



普通高等教育“十二五”规划教材
全国高等院校食品专业规划教材

食品化学



赵国华 主编

Food
Chemistry



科学出版社



普通高等教育“十二五”规划教材

全国高等院校食品专业规划教材

食品化学

赵国华 主编



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书为科学出版社出版的普通高等教育“十二五”规划教材,其核心内容是在生物化学和有机化学等学科的基础之上对食品化学基础理论的介绍。全书共8章,分别为绪论、水分、碳水化合物、脂类、蛋白质、维生素与矿物质、食品颜色和食品风味。阐述了主要食品成分的物理化学性质、它们在食品生产过程中的变化以及这些变化对食品品质形成的影响及其规律。

本书主要作为食品科学与工程、食品质量与安全专业本科生教材,也可以作为食品相关专业本科生及研究生的参考用书,还可供相关专业科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

食品化学 / 赵国华主编. —北京: 科学出版社, 2014. 8
普通高等教育“十二五”规划教材 全国高等院校食品专业
规划教材

ISBN 978-7-03-041476-2

I. ①食… II. ①赵… III. ①食品化学—高等学校—教材
IV. ①TS201.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 164495 号

责任编辑: 陈 露 谭宏宇

责任印制: 陈沪铭 / 封面设计: 殷 靓

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

南京展望文化发展有限公司排版

北京佳艺恒彩印刷有限公司印刷

科学出版社出版 各地新华书店经销

*

2014年8月第 一 版 开本: 889×1194 1/16

2014年8月第一次印刷 印张: 11 1/2

字数: 357 000

定价: 36.00 元

全国高等院校食品专业规划教材

《食品化学》编辑委员会

主 编

赵国华

副 主 编

陈海华 刘 娅 苏 伟 刘 源 郑艺梅

编写人员

(按姓氏笔画排序)

王佳宏(南京林业大学)
刘 娅(石河子大学)
江虹锐(广西大学)
肖军霞(青岛农业大学)
陈海华(青岛农业大学)
项锦欣(重庆理工大学)
党 斌(青海大学)
谌小立(遵义医学院)

叶发银(西南大学)
刘 源(上海海洋大学)
苏 伟(贵州大学)
张甫生(西南大学)
郑艺梅(闽南师范大学)
赵国华(西南大学)
高瑞萍(遵义医学院)
谢新华(河南农业大学)

全国高等院校食品专业规划教材 筹备专家组

王锡昌 上海海洋大学

刘成梅 南昌大学

叶兴乾 浙江大学

李和生 宁波大学

辛嘉英 哈尔滨商业大学

崔 波 齐鲁工业大学

朱 珠 吉林工商学院

刘光明 集美大学

沈 波 杭州师范大学

白 晨 上海商学院

马汉军 河南科技学院

张兰威 哈尔滨工业大学

陆启玉 河南工业大学

赵国华 西南大学

王鸿飞 宁波大学

李 燕 上海海洋大学

耿 越 山东师范大学

任丹丹 大连海洋大学

蒋小满 鲁东大学

郑艺梅 闽南师范大学

赵 利 江西科技师范大学

姚兴存 淮海工学院

(以上专家排名不分先后)

前言

笔者从事本科生食品化学教学整整 15 个年头,非常痴迷于食品化学的魅力,也尝试用各种方式提升食品化学的教学质量。站在讲台上,如何使食品化学深奥的科学道理生动而浅显地展示在学生面前,所有学生都侧耳倾听,生怕错过了什么,这就是我对食品化学教学最大的奢望和追求。

教材是无声的老师,一本好的教材能使学生获取知识、启迪智慧。在这方面我认为由 Owen R. Fennema 编写的 *Food Chemistry* 已近乎完美,无人能及。但该书是依据两学期食品化学课程长度安排的,与我国目前现有食品化学课程教学时数(主要为 36~72 学时)相去甚远,学生在如此大篇幅的知识体系中很难找到重点。除此之外,我国也有不少学者编著了质量非常优良的大学《食品化学》教材。但有些教材或多或少与《基础生物化学》、《有机化学》、《食品添加剂》、《食品安全学》、《食品营养学》等课程内容有重复,且有些内容并未集中在食品成分的物理性质及变化、化学性质及变化以及这些变化对食品的影响上。因此本书在编写时确定了 5 个原则:① 尽量少与其他课程内容重复;② 将内容集中在食品成分变化及对食品的影响上来,尤其要把基本原理有条理地讲清楚;③ 多采用图表的方式表达;④ 要有一定的深度;⑤ 体现食品化学研究最新成果。需要指出,最后一点在编写中遇到了很大的困难,因为有些研究有不同的结论,本书采用了大多数人承认的观点。基于此,在统稿过程中,对参与编写者提出的初稿进行了两轮大幅度修改,感谢他们对这种修改的容忍态度。

全书共分为 8 章,其中西南大学赵国华编写第 1 章 绪论;石河子大学刘娅与西南大学张甫生编写第 2 章 水分;青岛农业大学陈海华与肖军霞以及河南农业大学谢新华编写第 3 章 碳水化合物;重庆理工大学项锦欣、遵义医学院高瑞萍与广西大学江虹锐编写第 4 章 脂类;青海大学党斌、遵义医学院之湛小立与广西大学江虹锐编写第 5 章 蛋白质;闽南师范大学郑艺梅、贵州大学苏伟、西南大学叶发银编写第 6 章 维生素与矿物质;南京林业大学王佳宏与青岛农业大学肖军霞编写第 7 章 食品颜色;上海海洋大学刘源、贵州大学苏伟和西南大学叶发银编写第 8 章 食品风味。全书由赵国华统稿。感谢各位作者对本书所作出的卓越贡献。

同时感谢西南大学食品科学学院 511 研究室全体研究生在文献收集、文字校对等方面的帮助。也感谢科学出版社对本书出版给予的大力支持。本书还参考了大量国内外学者的优秀著作,在此一并致谢。

最后,还必须说,虽然我们也努力地避免本书文字表达或数据的不确定性甚至错误,但仍难免疏漏与不妥之处。如果读者发现这些错误,希望你们能告诉我,将有助于改正这些错误。我的电子邮件联系方式是 zhaoguohua1971@163.com。

赵国华

2014 年 4 月 30 日

目 录

前 言

第一章 绪 论

1

- 第一节 什么是食品化学? /1
 - 一、食品化学的概念 /1
 - 二、食品化学内容简介 /1
 - 三、食品化学发展简史 /1

- 第二节 为什么要学习食品化学? /2
- 第三节 怎样学习食品化学? /2
- 第四节 学习食品化学有何用处? /3

第二章 水 分

4

- 第一节 概述 /4
 - 一、食品中水的重要性 /4
 - 二、常见食品的含水量 /4
- 第二节 水的形态转化及其对食品的影响 /5
 - 一、水的形态 /5
 - 二、水和冰的结构及物理特性 /5
 - 三、食品的冻结与解冻 /9
- 第三节 食品中水的存在状态 /10
 - 一、水与溶质的相互作用 /10
 - 二、食品中水分的存在状态 /13
- 第四节 水分活度 /13
 - 一、水分活度的定义 /14
 - 二、水分活度与温度的关系 /14
- 第五节 水分吸附等温线 /15
 - 一、水分吸附等温线的定义和区间划分 /15
 - 二、水分吸附等温线方程 /17

- 三、水分吸附等温线与温度的关系 /19
- 四、滞后现象 /19
- 五、食品脱水过程中的水分组成变化 /20
- 第六节 水分活度与食品稳定性的关系 /21
 - 一、食品 a_w 与微生物生长的关系 /21
 - 二、食品 a_w 与酶促反应的关系 /23
 - 三、食品 a_w 与非酶化学反应的关系 /24
 - 四、食品 a_w 与质地的关系 /25
- 第七节 水分子的流动性 /26
 - 一、食品水分子流动性的概念 /26
 - 二、水分子流动性与食品性质的关系 /26
 - 三、水分子流动性与水分活度的关系 /29
- 第八节 食品水分研究热点 /29
 - 一、亚临界水提取技术 /29
 - 二、核磁共振技术检测食品中水分状态变化 /29

第三章 碳水化合物

31

- 第一节 概述 /31
 - 一、碳水化合物的定义与来源 /31
 - 二、碳水化合物的分类 /31
 - 三、碳水化合物在食品中的功能 /32

- 第二节 单糖与寡糖在食品体系中的特性 /34
 - 一、食品中常见的单糖与寡糖 /34
 - 二、单糖与寡糖的物理特性及食品学意义 /39
 - 三、单糖与寡糖的化学特性及食品学意义 /43

第三节 多糖在食品体系中的特性 /45

- 一、多糖的一般性质 /45
- 二、食品中的主要多糖 /51

第四节 食品碳水化合物研究热点 /68

- 一、抗性淀粉 /68
- 二、抗氧化膳食纤维 /68

第四章 脂 类

70

第一节 概述 /70

- 一、脂类的定义与分类 /70
- 二、脂类在食品中的作用 /70
- 三、食品中的主要脂类 /71

第二节 脂类在食品加工中的物理性质 /74

- 一、气味与色泽 /74
- 二、结晶 /74
- 三、热性质 /76
- 四、塑性 /78
- 五、介晶相 /79
- 六、乳化 /79

第三节 脂类在食品加工中的化学性质 /80

- 一、脂类水解 /80
- 二、脂类氧化 /80

三、抗氧化剂及其机理 /86

- 四、油脂酸败 /89
- 五、油脂在煎炸过程中的变化 /89
- 六、电离辐射对油脂的影响 /90

第四节 脂类的改性 /91

- 一、油脂的精炼 /91
- 二、油脂转化 /92

第五节 油脂的质量指标及稳定性评价 /96

- 一、油脂的质量指标 /96
- 二、油脂氧化稳定性评价 /97

第六节 食品脂类研究热点 /97

- 一、共轭亚油酸 /97
- 二、中链脂肪酸 /97
- 三、脂肪替代物 /98

第五章 蛋 白 质

99

第一节 概述 /99

- 一、蛋白质的定义 /99
- 二、蛋白质的分类 /99
- 三、蛋白质在食品体系中的作用 /100

第二节 氨基酸、肽与蛋白质的结构 /100

- 一、氨基酸的结构与分类 /100
- 二、肽的结构 /102
- 三、蛋白质的结构 /102

第三节 蛋白质变性 /104

- 一、蛋白质变性的概念与原理 /104
- 二、变性对蛋白质的影响 /105
- 三、引起蛋白质变性的因素 /105

第四节 蛋白质的功能性质 /109

- 一、蛋白质功能性质的定义 /109
- 二、蛋白质的水合作用 /109
- 三、蛋白质的溶解性 /112
- 四、蛋白质的溶液黏度 /113
- 五、蛋白质的凝胶作用 /114
- 六、蛋白质组织化 /116
- 七、面团形成 /116
- 八、蛋白质的界面性质 /118

九、蛋白质的风味结合作用 /120

第五节 蛋白质在食品加工过程中的化学变化 /121

- 一、水解 /121
- 二、氧化 /121
- 三、赖丙氨酸等的形成(热碱处理) /121
- 四、脱酰胺 /122
- 五、异构化 /123
- 六、脱硫 /123
- 七、糖基化 /123
- 八、与多酚反应 /123
- 九、与亚硝酸盐反应 /124
- 十、丙烯酰胺生成 /125

第六节 蛋白质改性 /125

- 一、酰化 /125
- 二、还原性烷基化 /126
- 三、磷酸化 /126
- 四、交联 /127
- 五、类蛋白反应 /128

第七节 食品蛋白质研究热点 /128

- 一、生物活性多肽 /128
- 二、蛋白质组学 /128

第六章 维生素与矿物质

130

第一节 维生素 /130

一、概述 /130

二、食品加工对维生素的影响 /130

第二节 矿物质 /139

一、概述 /139

二、食品加工对矿物质的影响 /139

第七章 食 品 颜 色

141

第一节 概述 /141

一、颜色与色素的定义 /141

二、色素产生颜色的机理 /141

三、食品颜色来源途径 /142

第二节 食品中天然色素的性质 /142

一、吡咯类色素 /142

二、类胡萝卜素 /145

三、多酚类色素 /146

第三节 食品褐变及机理 /148

一、非酶褐变 /149

二、酶促褐变 /152

第四节 食品色素研究热点 /154

一、花青素及其保健功能 /154

二、红曲色素及其安全性 /154

第八章 食 品 风 味

156

第一节 概述 /156

一、食品风味的概念与分类 /156

二、食品风味的研究方法 /156

第二节 食品的味觉效应 /157

一、食品味觉的概念及分类 /157

二、味觉产生的生理过程 /157

三、各种食品味觉及味觉物质 /159

四、影响食品味觉的因素 /159

第三节 食品的嗅觉效应 /160

一、嗅觉的概念及分类 /160

二、嗅觉产生的生理过程 /160

三、各类食品的香气及其香气成分 /161

四、食品中香气形成的途径 /163

五、食品加工过程中的香气控制 /170

第四节 食品风味研究热点 /170

一、kokumi 肽 /170

二、结合态风味物质 /171

参考文献 /172

第一节 什么是食品化学?

一、食品化学的概念

在弄清楚食品化学(food chemistry)概念之前,先必须弄清楚食品与化学的概念。而食品(food)与食物(foodstuff)是两个既有联系又有区别的概念。食物是指自然界存在的可供人食用的所有物质的统称。食物中通常含有一种或多种人体生长发育或维持生命所需的营养物质。食品是指经过特定方式加工过的食物。因此,食物强调的是可食物质的自然属性,而食品强调的是可食物质的科学与工程属性。化学是指研究自然界物质的组成、结构、性质和各种条件下发生的化学变化规律的科学。因此,食品化学是从化学的角度和分子水平上研究食品的组成、结构、性质以及它们在食品生产、加工、贮运、销售等过程中的变化及其对食品影响的科学。食品化学既属于食品学科的范畴,也常划归于化学学科的应用化学领域,是化学知识在食品中的创新与应用。

二、食品化学内容简介

食品化学的内容主要包括以下几个方面:① 食品中各成分的化学结构及组成;② 食品中各组分的物理性质及其食品学意义;③ 食品中各组分在食品加工过程中的化学变化及其对食品体系的影响;④ 基于结构决定功能的原理,通过控制或改变食品成分的结构(物理结构或化学结构)改善其功能(食品应用特性);⑤ 食品各成分在食品加工过程中的相互作用。

按照研究对象的不同食品化学可分为食品成分化学、食品生物化学和食品工艺化学等。食品成分化学的研究对象主要为原料,其任务是明确食品原料中各种化学物质的种类、数量、结构、性质、形态等,是食品化学的基础所在。食品生物化学的研究对象主要为收获后贮藏的原料,其任务是明确食物在贮藏过程中发生的生物化学反应、对食物的影响以及控制方法。食品生物化学的研究范畴有时也扩展至食品中凡是与活体生物(新鲜食物、微生物等)或酶有关的过程。食品工艺化学的研究对象是食品加工过程中的半成品或成品,其任务是明确在各种食品加工条件所诱导的食品各成分所发生各类物理或化学变化,以及这些变化对加工食品品质形成的影响及其控制措施。根据研究对象的种类不同,可将食品化学分为粮油化学、果蔬化学、乳品化学、水产化学、肉禽蛋化学、糖业化学等。而根据研究对象的化学属性,可将食品化学分为食品蛋白质化学、食品碳水化合物化学、食品脂类化学、食品风味化学等。

三、食品化学发展简史

确定食品化学的起源是一件非常困难的事情,另外也没有一个权威的食品化学发展的阶段论述。纵观食品化学的发展过程,可将食品化学的发展历程简单分为诞生期、成长期和成熟期三个阶段。食品化学的诞生期指远古时代到 1850 年之前,尤其是 1780~1850 年之间,这个时期没有食品化学这个概念,食品化学完全融入基础化学中。这个阶段也没有纯粹的食品化学家。基础化学家在以食物为对象的研究过程中观察、发现并记录了一些与食品有关的成分或化学现象。如乳糖的分离与性质研究(1780 年)、柠檬酸的分离获得(1784 年)、苹果酸的分离获得(1785 年)、乙醇元素分析的完成(1807 年)、与食品有关的有机分析手段的出现

等。直至1847年德国化学家Justus von Liebig在其大量研究的基础上出版了《食品化学研究》(*Researches on the Chemistry of Food*)一书,这是有关食品化学的第一本书,也标志着食品化学的诞生。但这个时候的食品化学基本停留在有关现象的观察、记录以及简单物质的发现与成分确定,对食品中复杂反应的机制无从谈起。

紧接此后漫长的100多年时间是食品化学的成长期,借助于基础化学的食品分析化学的发展是食品化学成长的第一推动力。此外,这个时期欧洲不断出现的食品掺假事件也促进了食品化学的发展。利用不断进步和完善的实验手段,科学家们逐步从分子水平上阐释清楚了常见食品加工、贮藏等过程中所产生现象背后的化学规律。如1912年法国化学家Louis-Camille Maillard(1878~1936)发现了Maillard(美拉德)反应,并在1953年由美国科学家John Hodge提出了其完整的反应历程。再如,英国化学家Thomas Percy Hilditch(1886~1965)完成了数百种油脂的化学组成、结构、性质、氧化及氢化机理以及有关油脂的分析方法,并在1940年出版了《天然油脂的化学组成》(*The Chemical Constitution of Natural Fats*)一书,并在1947年出了第2版。在这个时期,食品化学的各分支、各领域得到长足发展。食品化学研究如日中天,*Journal of Agricultural and Food Chemistry*(1953~)、*Food Chemistry*(1976~)等杂志的创刊标志着食品化学成长到了一个新高度。

直至1976年由美国威斯康星大学(麦迪逊)食品科学系的食品化学家Owen R. Fennema编写的《食品化学》一书的出版(已出版第4版),可能标志着食品化学进入成熟期。在近40年的发展过程中,食品化学研究越来越深入,领域越来越宽,分支越来越细,新的研究热点层出不穷,使食品化学不断丰富成熟,且逐渐成为独立于化学、生物学等的新兴学科。如近期生物活性物质的研究、丙烯酰胺的发现、抗性淀粉的发现以及组学技术在食品中的应用等都为食品化学注入了新的内容。

第二节 为什么要学习食品化学?

回答这个问题,实际上就是论述食品化学的重要性。概括起来食品化学的重要性体现在以下几个方面:

① 食品化学是食品科学与工程一级学科体系的重要组成部分。食品化学与食品微生物学、食品生物学、食品工程原理并称为食品学科的四大支柱;② 食品化学是基础学科与食品应用学科的桥梁与纽带。食品学科属于应用学科,其科学原理大多来自基础学科如化学、生物学、工程学等。食品化学实际上是基础知识向应用知识过渡的桥梁;③ 食品化学是对食品现象的本质认识。食品学科属于应用学科,非常注重过程控制与产品实现。但毫无疑问,食品的很多品质形成本质上是食品中各成分变化及相互作用的结果。对这些变化与作用规律的认识,能实现对食品加工过程及食品品质形成更好地控制。另外,也能使应用学科学生的知识实现从现象到本质的过渡,以及知其然要知其所以然。由此可见,食品化学是食品学科的基础领域,它在某些程度上决定着食品加工的合理性及工艺目标的可实现性。综合起来,食品化学可为改善食品品质、开发食品新资源、革新食品加工工艺与贮运技术、科学调整膳食结构、改进包装、加强食品质量控制以及提高食品原料综合利用水平奠定理论基础和原理选择。

第三节 怎样学习食品化学?

作为一本书的序言,告诉学生如何能学好这门课程是非常重要的。但这实际是一件不可能完成的事情,因为每个人的学习过程、学习方式、学习习惯都有很大的差别。在此,作者根据自己的学习经历,提出如下建议:① 要将食品化学的深层理解置于基础化学中去。食品化学本质上出自基础化学,其反应机理、热力学或动力学过程等仍遵循基础化学的规律。因此,要善于从普遍的化学规律角度去认识食品中的具体化学反应;② 要将食品化学的教学内容与日常生活紧密联系。做到这一点,首先要留心自己的日常生活,善于观察日常食物的各种差异或特点,能找到来自生活的问题,如可乐为什么是褐色的?其次,要对发现的问题刨根问底,要执着。如弄清楚可乐里面褐色的物质是焦糖色素,并进一步弄清其化学性质、生产方式、安全性等相关内容。这里需要强调的是创新的源头是提出问题,问题的提出是获取知识最大的动力;③ 要努力用食品化

学的知识解释其他专业课程的现象;食品学科教学体系除专业基础课程的食品化学、食品微生物等外,更多的是诸如食品加工、食品贮藏、粮油加工、动物性食品加工、饮料加工等专业课程。在这些课程学习时,不要仅仅停留在配方、工艺控制、产品鉴评等方面。要善于问“为什么要加这个?”“为什么要这么处理?”“为什么颜色变了?”等问题,并试图从食品化学中找到本质原因;④ 要具有联想的、发散的 and 系统的思维,要善于将食品化学的相关知识点串联起来。要能形成清晰的食物化学知识框架体系,能从多角度、多维度对问题进行分析,并提出多维度的可供选择的解决方案;⑤ 要善于从其他学科中丰富自己的思维。这一点可从下面这句话中得到体会。For these in applied sciences who aspire to engage in pioneering work, much more can be gained from scientific literature that underlines or is peripheral to their primary field of endeavor than from literature that is central to it. (注:摘自《Food Chemistry》的绪言)

第四节 学习食品化学有何用处?

学习食品化学的作用可从两个方面进行阐述。一是对学习者个人的作用。通过学习食品化学,可充分了解食物的有关知识,能使学习者具备从营养、安全、合理膳食、风险规避、健康促进等多角度选择食物的必备知识,可提高学习者自我食物消费质量,并提升生活质量。另一更重要的方面是对社会的作用。一个食物化学家应该有责任以各种方式服务于社会。因为我们具备有关的知识与技能,能对食物供应、公众健康、食物价格、废物处理、能源利用产生积极影响。当出现不正确的与食物相关的言论时,我们能从专业角度予以制止。如公众对食物添加剂的过分担忧以及张悟本现象等。这就要求我们要有良好的职业道德、公众形象,并严格遵守科学伦理;要积极参加有关专业社团和协会;受到邀请时愿意为政府咨询、社区或个人服务,从而促进社会进步,为社会创造财富和避免损失,也实现自我价值。

第二章

水分

第一节 概 述

一、食品中水的重要性

在生物体内,水不仅是构成机体的主要成分,而且是维持生命活动、调节代谢过程不可缺少的重要物质。水也是构成食品的主要组分。不同食品的水分含量各不相同,这与其特性品质保持密切相关。食品中水的含量、分布和状态对其结构、外观、质地、风味、色泽、流动性、新鲜程度和腐败变质的敏感性具有重要的影响。如含水量影响或决定着食品加工的工艺参数和环节选择;水可作为食品中各类化学或生物化学反应的介质、底物或反应物,它的存在对食品中某些酶的构象维持和活性发挥至关重要;水能与蛋白质、碳水化合物和脂类等发生作用从而影响食品的质地与结构,如硬度、脆度等属性;水分及其状态直接影响着食品中对品质不利的化学反应的速率和腐败菌、病原微生物的生长速度,从而对食品的安全性产生影响;水分含量还与食品的风味、色泽、口感等感官特性密切相关;此外,水在诸如溶解、分散、胀发、萃取、干燥、热传导等食品工艺环节中扮演重要角色。因此,食品的含水量、水分的分布以及水分的状态不仅直接影响食品的结构、外观、质地、风味、新鲜度以及食品体系中化学反应的速率和微生物的生长,而且对食品感官质量及安全性产生影响。鉴于此,全面了解食品中水的特性及其对食品品质和安全性的影响,对食品加工具有重要意义。

二、常见食品的含水量

水是食品中最为常见的成分。食品的含水量对食品的新鲜度、硬软性、流动性、呈味性、保藏性、加工性等许多方面都有着至为重要的影响。在很多情况下,特定的水分含量是食品维持其应有属性所必需的。不同种类食品的水分含量差异很大,表 2-1 中列出一些常见食品的水分含量。

表 2-1 常见食品的水分含量

食 品		水分含量/(g/100 g)
水果	香蕉	74~80
	浆果、樱桃、梨、葡萄、猕猴桃、柿子、菠萝等	80~85
	苹果、桃子、李子、橘子、甜橙、葡萄柚、无花果等	85~90
	西瓜、甜瓜、草莓、椰子、杏等	90~95
蔬菜	青豌豆、甜玉米等	74~80
	甜菜、胡萝卜、马铃薯、硬花甘蓝等	80~90
	大白菜、黄瓜、芦笋、茼蒿、花菜、番茄、红辣椒等	90~96
谷物	大米	10~12
	全粒谷物	≤15.5
	面粉、粗面粉、粗燕麦粉等	10~13
肉类	猪肉、牛肉、羊肉、鸡肉、鸭肉等	50~75
	鱼肉(肌肉蛋白)	65~81

续 表

食 品		水分含量/(g/100 g)
乳制品	液态乳制品	87~91
	奶酪(与品种相关)	40~75
	奶油(含人造奶油)	≤16
	冰淇淋	65~80
	奶粉	≤5
焙烤食品	面包	35~45
	饼干	5~8
	馅饼	43~59
糖及其制品	蜂蜜、糖浆	20~40
	果酱	≤35
	蔗糖、硬糖、纯巧克力	≤1
其他	鲜蛋	73~75

第二节 水的形态转化及其对食品的影响

一、水的形态

水以固态、液态、气态三种形态存在于自然界中。其中固态水包括冰、雪、霜、冰雹；液态水包括云、雨、雾、露；气态水主要是水蒸气。在通常情况下，水的这三种形态是可以相互转化的(图 2-1)，这与水的温度密切相关。在 1 atm 下，纯水的冰点为 0℃，沸点为 100℃。0℃以下水的状态为固态，0~100℃为液态，100℃以上为气态。

水在三种状态之间的相互转化，实际上是温度对体系中水分子之间的缔合程度(氢键强度)影响的结果。由于氢键的吸热效应，随着温度的不断降低，水分子之间的氢键作用得以加强。在 0~100℃时，液态水中的水分子之间形成一定数量的氢键，但水分子之间氢键的稳定性较差，导致整个液态水体系中的氢键密度不高，水分子在空间上的移动位阻较小，这赋予了液态水较好的流动性与较低的黏度。但随着温度的降低，体系中的氢键密度不断增大，当温度足够低时(纯水为 0℃)，液态水的氢键密度的增加使水分子在空间上定格而转化为固态的冰。在气态下，水分子之间的缔合程度很小，可看作是以自由的形式存在；在液态下，水分子之间有一定程度的缔合，几乎没有游离的水分子，由此可理解为什么水具有高的沸点；而在固态也就是结冰的状态下，水分子之间的缔合数是 4(最大缔合数)，每个水分子都固定在相应的晶格里，这是冰的熔点高的原因。

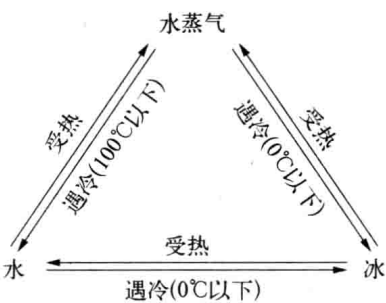


图 2-1 水的形态转化

二、水和冰的结构及物理特性

1. 水和冰的结构

(1) 水分子结构：水分子之间存在着很强的吸引力，水和冰是三维空间中通过水分子之间的强氢键缔合形成的网络结构。要认识水和冰的结构，首先需要认识单个水分子的结构。从单个水分子结构来看，水分子中氧的 6 个价电子参与杂化，形成 4 个 sp^3 杂化轨道，2 个氢原子接近氧的 2 个 sp^3 成键轨道结合成 2 个 σ 共价键[由于氧的高电负性，O—H 共价键具有部分离子特征(具有 40% 离子特性)]，即形成 1 个水分子，每个键的离解能为 $4.614 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$ (110.2 kcal/mol)，氧的 2 个定域分子轨道对称定向在原有轨道轴的周围，形成一个近似四面体的结构。图 2-2(a)和 2-2(b)分别表示水分子的轨道模型和范德华(Van der Waals)半径。

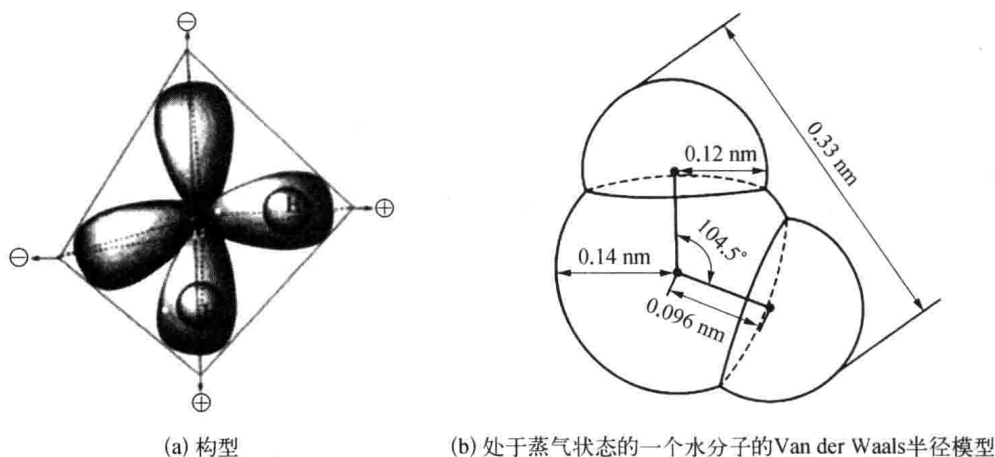


图 2-2 单个水分子的示意模型

单个气态水分子的键角由于受到了氧的未成键电子对的排斥作用,压缩为 104.5° ,接近正四面体的角度 $109^\circ28'$,O—H 核间距为 0.096 nm ,氢和氧的范德华半径分别为 0.12 nm 和 0.14 nm 。

以上对水分子的描述只适合于普通的水分子。由于自然界中氧与氢同位素的存在,在纯水中,还含有许多其他微量成分,如除了普通的同位素 ^{16}O 和 ^1H 外,还存在 ^{17}O 、 ^{18}O 、 ^2H (氘) 和 ^3H (氚) 所构成的水分子,共有 18 种水分子的同位素变体。此外,水中还有离子微粒如氢离子(以 H_3O^+ 存在)和氢氧根离子,以及它们的同位素变体,因此实际上水中总共有 33 种以上 HOH 的化学变体。但这些同位素变体仅少量存在于水中,大多数情况下可以忽略不计。

(2) 水分子的缔合作用:水分子中氢、氧原子呈 V 字形排序,O—H 键具有极性,导致分子内电荷是非对称分布的。纯水在蒸气状态下,分子的偶极矩为 1.84 D ($1\text{ D}=3.336 \times 10^{-30}\text{ C}\cdot\text{m}$),这种极性使水分子间产生吸引力,因而水分子能以相当大的强度缔合。然而,只根据水分子有大的偶极矩还不能充分解释水分子间为什么存在着异常大的吸引力,因为偶极矩并不能反映电荷暴露的程度和分子的几何形状。事实上,更重要的原因是水分子具有在三维空间内形成氢键的能力。

由于水分子中氧原子的电负性远大于氢原子,O—H 键的共用电子对严重地偏向于氧原子,使氢原子几乎成为带有一个正电荷的裸露质子,极易与另一水分子中氧原子外层上的孤对电子形成氢键,水分子间便通过这种氢键产生较强的缔合作用。水分子在氢键缔合时,一方面以分子中近乎裸露的氢原子与相邻水分子中的氧原子的孤对电子形成氢键,另一方面又以分子中氧原子的孤对电子与另一个相邻水分子中近乎裸露

的氢原子形成氢键。上述两类氢键,对处于中心的水分子而言是不同的,前一类氢键,中心的水分子为氢供体,在形成氢键时提供氢原子;在后一类氢键中,中心的水分子是氢受体,在形成氢键时接受氢原子。从理论上说,每一个水分子(在界面上的除外)都可以作为中心水分子,沿分子内氧原子外层的 4 个 sp^3 杂化轨道的方向与相邻的 4 个水分子同时形成 4 个氢键,得到如图 2-3 中表示的四面体结构。

由于每个水分子具有相等数目的氢供体和氢受体,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他小分子要大得多(如 NH_3 和 HF)。氨分子由 3 个氢供体和 1 个氢受体形成四面体排列,氟化氢的四面体排列只有 1 个氢供体和 3 个氢

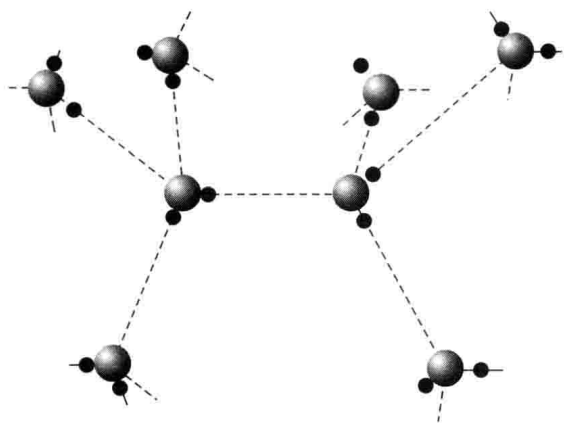


图 2-3 四面体构型中水分子的氢键
(大、小球分别代表氧原子和氢原子,虚线代表氢键)

受体。由于它们没有相同数目的氢供体和氢受体,因此只能在二维空间形成氢键网络结构,并且每个分子都比水分子形成更少的氢键。

根据水分子参与三维空间多重氢键形成的能力,可以充分地解释存在于分子间的强吸引力。同时,水分子具有形成三维氢键的能力,也可以从理论上解释水的许多异常性质。如水的高热容、高熔点、高表面张力、高相变热以及高介电常数等,这些都是因为破坏水分子间的氢键需要供给足够的能量。

此外,水分子间氢键的键合程度还取决于温度。在 0°C 时,冰中水分子的配位数为 4,最邻近水分子间的距离为 0.276 nm ;随着温度上升,水分子的配位数增多,结果使水的密度增加。例如,水在 1.5°C 和 8.3°C 时的配位数分别为 4.4 和 4.9。同时,由于温度升高,布朗运动加剧,导致四面体构型中水分子的氢键膨胀,结果使水的密度降低。例如,邻近的水分子之间的距离从 0°C 时的 0.276 nm 增至 1.5°C 时的 0.290 nm 和 8.3°C 时的 0.305 nm 。在 $0\sim 4^{\circ}\text{C}$ 时,配位数的影响占主导,水的密度增大;随着温度继续上升,布朗运动占主导,水的密度降低。两种因素的最终结果,使水的密度在 3.98°C 时最大。

(3) 水的结构:纯水是具有一定结构的液体,虽然它没有刚性,但它比气态水分子的排列要有规则得多。在液态水中,水分子并不是以单个分子形式存在,而是由若干个分子以氢键缔合形成水分子簇 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 的形式存在。因此,水分子的取向和运动都将受到周围其他水分子的明显影响。阐明纯水的结构是一个非常复杂的问题,目前已有许多关于水的理论结构模型,其中被大多数学者接受的主要有三种:混合结构、填隙结构和连续结构(或均匀结构)模型。

1) 混合结构模型 强调水分子间氢键的概念,认为水分子间以氢键形式瞬时地聚集成庞大的水分子簇,并与其他更密集的水分子处于动态平衡,水分子簇的瞬间寿命约为 10^{-11} s 。

2) 填隙结构模型 指水保留了一种似冰或是笼形的结构,单个水分子填充在整个笼形结构的间隙空间中。

3) 连续结构模型 水分子间的氢键均匀地分布在整个水体系中,当冰融化时,许多氢键发生变形(更确切地说是断裂),由此形成一个由水分子构成的具有动态性质的连续网状结构。

以上三种模型主要的结构特征是液态水分子以短暂的氢键缔合形成扭曲的四面体结构。所有的模型都认为各个水分子间的氢键频繁地交换,即一个氢键一旦断裂随即迅速转变成一个新的氢键。而在温度不变的条件下,从宏观来看,整个体系的氢键缔合程度和网络结构是保持不变的;从微观角度讲,各个氢键是处在一个不停的运动状态,而且氢键的破坏和形成之间建立了一个动态平衡。

水的低黏度与上述提出的结构有关。由于液态水中水分子之间形成的氢键网络具有高度动态性,当水分子在纳秒甚至皮秒这样短暂的时间间隔内改变它们与邻近分子之间的氢键键合关系时,会增大分子的淌度(或流动性),因而降低液态水的黏度。

此外,水中的氢键可被溶于其中的盐及含亲水/疏水基团的分子破坏。在盐溶液里水分子中氧上未配对电子占据了阳离子的游离空轨道,形成较稳定的“水合物”,与此同时,另外一些水分子通过“H-桥”的配位作用,在阳离子周围形成了水化层,从而破坏了纯水的结构。另外,极性基团也可通过偶极-偶极相互作用或者“H-桥”形成水化层,从而破坏纯水的结构。

(4) 冰的结构:冰是由水分子有序排列形成的结晶,是水分子之间靠氢键连接在一起形成的低密度刚性结构。冰的结构可通过 X-衍射、中子衍射、电子衍射、红外和拉曼光谱等分析研究得以解释。图 2-4 表示了普通冰的晶胞示意图,其中最邻近水分子的 O—O 核间距为 0.276 nm ,O—O—O 键角约为 109° ,非常接近于理想四面体的键角 $109^{\circ}28'$,水分子配位数为 4,与最邻近的四个水分子缔合成四面体结构。

当我们从顶部沿着 c 轴观察几个晶胞结合在一起的晶胞群时,可以清楚地观察到冰的正六方形对称结构,如图 2-5(a)所示。从图中可见,水分子 W 与水分子 1、2、3 和位于平面下的另一水分子(正好位于 W 的下面)形成四面体结构。如果在三维空间观察冰晶结构时即可得到如图 2-5(b)所示的图形,即冰结构中存在两个平面(由空心

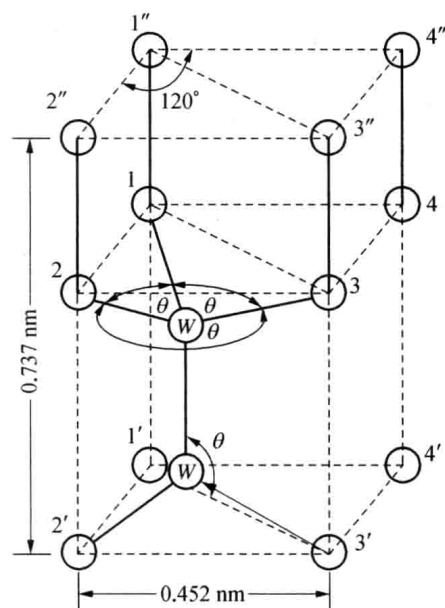


图 2-4 0°C 时普通冰的晶胞
(圆圈表示水分子中的氧原子)

圆和实心圆分别表示),这两个平面平行而且很紧密地结合在一起。冰在压力作用下“滑动”或“流动”时,这些平面作为一个单元整体运动,像冰河中的冰在压力下所产生的“流动”一样。此类平面构成冰的“基础平面”,堆积起来便得到冰的全立体结构。图 2-6 表示 3 个基础平面结合在一起形成的结构,沿着平行 c 轴的方向观察,可以看出它的外形与图 2-5(a)所表示的完全相同,这表明基础平面有规则地排列成一行。沿着这个方向观察冰是单折射的,而所有其他方向都是双折射的,因此称 c 轴为冰的光轴。

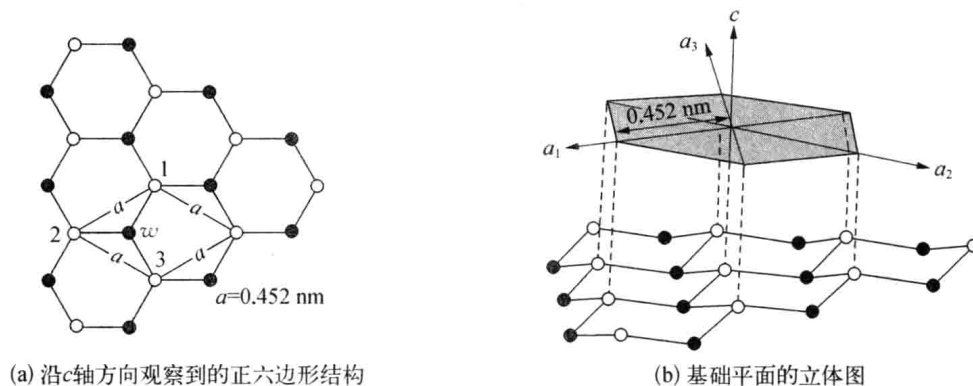


图 2-5 冰的基础平面(由高度略有不同的两个平面组成)

(图中仅标出氧原子,空心圆与实心圆分别代表基本平面上层和下层中的氧原子)

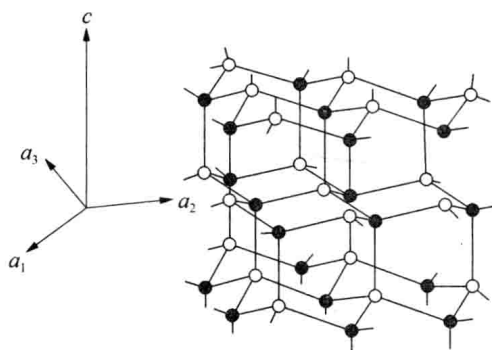


图 2-6 冰的扩展结构

(图中仅标出氧原子,空心圆与实心圆分别代表基础平面上层和下层中的氧原子)

冰有 11 种结晶类型,普通冰的结晶属于六方晶系的双六方双锥体。另外,还有 9 种同质多晶和 1 种非结晶或玻璃态的无定形结构。在常压和温度 0°C 时,这 11 种结构中只有六方形冰结晶才是稳定的形式。而实际上,冰并不完全是由精确排列的水分子组成的静态或均一体系,冰晶中的水分子以及由它形成的氢键都处于不断运动状态中。只有在温度接近 -180°C 或更低时,所有氢键才相对稳固下来。而后随着温度的上升,由于热运动体系混乱程度大,原来稳定的氢键平均数将会逐渐减少,部分氢键断裂,冰晶体变得不完整。

此外,冰晶的晶形、数量、大小、结构、位置和取向,还受水中溶质的种类、数量、冻结速度的影响。当有溶质存在时,冰的结构就发生变化,主要有 4 种类型:六方形、不规则树状、粗糙球状和

易消失的球晶。同时还存在各种各样中间形式的结晶。六方形是大多数冷冻食品中重要的冰结晶形式,它是一种高度有序的普通结构。只有当冻结速度较慢,并且水中溶质(如蔗糖、甘油、蛋白质等)的性质与浓度对水分子的流动干扰不大时,才有可能形成六方形冰结晶。而随着冻结速度的加快或亲水胶体(如明胶、琼脂等)浓度的增加,立方型和玻璃态的冰则占主导优势。显然,像明胶、琼脂这类大而复杂的亲水性分子,不仅能限制水分子的运动,而且阻碍水形成高度有序的六方形结晶。同时,冻结温度越低,冻结速度越快,越能限制水分子的活动范围使其不易形成大的冰晶,甚至完全成为玻璃态结构。

2. 水和冰的物理特性 随着温度的降低,液态水会转变为固态的冰。但同时这一形态的转变伴随着水的很多物理性质的改变,诸如介电常数、密度、热熔和热传导性能。水和冰的物理常数如表 2-2 所示。其中对食品加工处理影响较大的参数为密度和热传导性能。

0°C 时,纯水的密度($0.999\ 84\ \text{kg/L}$)明显高于冰($0.916\ 80\ \text{kg/L}$),这就意味着纯水在冻结过程中会有明显的膨胀效应,冰的体积大约比水的体积大 9%。冷冻过程中水的体积的变化会对食品的结构和质地产生破坏性的影响,并在解冻时表现出来。常见的表现形式是解冻时汁液流失和原有质地丧失,如冷冻猪肉和冷冻蔬菜在解冻时出现的现象。此外, 0°C 时冰的导热系数 [$2.240\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$] 约是同温度水的 [$0.561\ 0\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$] 4 倍;冰的热扩散系数 ($11.7\times 10^{-7}\ \text{m}^2/\text{s}$) 约为同温度水的 ($1.3\times 10^{-7}\ \text{m}^2/\text{s}$) 9 倍,这些参数的差异表明冰的传热效率明显高于水。也就是说,在同样环境温度下,冰的温度变化速率比水高得多。这也就是为什么在温差相等的情况下,生物组织的冻结速率比解冻速率更快的原因。由于水与冰在这些物理特性上的巨大差异及其对食