对食品品质影响的基本理论基础上,重点要了解食品原料中主要成分的最新研究概况,掌握蛋白质、油脂、碳水化合物、食品色香味化学和食品非营养素等的研究进展和发展趋势;了解食品原料中的主要组分在食品加工和贮藏中的变化的研究概况;了解和掌握上述变化和作用对食品色、香、味、质构、营养、安全和贮藏稳定性的影响的研究进展和发展趋势。因此,高级食品化学的研究内容是:深入研究食品成分特别是生物活性物质和重要功能成分的性质、功能和变化,研究食品的安全性及其在加工贮藏中的变化和控制,研究食品大分子和组织的结构与其功能的关系,研究各类食品体系的化学成分及其相互作用,研究食品化学变化机理,研究食品物理化学、食品营养学的新动态,以及研究食品现代分析方法。

二、高级食品化学的地位和作用

食品科学与工程是将基础学科和工程学的理论用于研究食品基本的物理、化学、生物化学性质以及食品加工原理的一门学科。高级食品化学是食品科学与工程学科下的所有二级学科研究生的专业基础课程,是食品科学的重要组成部分,是食品化学的发展和提高,与化学、生物学和工程学等有着密切的联系。课程学习是研究生获得知识的主要途径之一,食品学科的课程涉及化学、物理、生物化学、生物技术、工程原理、仪器分析等知识,其中每门课都不断地有新的东西出现,像仪器分析,除了传统的光谱、色谱技术外,现代自动化理论的应用使得全自动化的分析设备开始出现。食品科学家主要依靠上述这些学科进行有效地研究,致力于提高人民的营养与健康水平,保证食品的卫生、安全,防止食物中毒。

人类的食品原料大多数来自生物资源,了解这些生物资源固有的性质,掌握研究它们的方法是食品化学家和生物学家共同的兴趣。但是,食品化学有其自己的特点与内容,食品化学更关心的是非生命机体或组织中的分解反应,如鱼、虾、贝等水产动物的死后变化以及外界条件对营养成分的影响,而有生命的机体内的化学反应过程则是生物化学所关注的内容。作为食品科学与工程学科的研究生应有的综合素质,包括应具备的知识结构的基础化、综合化和前沿化,高级食品化学作为一门专业基础课程,正是这种要求的一种体现。设置高级食

品化学课程的目的是使学生掌握该门课最宽最广的专业基础理论,为学生学习其他专业课程和将来的工作打下坚实的基础。

研究生培养质量的标志和灵魂是创新,离开了创新,就谈不上高质量的研究生教育。对研究生培养来说,高级食品化学不仅可以为学生提供最重要的专业基础知识,而且还能够培养学生的科研素质和创新能力。与本科生相比,研究生的课程学习时间短,相对集中,需要修读的课程不多,高级食品化学作为食品科学与工程学科研究生必修课程,为了充分发挥高级食品化学课程的作用,传授知识固然重要,但更重要的是还要传授进行科研的方法和途径。因为,研究生教育的本质是研究性,它不是单纯地学习理论知识,而应是学习创造性地运用知识,有所发明、有所创造。为此,组织研究生就食品化学领域的前沿问题开展一定的学术研讨,将会有利于研究生的思维训练、创新能力及知识面的拓宽。这样做既能促进教学相长,营造浓厚的学术氛围,又可培养研究生的综合能力和表达能力,使他们学会如何发现问题、提出问题、分析问题和解决问题,从而促进自身综合素质的提高。

像食品工艺学、食品工程学、食品原料学、食品营养学和食品安全学等许多课程一样,食品化学的研究首先就是要服务于食品工业。食品工艺化学可以看成是食品化学的一个子方向,研究各种食品成分的结构与其工艺性质之间的关系。食品工艺化学已经成为食品化学的研究重点。现代食品正向着加强营养、保健、安全和享受性方向发展,食品化学的基础理论和应用性研究成果,正在并继续指导人们依靠科技进步,健康而持续地发展食品工业。

作为食品科学的一部分,食品化学的研究必须根据食品贮藏加工的环境条件、工艺和技术条件、装备和材料供应水平来进行,必须结合食品原料的种类和产品的营养性和安全性要求来开展,对食品变化的机理和影响因素的研究又必须考虑食品体系的多样性、复杂性和易腐性,所以,食品化学比单纯化学结合有更多生物、农业、环境和食品工艺技术方面的知识 with 技能。

从食品化学研究成果的应用来看,食品化学必须与其他学科广泛地交叉渗透、紧密融合并互为支撑,从单纯的化学知识与技术转变为综合知识与技术,将现代化学与食品原料学、食品工艺学、食品营养保健、食品工程技术、食品添加剂开发、食品包装材料开发、食品安全控制、食品分析与检验以及食品法规联系在一起,并根据拟解决的应用研究问题的需要将多学科的研究方法兼容并举,为美味、营养和安全的食品生产提供理论指导与技术支持,为食品科技创新、原料拓展、产品开发、质量提高、安全保证和市场竞争注入活力。近 20 年来,食品科学与工程领域发展了许多高新技术,并正在逐步把它们推向食品工业的应用。例如可降解的食品包装材料、生物技术、微波食品加工技术、辐照保鲜技术、超临界萃取和分子蒸馏技术、膜分离技术、活性包装技术、微胶囊技术等,这些新技术实际应用成功的关键依然是对物质结构、物性和变化的把握,它们的发展速度决定于食品化学在这些领域的研究速度。

三、高级食品化学的研究方法

食品从原料采收,经过加工、贮藏、运输和销售,每一个过程无不涉及一系列的复杂变化,对这些变化的研究和控制就构成了食品化学研究的核心内容。食品在加工贮藏过程中发生的化学变化,一般包括生理成熟和衰老过程中的酶促变化;水分活度改变引起的变化;原料或组织因混合而引起的酶促变化和化学反应;热加工等激烈加工条件引起的分解、聚合及变性;空气中的氧气或其他氧化剂引起的氧化;光照引起的光化学变化及包装材料的某些

成分向食品迁移引起的变化。这些变化中较重要的是酶促褐变、非酶促褐变、脂类水解、脂类氧化、蛋白质变性、蛋白质交联、蛋白质水解、低聚糖和多糖的水解、多糖的合成、糖酵解和天然色素的降解等。这些反应的发生将导致食品品质的改变或损害食品的安全性。

化学研究的方法主要是通过实验和理论探讨从分子水平上分析和综合认识物质变化的方法。食品化学的研究方法区别于一般化学,它是通过实验和理论探讨从分子水平上分析和综合认识食品物质变化的方法,是把食品的化学组成、理化性质及变化的研究同食品的品质和安全性研究联系起来。因此,从实验设计开始,食品化学的研究就带有揭示食品品质或安全性变化的目的,并且把实际的食物体系和主要食品加工工艺条件作为实验设计的重要依据。由于食品是一个非常复杂的体系,为了给分析和综合提供一个清晰的背景,通常采用一个简化的、模拟的食物体系来进行实验,再将所得的实验结果应用于真实的食物体系。这样从研究一种食品或模拟体系所得到的结果,能够帮助我们了解其他食品。这个方法包括测定与食品质量和安全重要特征相关的性质,测定对食品质量和安全具有重要影响的化学反应,根据食品变质的原因和结果之间的关系研究食品中的关键化学和反应,确定关键的化学和反应是如何对食品的质量和安全性造成影响,并将这些知识应用于解决食品在加工、贮藏、运输和销售过程中出现的各种问题的。但是,这种研究方法由于使研究的对象过于简单化,由此得到的结果有时很难解释真实食物体系中的情况。

高级食品化学的研究方法有物理方法、化学方法和仪器分析方法。高级食品化学研究的指标主要包括理化指标和感官指标。理化指标有营养成分,有害成分,色素、风味等非营养成分的结构和性质;感官指标是通过人的感觉器官分析评价食品的色、香、味、形、质地等特殊性质。食品的质地常常用脆性、硬度、弹性、黏性、韧性、嫩度、干湿性、流动性、耐咀嚼性等术语来描述。感官分析在食品行业应用广泛,从肉的颜色到香味,酒的勾兑到评优,以及新产品的研制等,均离不开感官分析,而且,感官分析在有些指标的评价方面具有特别的优势,如腥气等成分的判断。Harry 等认为,人类和其他动物的嗅觉敏感性是一个值得注意的现象,嗅觉的感受器是真正的神经细胞,人类具有觉察许多极低浓度有效气味的能力,这点仍然超过化学分析中仪器方法测定的灵敏度,如甲基硫醇,只要在 1m^3 空气中有 $4 \times 10^{-5}\text{mg}$ 人类就能感觉到。也就是说,我们可以察觉分析仪器无法反应的更低浓度的气味物质的存在。由于感官分析是利用人的感官进行的试验,而人的感官状态很难保持稳定,容易受到环境、自身、情感等诸多因素的影响,因此必须极力避免这些情况的出现,以保证试验的成功和结果的可靠性。

随着科学技术的发展,物理化学测定方法逐渐用来代替感官分析,许多以前只能用感官感知、语言描述的特性,现在可以用相应的理化方法来测定,使容易产生误解的语言表达转化为可以用精确的数字来表示的方式。仪器分析方法逐渐发展成为高级食品化学的重要分析方法,不仅可以用于食品品质的定性描述,而且可以对食品品质和成分进行定量分析。如色差计用于颜色的分析,质构仪可以用于食品质构的分析,电子鼻可以用于食品气味分析,电子舌用于呈味物质的分析等。应用先进的分析和测试手段,从宏观、微观研究新技术的应用。近年来,以仪器精深分析和试剂盒快速分析为代表的现代分析方法得到了飞速发展,这给食品科学研究增添了力量,同时也增加了食品化学工作者的研究任务。应用现代分析技术测定食品微量和生物活性成分、优化食品分析试样的样品前处理方法,在一次测定中同时测定多种成分的含量,解析未知物的结构,研究如何使更快更先进的方法被纳入具体食品的

理化和卫生检验标准中等。下面简单介绍一下色谱技术、色差计、质构仪、生物传感器等在食品的化学组成和品质分析方面的应用,详细使用方法可以参看相关文献。

近年来,气相色谱、液相色谱、薄层色谱、凝胶渗透色谱和离子色谱等技术都得到了广泛深入的研究及应用。气相色谱(gas chromatography, GC)是一种以气体为流动相的色谱方法,具有分离效能高,分析速度快,灵敏度高等特点。不仅能高效快速地完成一般的定性定量分析,还能准确简便地测定多种物化数据。如利用气相色谱仪配氢火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)测定食品中脱氢乙酸、苯甲酸、山梨酸等防腐剂的含量,或测定食品中单糖、低聚糖的含量等。但是,气相色谱法不能对已分离的组分进行直接定性。质谱法、紫外光谱法、红外光谱法、核磁共振等,特别适用于单一组分的定性。因此,将气相色谱与这些仪器联用,就能发挥各自的长处,解决组分复杂的混合物的定性问题。如 GC-MS(气-质联用),是目前解决复杂未知物定性分析的最有效工具之一。由于大量有机化合物、离子型化合物以及易受热分解或失去活性的物质,不能直接或不适合用气相色谱方法进行分析,而高效液相色谱则可以解决这些问题。流动相是液体的色谱法称为液相色谱法,包括纸色谱、薄层色谱和柱色谱。在液相柱色谱中,采用颗粒细小的高效固定相,高压泵输送流动相,这就是高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)。只要被分析对象能够溶解于可作为流动相的溶剂中并能够被检测,就可以用 HPLC 直接进行分析。如利用 HPLC 仪配紫外检测器可以同时测定食品中糖精、安赛蜜、苯甲酸、山梨酸和咖啡因的含量。HPLC 还可以测定油脂氧化产物中高级性聚合物(如二聚体和多聚体)的量,通过聚合物的生成量来反映脂类的氧化程度,因为在脂肪氧化后期会生成这些聚合物。因此 HPLC 的应用得到快速发展和不断深入,成为食品化学领域越来越重要的分离和分析手段。

色差计能模拟人眼观察颜色的方式对各种食品的颜色进行测定,并能够以多种形式报告出来,包括常见的 L、a、b 亨特参数。稠度计则根据一定时间内样品在其自身重力作用下产生的流动所反映的黏度,来测量番茄酱、果冻、果酱等黏性食品的黏稠度。剪切力测试仪通过测定剪切食品时所需要的力,来估测食品硬度及黏结性,经常用于肉的嫩度的测量。酥松性测定仪通过测定断裂强度来估测烘焙食品的脆度。

质构仪可用于分析食品的硬度、嫩度、弹性、脆性、咀嚼性、穿透强度、抗压强度等性质,适用于果蔬、糖果、肉制品、粮油制品、米面制品等食品的物性测试,如苹果的表皮硬度和果肉坚实度,肉制品的韧性、咀嚼强度,果酱(番茄酱)、酸奶等流体的流变稠度等,通过这些参数的测定分析,可以预测和提供量化的食品感官信息和数据,避免感官评判的主观性和不确定性,为食品的安全和质量控制提供依据。因此,质构仪逐渐成为我们从事食品化学教学和科研的重要仪器之一。

生物传感器是利用生物反应具有特异性而制成的一种传感器,具有选择性好、检测速度快、灵敏度高、操作简便等优点,在生命、食品、医学等领域具有广阔的应用前景。按照分子识别系统中生物活性物质的种类分类,生物传感器可分为酶传感器、仿生传感器、微生物传感器、组织传感器、细胞传感器、免疫传感器和核酸生物传感器等。如酶传感器可以用于食品营养成分和有害物质的检测和检验,仿生传感器主要用于味觉和嗅觉物质的分析,微生物传感器用于乙醇、乙酸等发酵代谢产物的鉴定和细胞总数的测定等。以电子鼻为例,它是一种仿生传感器,用于含复杂风味成分样品(如食品、茶叶、烟草、乳制品、香精香料,甚至包装材料)的气味指纹分析,具备快捷、高效的检测速度,其软件系统不但有建库/未知样识别功

能,还具有多种化学计量学分析方法,能根据原始数据生成雷达图,三维指纹图;能对数据进行主成分分析,找出所有数据的差异;能对数据进行聚类分析,为不同的标准样品建立未知样识别模型,从而进行未知样判断,提高判断可信度;能对数据进行最小线性回归分析,建立标准曲线,从而进行定量分析;能对数据进行稳定性分析和优劣分析。因此,电子鼻作为高级食品化学研究的一种精密仪器,不仅可以用于各种食品的气味分析,还可用于食品的新鲜度、果蔬菜成熟度、水产肉制品等样品的等级品质及货架寿命的分析,可对各种所需气味分析食品的样品建立品质控制模型。

转基因食品的安全性引起了全球的普遍关注。应用转基因技术生产的食品,由于使用了特殊的现代分子生物学技术,从而产生了转入遗传物质的食品是否安全的问题,所以必须对转基因食品进行检测。系统全面的转基因食品检测包括转基因食品特性检测、转基因食品危害检测与转基因食品营养检测等三大部分,其中转基因食品特性检测是转基因食品检测中最主要的检测目的,核酸检测法和蛋白质检测法是转基因食品特性检测的基本方法。核酸检测法是通过 PCR 法、DNA 杂交法等直接检测样品中是否含有插入的外源基因;蛋白质检测法,主要是通过 ELISA 法、层析、双向电泳及免疫印迹法等对转基因食品中插入的外源基因表达的蛋白质产物或其功能进行检测。一般来说,转基因食品特性检验的基本步骤包括对样品进行筛选,判断是否含有转基因成分;然后对阳性结果验证鉴定,确定转基因成分的性质;最后对转基因成分进行定量分析。

四、高级食品化学的研究趋势

(一) 食品的安全性研究

随着世界经济和社会的发展,人们对食品安全问题提出了越来越高的要求,食品安全已经成为全球性的话题。以 2010 年为例,漂白蘑菇、毒豇豆、反式脂肪酸、地沟油、面粉增白剂,一个个如过江龙般“大显身手”,在食品行业掀起大浪,引起消费者对食品安全的质疑。与发达国家相比,我国食品的化学污染问题相对更加突出,外部的原因如农药、兽药等的过度使用以及采矿和造纸等工业污染的加重,内部的原因包括对食品化学毒素和有害物的来源、种类、分布、变化,对人体危害的性质和程度,检验方法和风险评估的研究和控制水平总体偏低。因此迫切要求深入研究化学污染、有毒有害物质及其前体物和代谢物在食品产销过程中以及食入人体后的作用和动态变化,检测技术和治理方法。

(二) 食品的功能性研究

食品的功能性研究是食品化学研究的新领域,广泛地涉及食品的抗氧化、增强免疫、抗过敏、抗肿瘤形成等调节生理作用,食品中的生理活性成分、蛋白质、活性肽、活性多糖和寡糖,多不饱和脂肪酸、抗营养物质、酶和特殊微量元素在饮食中的适当应用对人体健康的作用。在这一研究领域中,对丰富多彩的食物中具有的各类生理活性成分的提取、分离、纯化和定量分析甚至合成,对它们的保健功能性质的体内和体外试验测定,对它们结构和功能关系的研究,对它们生理功能的作用机理的研究和过高摄入对人体健康的副作用的研究,将天然产物提取物应用于开发保健食品,已经相当广泛。近年来,美国等西方国家应用更先进、更科学的方法对食品成分的功能性质作了大量的研究。新材料、新技术、新工艺的发展及其在食品工艺中的应用也为高级食品化学指出了广阔的研究领域和前景。

目前,我国虽然有 250 多所与食品相关的院校,但将食品与营养学有机结合的院校却非

常少。食品化学和食品营养学的结合是必然趋势,食品科学研究的最终结果需要用营养学的方法得以体现,这就是目前功能食品热潮在全球兴起的原因。由于生物活性成分及其与人体作用后的一系列效应产物和代谢产物复杂多样且易于变化,所以分离和分析它们,探明它们的消化、吸收、利用和代谢过程,揭示它们的生理活性作用机理,筛选出高活性的功能成分和研究它们在食品加工和贮藏中的变化及保护方法等方面还有大量工作可做。

(三) 食品的稳定性研究

食品中含有复杂多变的原辅料和化学成分,这些成分在食品加工和贮藏过程中可能发生各种反应,其结果将影响食品的品质。这就要求食品化学家继续研究食品的基本成分在各种食品中的含量、化学结构、物理性质、功能性质和化学变化,研究化学变化对食品品质和货架期的影响。例如,研究半干食品、低水分食品和冷冻干燥食品水分活度和分子移动性的变化对食品品质的影响和控制,研究酸败脂质和反式脂肪酸的危害和控制,研究蛋白质组分的功能和结构,研究蛋白质、多糖与极性脂质的复杂相互作用及对食品品质的影响,研究风味物质、维生素、微量元素、食品酶类和植物源活性成分的组分、含量、可能参与的反应对食品品质的影响。碳水化合物、蛋白质等大分子化合物的结构和功能,以及食品溶液流变学性质对食品的工艺过程和食品的品质有着极大的影响,因而受到极大的关注。

(四) 食品的新资源开发

食品新资源的开发和利用,新型食品加工方法的不断采用,迫切要求对食品新成分的结构、性质和变化及其对人体健康的影响进行研究,确定新资源新技术食品的安全性,同时注重研究食品新成分在食品加工和贮藏中表现出的功能性质和对质量的影响,以及新型食品加工技术对食品工艺和品质的影响。新的食物资源的开发,使得将来的食品品种更趋多样化。

(五) 食品化学的新方法和新领域研究

随着食品化学学科的发展,它的研究领域不断拓宽,研究方法日趋现代化。现代食品化学的研究正向食品快速分析方法的研究、分子生物学技术的应用的研究、影响食品质量安全的反应机理的研究、风味物质的结构和性质的研究、特殊营养成分的结构和功能性质的研究、食品材料的改性的研究、高新分离技术和新型添加剂的研究、未来食品包装技术的化学研究、现代贮藏保鲜技术和生理生化的研究等方向发展。

第二章 水

第一节 概 述

食品的主要来源是生物资源,生物体系的基本成分包括水、蛋白质、糖类、脂肪、维生素和矿物质。虽然对于维持生物体的生命活动来说,这些物质都是基本的,但是水分是食品中最普遍存在的组分,是大多数食品或原料的主要组成成分,它往往占动植物或食品质量的60%~90%。水分是一切生命活动不可缺少的物质,它参与生物体内各种物质的化学反应,同时又是体内进行化学反应的良好场所。各种营养物质必须先溶解于水,然后才能通过液体运输运往有机体的各个组织器官和细胞中,以发挥其自身的作用。

水分和食品的关系是高级食品化学的重要内容之一。水不仅是食品中最丰富的组分,而且是决定食品品质的关键成分之一。水还是食品腐败变质的主要影响因素:它决定了许多化学反应的速度;它在冻结时产生的不期望的副反应中起着作用;它以复杂的方式与非水组分相结合,这种结合一旦被某些方法,例如干燥或冷冻所破坏,就再也不能完全恢复。因此,水的性质及作用极其复杂,水分在食品加工、贮藏和品质控制中具有重要的意义。目前,在食品的冻结、解冻、脱水、复水和组合食品内部水分迁移控制方面,在利用水分与非水组分相互作用而获得更多有益的功能性质方面,不论是从理论还是从技术角度,还有许多问题需要解决,对水的研究还需进一步深入。因此,了解食品中水分的功能、特性和变化,掌握水分对食品质量安全和加工贮藏的影响具有非常重要的意义。

一、水分的功能

(一)水分在食品加工中的作用

水分在食品加工中具有重要的作用。水是食品生产过程中的重要原料之一,食品加工用水的水质直接影响到食品的加工工艺。如在饮料生产中,水是饮料加工最重要的原料,占85%~95%,水质的好坏,直接影响成品饮料的质量。当饮料用水中存在一定数量的酵母时,可能会使饮料制品的表面产生皮膜,并分解有机酸,使制品中所含的葡萄糖和蔗糖生成酒精,导致制品的色、香、味逐渐发生变化,诸如混浊、沉淀等,以至引起变质。

加热是食品加工中最常见的一种处理方式,直接加热会造成物料局部过热,致使加热的物质部分破坏,这既降低了产率,也增加产物分离提纯的困难。为了使生产正常进行,许多情况都要求间接加热,即选用传热介质对待加热物料进行加热。水是最常用的传热介质,它不仅用于对食品原料进行日常的熟化处理,而且广泛应用于罐头工厂生产中罐头的冷却、发酵罐夹套中的控温、湿热灭菌用的传热介质等食品工业。因为水作为传热介质具有以下特点:第一,水的比热容大,导热性能好,水一经加热,热量就会依靠对流作用,迅速而均匀地传递到各处,便于形成均匀的温度场,使加热对象受热均匀,水的比热容大,决定了水被加热后可以贮存大量的热能使原料能获得足够的热量,而不致使传热介质(水)的温度大幅度下

降,符合工艺要求;第二,对原料本身风味不会产生不利的影响,水的化学成分单一,无色无味,性质稳定,不致因加热产生或分解出对人体有害的物质,不会对原料的口味、色泽等产生不利的影响;第三,水的溶解能力强,水是溶解性较强的溶剂,便于加热过程中的调味操作,有利于原料的入味及菜肴之味的复合,但原料经水处理后,水溶性维生素、矿物质及糖类会大量溶解在水中,除一些动物性原料外,大部分用过的水均不再利用,会造成一部分营养素的损失;第四,不利于食品特殊色泽的形成,以水作为传热介质不利于食品呈色反应的发生,往往达不到呈色的要求。

水的溶解能力强,被用作食品工业良好的溶剂。在食品原料预处理阶段,涉及原料的清洗去杂,这个过程离不开水的参与。水分在酶反应中起着溶解基质和增加基质流动性的作用。食品的水分活性低于0.85时大多数酶都会失活。在食品体系中,水不仅以纯水状态存在,而且还常常溶解一些可溶性物质,如盐类、糖类等,淀粉、亲水性蛋白质等大分子物质也会分散在水中形成凝胶,从而赋予食品一定的形态。在天然成分的提取分离中,水被作为最普遍的溶剂使用。目前国内外的文献报道了大量的研究水提法的工艺,有的以特定组成为提取目标,如水提多糖(包括大枣多糖、龙眼多糖、山药多糖、真菌多糖、黄芪多糖、玉米须多糖、芦根多糖、当归多糖、麦冬多糖、山茱萸多糖等),水提蛋白质(螺旋藻藻蓝蛋白、鱼鳞胶原蛋白、鱼皮胶原蛋白),水提黄酮(马齿苋),水提皂苷(和田玉枣皂苷、三七总皂苷、黄姜皂苷),水提色素(如甘薯紫色素、板栗壳色素、葡萄籽色素),水提茶多酚;有些则以水溶性产物为提取目标,其中大多数以植物为原料进行提取,包括丹参水提液、银杏叶水提液、黄皮水提液、橘皮水提液、海带水提液、杨梅水提液、枸杞子水提物、冬虫夏草水提物、荷叶水提液、金银花水提物、山楂水提物、生姜水提物、花椒水提物、苦瓜水提物等,还有以动物为原料进行提取,如牡蛎水提液、马氏珠母贝水提物等。天然成分的提取分离及其功能研究已经成为当前食品化学研究的重要内容之一。

(二)水分在食品贮藏中的作用

食品中水分的含量、分布和存在形式对食品的外观形态、质地、硬度、色泽、风味、贮藏性能等方面将产生很大的影响。对于新鲜的食品原料,特别是蔬菜和水果,水分含量高,细胞饱满且膨压大,表面具有光泽,组织结构脆嫩。当这些原料被采收离开了赖以生存的土壤环境时,一旦失水,叶菜类蔬菜将会萎缩、失去光泽,萝卜由于失水而造成糠心,尽管外表不易察觉;当许多水果失水超过5%时,将会失去外观的饱满状态和脆嫩的质地,苹果的果肉会变沙,造成鲜度下降,食用价值降低。这些都是水分对食品在贮藏过程中的外观形态与质地影响的常见现象。

同时,食品中的水分也是引起食品腐败变质的重要原因之一,因而直接关系到食品的耐藏性能。水分对食品微生物的活动、酶的活性等产生很大的影响。一般来说,较高的水分活度有利于微生物的生长繁殖,容易造成食品的腐败变质。水分还与食品贮藏过程中营养物质的变化、风味物质的变化有着密切的关系。如蛋白质的变性、淀粉的老化、脂肪的氧化酸败、色素的分解等都与食品中的水分有关。

在食品加工过程中,为了生产出方便食品,保持食品的品质,延长食品的贮藏期,减慢或阻止食品中的化学反应和腐败微生物的活动,人们常常通过浓缩、干燥、冷冻等操作方式去除食品中的部分水分,或将水转变成非活性状态,或将水分固定在凝胶、结构食品和低(或中等)水分食品中,降低食品中自由水的含量,从而获得低水分活度的产品。同时,去除食品中

的部分水分也可以减少食品的重量和体积,降低食品包装、运输和贮藏的成本。

(三)水分在食品品质控制方面的作用

色、香、味是食品的重要品质指标,水分的变化对食品的色泽和风味会造成明显的影响。如在食品的油炸、烘烤过程中,含水食品在高温下发生脱水作用,随着食品表面水分的挥发,内部水分向外转移,食品表面的温度不会太高。但是当食品原料表面的自由水分基本失去时,再继续加热会大大升高食品表面的温度,此时表面的高分子物质发生脱水分解作用,产生低分子挥发性物质,同时分子之间也会发生缩合聚合反应(如羰氨反应、焦糖化反应等),生成具有特殊香气和令人悦目的棕黄色色泽。当用水作为传热介质对食品原料进行日常的熟化处理时,尽管原料中的汁液为水溶液,其沸点比纯水稍高些,但此时上升的温度不高,整个加热过程的最高温度在 100℃ 左右,且原料周围有大量水分,所以一般不会出现油炸那样的原料表面的失水反应和生色反应,产生的风味也与油炸不同。可见,水分对食品品质的影响与加工条件密不可分,其中温度是食品加工工艺中最重要的条件。

水分是引起食品腐败变质的重要原因之一,其直接关系到食品的安全性,同时也影响食品的其他品质,因此,水分活度是食品品质的一个重要指标。不同的食品由于具有不同的化学组成,其水分含量标准也不一样,有些食品的水分含量要求相差很大。豆奶粉的水分含量一般要求不高于 4%,水果硬糖的水分含量控制在 3.0% 以下,牛肉干属于中等水分含量食品,往往将水分控制在 16% 以下。同样是面包产品,因种类不同,水分含量要求也有所不同,起酥面包的水分含量不超过 36%,软式面包、硬式面包、调理面包和其他面包则要求不高于 45%。

总之,水分在食品中的作用可以归纳为:第一,水对食品的外观形态、色泽、硬度、风味、鲜度等性质具有重要的影响;第二,水是微生物生长繁殖和生物体内化学反应的必需条件,关系到食品的腐败变质,影响食品的耐贮性;第三,水是食品加工中的重要原料,水在食品中起着膨润、浸透、溶解、分散、均匀化等多种作用;第四,水可以除去食品加工中的部分有害物质;第五,水在食品加工制造中作为反应和传热的介质。

二、食品中水分存在的形式

新鲜的动、植物组织中常含有大量的水分,但在切开时一般都不会大量流失,这是因为水分子被截留的缘故。在食品或食品原料中,由于非水成分的存在,水与它们以多种方式相互作用后便形成了不同的存在形式。水分在食品中的存在形式取决于天然食品组织或加工食品中的化学成分及这些成分的物理状态。有些文献中把这些形式分别称为构成水(或化合水)、邻近水、多层水和体相水。也有文献称为自由态、水合态、表面吸附态等。但一般认为把食品中的水分分为自由水和结合水两大类在实际应用的时候较为方便。结合水的主要特征是在温度 -40℃ 时不结冰,与同一体系中的自由水相比较,结合水的分子运动速度减小,水的其他性质明显改变,其特征可以用核磁共振(NMR)、氢谱或量热法分析的结果证实。由于食品中水分存在的形式不同,会对食品的加工特性和贮藏特性产生不同的影响,因此有必要区分存在于食品中的不同形式的水分。

所谓自由水是指没有被非水成分化学结合的水。凡是被组织中的显微和亚显微结构与膜所阻碍住的水,由于这些水不能自由流动,所以都称为不移动水或滞化水。例如一块重 100g 的肉,总含水量为 70 ~ 75g,除去近 10g 结合水外,余下的 60 ~ 65g 水中极大部分是滞化

水。毛细管水是指在生物组织的细胞间隙和制成食品的结构组织中存在的一种由毛细管力所系留的水,在生物组织中又称为细胞间水。还有一种水位于动物的血浆、淋巴和尿液,植物的导管和细胞内液泡中,由于它们可以自由流动,所以称为自由流动水。因此,自由水包括滞化水、毛细管水和自由流动水三种类型。

食品中的水分严格来说,都是被结合着的,只是结合程度不同而已。水在食品的复杂体系中以不同程度的“结合”状态存在,被结合得最牢固的是构成非水物质组成的那一部分水,通常称为“化合水”,其在水分食品的总水分含量中只占一小部分。例如,蛋白质分子空隙区内的水或者作为化学水合物的那一部分水。第二种结合较牢固的水称为“邻近水”,它占据非水组分亲水性最强的基团周围的第一层位置,这种与离子或离子基团缔合的水是最紧密结合的“邻近水”,它还包括微毛细管水。“多层水”占据除第一层外剩余的位置和在“邻近水”的外层形成另外几个水层。虽然多层水不像“邻近水”结合得那样牢固,但仍然与非水组分结合得非常紧,而且水的性质与纯水的不同。因此,所谓结合水应包括化合水、邻近水和几乎全部多层水。另外,自由是相对的,自由水和结合水均可被认为是食品中被结合程度不同的两类水。一般认为,自由水是以物理吸附作用与食品结合,而结合水是以化学键与食品结合,两者共同构成了食品中的水分。

三、水分在含水食品中的变化

水分是食品及其原料的主要组分,不仅存在的形式因水分与非水成分结合的不同而有自由水和结合水之分,而且食品中的水分会因加工条件、环境的不同而发生各种变化。总体来讲,食品中水分的变化有两种情况:一种是水分在同一食品的不同部位或在不同食品之间发生位移,导致了原来水分分布状况的改变;另一种情况是食品水分的相转变,特别是气相和液相水的互相转变,导致了食品含水量的改变,这对食品的贮藏性及加工性和商品价值都有极大的影响。

(一) 水分的位移

根据热力学有关定律,食品中游离水的化学势(μ)与食品的温度(T)、水分活度(A_w)之间的关系可以表示为:

$$\mu = \mu(T, p) + RT \ln A_w \quad (2-1)$$

由上式可以看出,如果食品的温度或水分活度不同,则水的化学势就不同,水分就会沿着化学势降落的方向运动,从而造成食品中水分的位置转移(简称位移),而且在理论上,这种位移必须进行到食品中各部位水的化学势完全相等才能停止。由于温差引起的水分位移,是指食品中水分从高温区域沿着化学势降落的方向运动,最后进入低温区域,这个过程较为缓慢。而由于水分活度不同引起的水分位移,是指水分从高水分活度的地方自动地向低水分活度的地方转移。如果把水分活度大的蛋糕与水分活度低的饼干放在同一环境中,则蛋糕里的水分就会逐渐转移到饼干里,使两者的品质都受到不同程度的影响。

(二) 水分的相转变

食品中水分含量的高低是与其所处的环境条件(特别是温度、湿度)紧密相关的,如果外界条件发生了变化,那么食品的水分含量也会发生改变。这种改变的原因既可能是发生了水分的位移,也可能是发生了水分的相转变。

空气湿度的变化就有可能引起食品水分的相转变,空气湿度变化的方式与食品水分相

转移的方向和强度密切相关。空气湿度的高低可以用绝对湿度、相对湿度和饱和湿度来表示。绝对湿度是指空气中实际含有的水蒸气的数量,即单位体积空气中所含水蒸气的质量;饱和湿度是指在一定温度下,单位体积空气所能容纳的最大水蒸气质量;相对湿度是指空气的绝对湿度与同温度下饱和湿度之比,以%表示。相对湿度能够反映空气的绝对湿度接近饱和湿度的程度,若相对湿度越小,在其他条件相同时,则空气的干燥能力越大。

食品中水分的相转变包括水分蒸发、水分结冰和水蒸气凝结。

1. 水分蒸发

在一定的条件下,食品中的水分由液相变为气相而散失的现象称为食品的水分蒸发。水分蒸发对食品质量有重要的影响。利用水分的蒸发进行食品的干燥或浓缩可制得低水分活度的干燥食品或半干食品。但是,如前所述,对新鲜的水果、蔬菜、肉禽、鱼贝及其他许多食品,水分蒸发对食品的品质会造成不良的影响,如会导致外观萎蔫皱缩,原来的新鲜度和脆度受到很大的影响,严重的甚至会丧失其商品价值。同时,由于水分蒸发,食品组织液浓缩,还会促进食品中水解酶活力的升高,大分子物质的水解,产品的货架期缩短。

水分蒸发与空气的饱和湿度差有关,饱和湿度差是指空气的饱和湿度与同温下空气的绝对湿度之差。空气的饱和湿度差越大,空气要达到饱和状态所能再容纳的水蒸气量就越多,反之就越少。因此,饱和湿度差是决定食品水分蒸发量的一个极为重要的因素,饱和湿度差大,则食品水分蒸发量就大;反之,食品中的水分蒸发量就小。

影响饱和湿度差的主要因素有空气温度、绝对湿度、流速等。空气温度升高时,空气的饱和湿度也升高。当相对湿度一定时,随着温度升高,饱和湿度差变大,食品水分的蒸发量增大。当绝对湿度一定时,若温度升高,饱和湿度会随之增大,所以饱和湿度差也加大,相对湿度降低;若温度不变,当绝对湿度增大时,相对湿度也会增大,那么饱和湿度差则变小,食品的水分蒸发量减少。加快空气的流动可以从食品周围的空气中带走较多的水蒸气,从而降低这部分空气中的水蒸气数量,升高空气的饱和湿度差,因而能加快食品水分的蒸发。

食品水分蒸发的热力学过程进行的前提是食品中水溶液形成的水蒸气和空气中的水蒸气都具有一定的化学势。由于食品的温度与环境的温度不一定相同,食品中水蒸气压与环境的水蒸气压也不一定相同,因此它们的化学势就存在差异,食品中水蒸气与空气中水蒸气的化学势之差可以用式(2-2)表达:

$$\Delta \mu = \mu_s - \mu_H = R(T_s \cdot \ln p_s - T_H \cdot \ln p_H) \quad (2-2)$$

式中 $\Delta \mu$ ——食品中水蒸气与空气中水蒸气的化学势之差

μ_s ——食品中水蒸气的化学势

μ_H ——空气中水蒸气的化学势

R ——气体常数

T_s ——食品的温度

T_H ——环境的温度

p_s ——食品中的水蒸气压

p_H ——环境的水蒸气压

根据化学势有关理论可推测如下:当 $\Delta \mu > 0$ 时,食品中的水蒸气向外界转移是自发过程。随着食品中的水蒸气向外界位移,食品水溶液上方的蒸气压下降,食品中原来水溶液与其上方水蒸气达成的平衡状态遭到破坏(水蒸气的化学势低于水溶液中水的化学势),为了