



高等学校重点规划教材

食品化学与分析

SHIPIN HUAXUE YU FENXI

主编◎许英一



HEUP 哈尔滨工程大学出版社



高等学校重点规划教材

食品化学与分析

主 编◎许英一

副主编◎王 路 王 燕

HEUP 哈尔滨工程大学出版社

内容简介

本书介绍了食品的化学组成、结构、性质及分析检测,讨论了食品成分在食品加工和贮藏过程中的化学变化及这些变化对食品品质和安全性的影响,阐述了控制措施。本书内容包括水、碳水化合物、蛋白质、脂质、酶、维生素与矿物质、色素和着色剂、食品风味及食品中的有害成分。

本书可作为高等院校食品相关专业学生的食品化学与分析理论和实验教材,也可供食品质量监督、食品卫生检验和食品企业等有关单位科技人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

食品化学与分析/许英一主编. —哈尔滨:哈尔滨
工程大学出版社,2014.7

ISBN 978-7-5661-0866-1

I. ①食… II. ①许… III. ①食品化学 ②食品分析
IV. ①TS201.2 ②TS207.6

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第180881号



出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街124号
邮政编码 150001
发行电话 0451-82519328
传 真 0451-82519699
经 销 新华书店
印 刷 黑龙江省地质测绘印制中心印刷厂
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 14
字 数 349千字
版 次 2014年7月第1版
印 次 2014年7月第1次印刷
定 价 30.00元

<http://www.hrbeupress.com>

E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前 言

食品化学与分析是一门研究食品中的化学变化与食品质量相关性,并对食品组分进行检测的学科。从食品的本质上看,食品是物质的,更是化学的。在这一点上,可以充分体现从化学的角度研究食品的必要性,这也是食品化学成为食品科学重要组成部分和支柱学科的必然性。

本书收集了国内外最新的食品化学研究成果,采取了全新的编排方案,全面介绍了食品化学的基础概论、原理及应用技术。考虑到目前我国食品质量与安全面临诸多挑战,本书在内容的处理方面,在阐明食品成分的化学原理的基础上,着重讨论了其结构对食品加工和贮藏过程中各种变化的影响,对如何提高食品的品质和营养、保证食品的安全等做了详细的叙述,加强了仪器分析的比重,尽量多地介绍一些先进食品设备在食品检测方面的应用。

本书的编写力求系统性和科学性的统一,并紧密联系实际应用和食品化学最新的研究成果与前沿技术,与其他同类教材相比,相应增加了食品中有害成分化学内容,使内容更加充实和完整;编写内容更加强了基础性、原理性的知识,删减了一些陈旧、简单和资料性的内容,如常用的各种食品添加剂的性质、作用和使用量等,注意了章节前后的衔接,这样更加合理和有利于教学;在编写上力求精练、科学和高水平,使理论知识体系更加完善、工艺技术水平更加先进,充分体现了教材内容的新颖性和实用性。本书既有共性知识又有个性知识,既有面又有点。本书体系完整、知识新颖、理论先进,使内容得到了全面的更新和升级。

本书共 10 章,介绍了食品的化学组成、结构、性质及分析检测,讨论了食品成分在食品加工和贮藏过程中的化学变化及这些变化对食品品质和安全性的影响,阐述了控制措施。本书内容包括水、碳水化合物、蛋白质、脂质、酶、维生素与矿物质、色素和着色剂、食品风味及食品中的有害成分。本书对近年来食品化学中的热点问题做了介绍,以反映最新的研究成果。

本书可作为高等院校食品相关专业学生的食品化学与分析理论和实验教材,也可供食品质量监督、食品卫生检验和食品企业等有关单位科技人员参考。

本书第 1,5,8,9,10 章由许英一编写,第 2,3,7 章由王路编写,第 4,6 章由王燕编写。全书由许英一审核、修改、定稿。

限于编者的水平,书中的不妥及错误之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2014 年 3 月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 食品化学发展历史	1
1.2 食品化学与分析的研究内容	2
1.3 食品化学与分析的研究方法	3
第2章 水	5
2.1 水的概述	5
2.2 水的物理性质与分子结构	5
2.3 水对食品贮藏的影响	7
2.4 食品中水分的几种常见测定方法	10
第3章 碳水化合物	16
3.1 概述	16
3.2 单糖	16
3.3 低聚糖	21
3.4 多糖	23
3.5 糖类的测定	30
第4章 蛋白质	38
4.1 氨基酸	38
4.2 蛋白质的结构与性质	43
4.3 蛋白质的功能性质	54
第5章 脂质	63
5.1 概述	63
5.2 油脂的物理性质	67
5.3 油脂的化学性质	73
5.4 油脂的质量评价	81
5.5 油脂加工化学	84
5.6 复合脂质和衍生脂质	85
5.7 食品中脂肪含量的测定	90
5.8 食用油脂几项理化特性的测定	96
第6章 酶	101
6.1 概述	101

6.2	酶的结构与性质	104
6.3	酶的催化机制和酶促反应动力学	106
6.4	酶的活性调节	111
6.5	酶的分离纯化	113
6.6	固定化酶	120
6.7	固定化酶在食品工业中的应用	129
第7章	维生素与矿物质	132
7.1	概述	132
7.2	脂溶性维生素	133
7.3	水溶性维生素	135
7.4	食品中几种常见维生素的测定	137
7.5	食品加工中的维生素	145
7.6	矿物质	146
第8章	食品色素和着色剂	155
8.1	概述	155
8.2	食品原料组织中的色素	156
8.3	食品中添加的着色剂	162
8.4	食用合成色素的检测	164
第9章	食品风味	167
9.1	食品中的呈味物质	167
9.2	食品中的气味成分	178
9.3	食品风味分析	184
9.4	风味化学及工艺学的发展前景	188
第10章	食品中的有害成分	189
10.1	概述	189
10.2	内源性有害成分	190
10.3	外源性有害成分	200
10.4	加工及贮藏中产生的有害成分	206
10.5	有害成分的检测	209
参考文献	218

第 1 章 绪 论

1.1 食品化学发展历史

民以食为天,人类为了维持正常的生命活动必须从外界摄入含有营养素的物料——食物。绝大多数食物是经过加工以后才食用的,经过加工以后的食物称为食品。但食物与食品的概念很多情况下是相通的,人们常泛指一切食物为食品。我国的食品卫生法对食品做了如下的定义:食品是指各种供人食用或饮用的成品和原料以及按照传统既是食品又是药品的物品,但不包括以治疗为目的的物品。

作为食品,首先必须是安全卫生的;同时,人类摄入食品,最基本的作用是维持生命、供给生命活动所需要的营养素和能量,因此食品必须含有一定的营养成分;食品最终是为人类所消费的,食品的色、香、味、形及质感直接作用于人的感觉器官并能被人所接受,这也是食品必须具备的基本条件之一。

食品是人类赖以生存和发展的物质基础。从远古到现代,食品的作用已经从最初单一的果腹发展成营养保健、美食享受以及交流载体等多个方面。工程学的渗入,使食品加工逐渐形成了自身的单元操作,从而开始确立有别于传统作坊式的食品加工体系——食品工业。

食品化学是 20 世纪初随着化学、生物化学的发展和食品工业的兴起而形成的一门独立学科。它与人类的生活和食物生产实践紧密相关。我国劳动人民早在 4 千年前就已掌握酿酒技术,并在肉的腌制保鲜、动物肝脏治疗、夜盲症治疗等方面积累了许多宝贵经验。食品化学作为一门学科出现可追溯到 18~19 世纪,当时,一些化学家开始对食品的化学本质进行研究,如研究食品的组成,已认识到糖类、蛋白质和脂肪是人体必需的三大营养素,为食品化学的发展奠定了基础。这期间,著名的瑞典化学家舍勒(Karl Wilhelm Scheele, 1742—1786)从食物原料中分离出多种有机酸,他所首创的乳酸、草酸等有机酸分离方法至今仍在应用,他对动植物中新发现的一些成分做了定量分析,被认为是食品化学定量研究的先驱。法国化学家拉瓦锡(Antoine Laurent Lavoisier, 1743—1794),推翻“燃素说”的同时证明动物的呼吸属于空气中氧参与的氧化作用,确定了燃烧有机分析的原理,首先提出用化学方程式表达发酵过程,发表了第一篇有关水果中有机酸的研究论文。此外,法国化学家尼科拉斯(Nicolas)进一步将干灰化方法用于植物中矿物质含量的测定,用燃烧分析法定量测定了乙醇的元素组成。法国化学家盖-吕萨克(Gay-Lussac)和赛纳德(Thenarde)提出了植物原料中碳、氢、氧、氮 4 种元素的定量分析方法。

在 18 世纪,食品掺假事件在欧洲时有发生,这对食品检验和食品安全性提出了迫切要求,也促进了这方面的发展。直到 1920 年,世界各国相继颁布了有关禁止食品掺假的法规,建立了相应的检验机构和检验方法。20 世纪 50 年代,食品工业的快速发展,对食品感官质量、品质、贮藏性能等方面要求的提高,促使食品添加剂在食品工业中得以普遍应用;随着农业生产中农药的广泛使用,给食物带来不同程度的污染,食品安全性问题也成了食品化学和

其他相关学科关注的内容。

现代分析技术(色谱、质谱、色质联机等)的出现,分子生物学研究的快速发展,为现代食品化学的研究和发展创造了新的条件,这些技术有助于人们研究食品在贮藏加工过程中各种化学或生物学的反应历程和反应机理,寻找新的加工、贮藏技术和方法。另外,基础化学、生物化学、仪器分析等相关科学的快速发展也为食品化学的发展提供了条件和保证。食品化学已成为食品科学的一个重要方面。

1.2 食品化学与分析的研究内容

食品化学从化学角度和分子水平上研究食品的化学组成、结构、性质、营养与安全性以及它们在生产、加工、贮运过程中的变化和由此对食品品质与安全性的影响。它为改善食品品质、开发食品资源、膳食结构调整、加工工艺改进、包装改进、食品品质控制和原料的综合利用提供理论基础。

食品所含的各种化学物质(也被称为成分),具有不同的功能作用。食品的一些基本成分包括人体营养所需要的糖类、蛋白质、脂类、维生素、矿物质、膳食纤维和水等,即营养素,它们提供了人体正常代谢所必需的物质和能量;一些成分则是肌体非必需但是为食品的品质所必需,如色素、风味物质等;还有一些成分可能是对肌体有害的,如植物毒素、贝类毒素、真菌毒素等。早期的经典化学虽然为食品化学的起源和发展奠定了基础,但还不能解决复杂的多组分食品体系的问题。自20世纪60年代以来,随着现代实验技术的发展,如分离提纯技术、色谱技术、光谱分析技术以及质谱分析技术等先进实验手段的不断发展,实现了对食品中微量、超微量成分的分离、提纯、鉴定及结构分析的研究,大大地推动了现代食品化学的发展,使得人类对食品成分在贮藏、运输、加工过程中发生的各种化学、生物化学变化有了更深入的了解。

食品从原料生产、加工、贮藏、运输到最后的销售,每一过程会涉及一系列的化学或生物化学变化,如 Maillard 反应、酶促反应、氧化反应、水解反应、蛋白质变性、糖酵解等。例如,在许多化学变化中,氧化是造成食品变质的主要原因之一,它会使富含脂肪的食品酸败、富含蛋白质的食品变色、产生异味或其他损害。食品本身和人体内存在着多种具有抗氧化作用的天然化合物和酶,如维生素 E、 β -胡萝卜素、抗坏血酸及体内的许多抗氧化物酶等,它们均可抑制氧化反应的发生,阻止过氧化物、各种游离基等活泼物质对机体的损害。因此食品化学研究各种活泼物质的反应机理,以更好地控制它们。近来,对光敏氧化、直接光化学反应和自动氧化的主要反应历程与中间活性产物的分离、鉴定的研究已取得显著进展,这对于应用新的食品加工贮藏技术提供理论基础。

在食品加工和贮藏中,热是一种重要的影响因素,热可使食品产生非常需宜的风味,同时又能加快自动氧化的自由基反应。例如,在70℃自动氧化只需几小时,就能达到室温条件下几个月的氧化程度。食品在200℃~300℃油炸时,食品成分发生热解并伴随产生自由基。由此可见,自动氧化是导致食品中产生自由基的主要原因,也是食品加工贮藏过程中应重视的主要问题。

褐变反应是食品加工贮藏中发生的另一种重要反应,特别是美拉德(Maillard)褐变反应,由于它起始阶段反应物是醛(通常是还原糖)和胺(一般是氨基酸和蛋白质),所以褐变

反应会降低食品的营养价值,但反应中生成的风味化合物及所形成的色泽,通常又是一些食品(如烤面包)在提高感官质量所需要的。可见,由于食品各成分之间的相互作用不仅涉及营养价值、功能性质等问题,还涉及食品的安全性问题,因而食品成分在加工、贮藏中的变化成为食品化学的重要研究内容。

阐明食品各成分之间的化学反应历程、中间产物和终产物的化学结构、组成,及其对食品的营养价值、感官品质和安全性的影响,控制食品中各种生物成分的组成、性质、结构和功能,研究食品的贮藏加工新技术、新工艺,开发新产品和新资源等已成为现代食品化学的重要内容。对开发的新产品的营养组分检测、品质分析与感官检验、安全性检测,进而评定食品品质正是现代食品分析的主要内容。

1.3 食品化学与分析的研究方法

食品是多种组分构成的体系,在贮藏和加工过程中,将发生许多复杂的变化,它将给食品化学的研究带来一定的困难。因此,食品化学的常用研究方法是从模拟体系或简单体系入手,即从简化的研究体系中得出实验结果并应用于真实的食品体系,以确定食品组分间的相互作用和可能对食品营养、感官品质 and 安全性造成的影响。

食品化学研究的内容包括四个方面:①测定与安全、高质量食品的重要特征相关的性质;②测定对食品质量或卫生具有重要影响的化学和生物化学反应;③确定上述变化中影响食品品质和安全性的主要因素;④将这方面的知识应用于食品调配、加工和贮藏中的各种情况。

1.3.1 质量和安全属性

安全性是任何食品需要满足的第一要求,食品在被消费时必须不含任何有害的化学物质和微生物污染物。如在罐头工业中,低酸性食品的“商业无菌”是指无肉毒芽孢杆菌孢子,可以将这个表述进一步转变为对于经特定包装的一种特定产品所确定的热加工条件。在确定了热加工条件后,人们可以选择时间-温度条件以优化质量属性的保留。

食品在贮藏加工过程中各组分间相互作用对食品品质和安全性的不良影响如下:

(1) 质构变化 食品组分的溶解性和持水力降低,食品变硬或变软。

(2) 风味变化 脂肪水解或氧化产生酸败,产生烧煮或焦糖风味及其他不良风味。

(3) 色泽变化 变暗、褪色或出现其他色变。

(4) 营养价值变化 蛋白质、脂类等的降解,维生素、矿物质和其他重要生物活性成分的损失。

(5) 安全性的影响 产生有毒、有害的物质。

1.3.2 化学和生物化学反应

食品在贮藏加工过程中发生的许多化学和生物化学反应都会影响食品的品质和安全性。这些反应包括非酶褐变、酶促褐变、脂类水解、氧化、异构化、环化和聚合、低聚糖和多糖的水解、多糖的合成和酵解、蛋白质变性、交联和水解以及维生素和色素的氧化与降解等。反应的类型一般取决于食品的种类、贮藏和加工条件,各反应之间相互影响和竞争,使食品

化学研究变得十分复杂。因此,简化食品体系或采用模拟体系进行研究,是食品化学研究方法上的一个显著特点。

1.3.3 反应对食品品质和安全的影响

一些反应引起食品品质变坏,出现食品安全性问题,如油脂的水解反应,需要在食品的加工贮藏过程中重点解决;一些反应则有利于食品品质的提高,如非酶褐变中色泽形成和风味化合物的产生,因此可根据实际情况加以控制,以提高食品的品质。食品成分之间的反应对食品的影响见表 1-1。

表 1-1 食品成分之间的反应对食品的影响

反应	实例	对食品的主要影响
非酶褐变	焙烤食品表皮成色,贮藏时色泽变深等	产生需宜的色、香、味,营养损失,产生不需宜的色、香、味和有害物质等
氧化	维生素类的氧化,脂肪的氧化,酶类的氧化等	变色,产生需宜的风味,营养损失,产生异味和有害成分等
水解	脂类、蛋白质、碳水化合物等水解	增加固形物含量,质地改变,产生需宜的色、香、味,增加营养,产生不需宜的色、香、味和有害物质等
异构化	顺-反异构化、非共轭脂-共轭脂	变色,某些功能改变
聚合	油炸中油起泡沫	变色,营养损失,产生异味和有害物质等
蛋白质变性	卵清凝固、酶失活	增加营养,某些有害成分的毒性消失等

1.3.4 反应的动力学

食品在贮藏加工过程中的各种化学和生物化学变化与温度、时间、pH 值、食品组成、水活度、反应速率都有关系。在中等范围内,反应符合 Arrhenius 方程

$$k = A \cdot e^{-\Delta E/RT}$$

式中 k ——速率常数;
 T ——绝对温度;
 A ——作用物分子间的碰撞频率;
 ΔE ——反应活化能;
 R ——气体常数。

可见温度是影响食品贮藏加工中化学变化的主要变量。随着温度的升高,一般情况反应速度增加。但高温可使酶失去活性,所以酶促反应的速度与温度之间的关系并非完全如此。此外,在实际应用中应用 Arrhenius 方程可能会出现一些偏差,产生偏差的原因是反应途径改变、存在竞争反应、体系状态的改变等。但从动力学方面来研究食品中发生的这些变化,能决定食品的具体贮藏时间,具有重要的应用价值。

第2章 水

2.1 水的概述

水是许多食品的主要组成部分。水可以作为许多化学反应的媒介,同时也是水解反应的一个试剂。食品的脱水处理会延缓许多反应的发生,阻止微生物的生长,从而延长食品的保鲜期。水分子可以同蛋白质分子、糖类、盐类协同作用,显著影响食品的结构。表2-1给出了一些常见食品中水分的含量。

表2-1 部分食品中的水分含量

食品	水分含量 $w/\%$	食品	水分含量 $w/\%$
肉类	65 ~ 75	谷物	12 ~ 14
奶制品	87	咖啡豆	5
蔬菜水果	70 ~ 90	乳粉	4
面包	35	食用油	0
蜂蜜	20		

2.2 水的物理性质与分子结构

2.2.1 水的物理性质

水在自然界中通常以三种形式存在:液态、固态和气态。在标准大气压下,水的沸点是 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,凝固点是 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。然而在无干扰的纯水体系中,水分可以在 $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下仍然保持液态。水的沸点受外界大气压力影响很大。水还有第四种状态的存在形式,即超临界流体状态,但这种状态并不常见。在超临界状态下,液、气两相互相混溶成一相,因此超临界水有许多不同于气态和液态水的特点。

水在不同状态间转化时也带来了能量的持续转移。液态水的热容仅次于液氨,可以达到 4.18 J/g ,比金属铁的热容高10倍;在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,水的溶解热也仅次于氨,可达 335 J/g ;同时水的蒸发热也很高。水的这些热力学特点表明水分子间具有很强的相互作用力,这种作用力可以减少水自身温度受外界气温变化的影响。在冰箱发明以前,冰被广泛用于食品保鲜。水的密度受温度影响,约为 1 g/cm^3 。室温下当温度降低时,液态水的密度会逐步增加,直到温度为 $3.98\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,水具有最大的密度值。随着温度继续降低,水的密度又会逐步减小。

水的介电常数很高($80.18, 20\text{ }^{\circ}\text{C}$),这使得水对离子型化合物有很好的溶解性。同时,

由于水的分子间作用力很强,液态水具有除了金属汞以外最大的表面张力(72.8 mN/m, 20 ℃)。水分子是极性分子,因此跟其他的极性分子也有很强的相互作用力。

2.2.2 水分子的结构

水分子中氧原子的6个核外电子先形成4个 sp^3 杂化轨道。其中两个杂化轨道与氢原子结合,形成O—H共价键,H—O—H键的键角为 105° 。同时另外两个杂化轨道上均有未成键的孤对电子。O—H共价键由于受氧原子强负电性的影响,具有40%的离子键特征。

每个水分子都通过氧原子上的孤对电子与周围的四个水分子通过氢键结合在一起,形成正四面体。氧原子上的两对孤对电子可以结合氢,而H—O键轨道可以提供H,这种氢键的键能大约为 $25\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。如图2-1所示,两对接受H的孤对电子与两对提供H的键通过氢键形成了稳定的三维结构。这种水分子之间通过氢键结合而成的三维结构可以增强水分子的稳定性,同时也是水分子与其他小分子化合物物理性质不同的主要原因。如HF, NH_3 分子同水分子相似,都有孤对电子,但它们的分子之间只能形成二维的结构,因此在物理性质上与水分子有较大的差异。

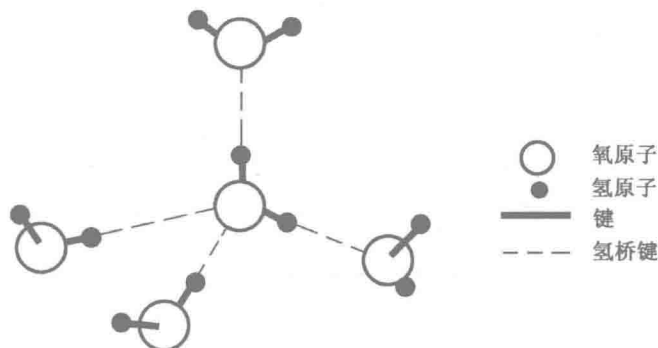


图2-1 水分子间的配位

水分子中H—O键的极性可以通过氢键在其他键中传递。因此在混合物中,水分子的增多会导致混合物的偶极矩升高。这是因为水分子的增加会使分子间结合力增大从而比单一分子的偶极矩高。质子通过氢键,可以从一个水分子传递到它临近的水分子上。无论质子是水分子还是酸提供的,它都可以与水分子轨道中的孤对电子结合,如图2-2所示。

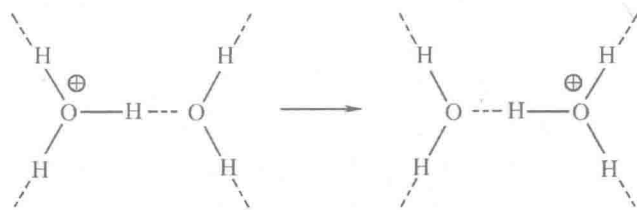


图2-2 质子在水分子间的传递

通过这种结合方式, H_3O^+ 的键能大大增强(约为 $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。同样, OH^- 也可以通过氢键传递。质子的传递速度要比其他离子快 4~5 倍, 大于 10^{12} s^{-1} ; 而在冰分子中, 质子的传递速度是水中的 100 倍左右。

2.2.3 液态水与冰

由于水分子之间可以通过氢键结合, 液态水与冰在结构上的不同主要表现在分子间距、配位数以及稳定性上。稳定的冰在 0°C , 1 atm 下可以形成。冰的结构是已知的 9 个在一定温度和压力范围内可以稳定存在的多面晶体之一。冰结构的配位数是 4, O—H 键与最近的氧原子间距离是 0.276 nm (0°C); 氢原子同与之形成共价键的氧原子之间距离是 0.101 nm , 同与之形成氢键的氧原子间的距离是 1.175 nm 。五个水分子结合成四面体结构松散地排列起来, 也通过氢键相连接。

当冰开始融化或被加热时, 配位数和邻近原子间距离都增大。配位数的增大会使密度变大, 而邻近原子间距离的增大会使密度减小。在 $0\sim 4^\circ\text{C}$ 下, 配位数增大的影响占主要地位, 因此在 0°C 时, 水的密度 ($0.9998 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 要比固态的冰 ($0.9168 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 大。

在液态水中, 水的结构并不是一成不变的。水分子间通过氢键形成多边形结构, 这种结构不断被打破, 再重新形成, 因此液态水的内部结构形成是个动态平衡的过程。这种结构的变化导致了水的黏度较低。液态水中这种氢键结合的结构会因为盐或其他可溶分子的加入而改变。在盐溶液中, 电子会占据阳离子的空轨道, 形成水合物, 其他水分子仍通过氢键结合环绕在阳离子周围从而改变水本来的结构。这层环绕的水分子层是由阴离子间通过离子偶极相互作用以及极性基团通过偶极相互作用或氢键形成的, 而这进一步打破了水本身的结构状态。

冰和液态水的这种三维结构使它们具有许多特性。打破这种结构需要额外的能量, 因此水的溶沸点、热焓和蒸发焓要比分子结构相似的甲醇和乙醚高很多。甲醇分子只能接受一个质子而乙醚分子只能形成一个氢键, 都不足以形成如水分子一般的结构, 见表 2-2。

表 2-2 水、甲醇、乙醚分子的一些物理常数

	$F_p/^\circ\text{C}$	$K_p/^\circ\text{C}$
水	0.0	100.0
甲醇	-98	64.7
乙醚	-138	-23

2.3 水对食品贮藏的影响

干燥和低温贮藏是保存含水量较多的食品的传统方法。现代食品工业正在努力地改进这种技术。食品要保证质量, 必须经过一段时间的干燥或冷冻。而且不同食品的干燥及冷冻条件也不尽相同。因此, 对水在食品贮藏中的影响研究是找到合适贮藏条件的前提条件。

2.3.1 水的活度

1952年, Scott 研究结果表明, 食品贮藏质量并不是受食品中水分含量高低的影响, 而是决定于水的活度, 水的活度公式为

$$a_w = P/P_0 = ERH/100$$

式中 P —— T °C 下水的相对蒸汽压;

P_0 —— T °C 下纯水的蒸汽压;

ERH —— T °C 下的平衡相对湿度。

食品的含水量与水活度的关系是由食品的等温吸附线决定的。在水分含量低的样品中(含水量 < 50%), 很小的等温吸附变化就会导致水的活度有很大改变。水活度值的降低会阻止微生物的生长, 降低酶催化的速度。相反, 在干燥的食品系统中, 脂类的自氧化过程会加速。其中, a_w 值在 0.6 ~ 0.9 之间的食品称为中度湿度食品, 这些食品被微生物污染的机会较小。降低水的活度从而提高食品保鲜期的方法之一就是向食品中加入具有高水合键的添加剂。不仅盐类, 丙三醇、山梨醇和蔗糖都可以成为保湿剂。然而, 由于这些添加剂同时也是甜味剂, 添加的剂量为了满足活度的需求, 可能会影响某些食品的口感。

2.3.2 活度的影响

对于低水分含量的食品来说, 活度值并不能用来衡量食品能够被贮藏的时间。这是因为活度值的概念仅适用于理想溶液, 比如处于热能平衡的稀溶液中。然而低水分含量的食品体系并不是一个理想系统。在贮藏过程中, 这类食品的热能并不是一个动态平衡的过程。一种基于相转移的理论更适合于预测食品的保鲜期。这种理论考虑到了水分子和水溶性物质在贮藏过程中发生的反应, 会对食品的某些物理性质产生影响。

2.3.3 含水食品的相转移

新鲜食品的物理特性取决于食品组成、温度以及贮藏时间。例如, 由于温度不同, 食品可以处在玻璃态、胶态或者高黏态。动态的相转移过程可以通过示差量热仪(DSC)来测定。DSC 温度图谱用 T_g 来表示食品从玻璃态转变为胶态的特征温度。当食品中的水合物质跟水结合后, 食品会转化为胶态。因此食品中水分含量的高低会影响 T_g 的值, 例如 gelatinized 淀粉。表 2-3 给出了一些糖类的 T_g 值以及它们之间熔点的差异(T_m)。

表 2-3 一些糖类的 T_g 值

化合物	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$
丙三醇	-93	18
木糖	9.5	153
核糖	-10	87
木糖醇	-18.5	94
葡萄糖	31	158
果糖	100	124
半乳糖	110	170

在水溶液冷却至 0 °C 以下的过程中,部分水分子形成晶体,使得溶质分子在未结冰的流动相中的浓度升高。在曲线中可以看到,出现了 T'_g 这个温度。在此温度下,高浓度的玻璃态溶液转变为胶态。图 2-3 是淀粉的 T_g 曲线, T'_g 出现在 -5 °C,在此温度下,液态水的质量占总水量的 27%。

在由三个葡萄糖分子组成的低聚糖溶液中,与潘糖和异麦芽三糖相比,鼠李糖的 T'_g 值最小。这种现象产生的原因可能是因为在水溶液中,对于分子量相同的糖类来说,与支链糖相比,直链低聚糖的长链影响很大。对于同源的低聚糖和多糖来说,在一定分子量范围内, T_g 和 T'_g 的值随着分子量的增加而升高(如图 2-4 所示)。

2.3.4 WLF 等式

在 T_g 和 T'_g 温度下,食品具有很高的黏度。随着温度的升高,黏度值会降低,这意味着食品品质会加速下降。在温度变化范围从 T_g 到 $T_g + 100$ °C 时,黏度的变化并不遵循 Arrhenius 公式,而是根据 WLF 等式来变化的。

$$\lg \frac{\eta}{PT} / \frac{\eta_g}{\rho_1 T_g} = - \frac{C_1 (T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}$$

根据 WLF 等式,在水分子结晶成冰的过程中,当温度稍微高于 T'_g 时,水分子的结晶速度呈指数增长。如果按照 Arrhenius 公式,在温度超过 T'_g 后,结晶速度应该是呈线性缓慢加速。

2.3.5 结论

综上,当食品贮藏时的温度处在相转移的 T_g 或者 T'_g 温度下时,食品的化学反应、酶反应以及物理性质几乎不发生改变。可以通过冷冻或加入多糖的方法来降低食品中水分的含量,使水固定化从而提高 T_g 或者 T'_g ,延长食品的贮藏时间。

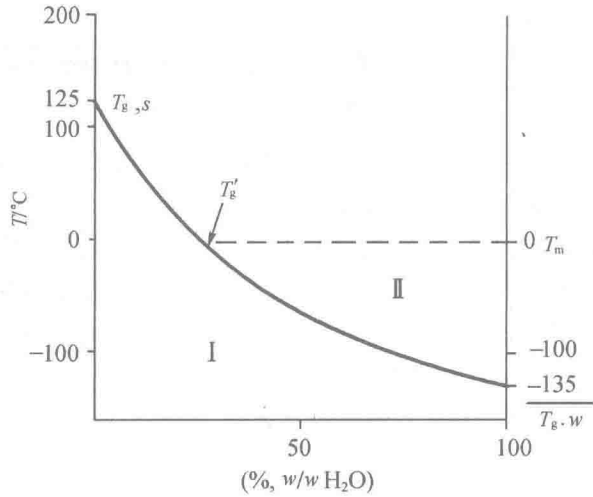


图 2-3 淀粉的 T_g 曲线

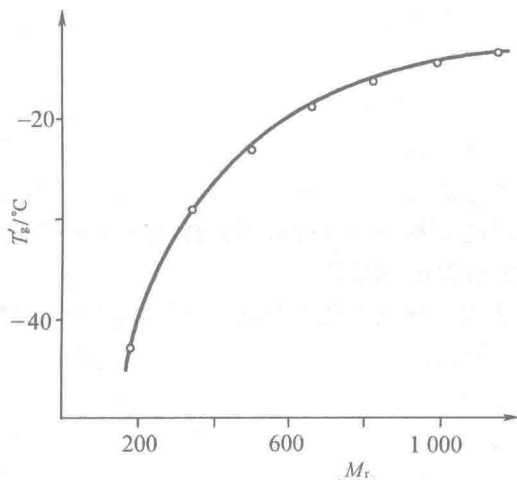


图 2-4 分子量对相转移温度的影响

2.4 食品中水分的几种常见测定方法

水分的测定方法很多,根据测定原理的不同,分为直接法和间接法两大类。利用水分的物理特性建立起来的直接法主要有重量法、容量法(Karl - Fischer 法)、蒸馏法、气相色谱法等经典方法。通过测定样品与其水分含量有相关性物理参数建立起来的电导法、红外光谱法、核磁共振等方法为间接法,这些测定方法大多测定快速,有专用仪器,适用于在线检测。但间接法对样品要求较高,测定误差较直接法要大,因此限制了其应用。

食品工业中原料、半成品种类繁多,样品性质差异很大,分析的目的与要求各异,而且各方法适用的样品种类也不尽相同,故在实际工作中应合理选用水分的测定方法。

2.4.1 重量法(干燥法)

1. 原理

常压下,以空气作为加热介质,经过一段时间 95 °C ~ 105 °C 恒温干燥,样品中水分受热后产生的蒸汽压高于空气在电热恒温干燥箱中的分压,水分便从样品中挥发出来,在此条件下失去的主要是样品中的游离水,通过称量干燥前后样品的质量,得到样品中失去物的总量,测得其中水分的含量。谷物原料,如玉米、豆粕、小麦、大米、大麦和高粱等的水分测定常采用常压干燥法。

本方法适用于在 95 °C ~ 105 °C 温度范围内不含或含有极微量其他挥发性成分的样品。在此温度下易分解或含较多的挥发性物质的样品,则可采用简易低温干燥法。

2. 样品的预处理

为保证样品中的水分能迅速挥发逸出,一般样品都要进行制备,经过粉碎、混匀、分取等过程,使样品达到相应的要求。不同的样品制备的方法和要求不同,制备过程中应防止水分及其他组分的变化。

固体样品:磨碎, 20 ~ 40 目过筛,混匀。在磨碎过程中要防止样品中水分含量变化。

液体样品:先在水浴上浓缩,然后用烘箱干燥。

黏稠状样品:为防止烘干时样品内部水分来不及转移至表面,表面便形成一层干燥的薄膜阻止内部水分挥发,一般加入石英砂、海砂、玻璃碎末等干燥助剂,加入量为样品量的 1 ~ 2 倍。干燥助剂使用前要先在 6 mol/L 的 HCl 中煮沸 0.5 h,用水洗至中性;再用 6 mol/L 的 NaOH 溶液煮沸 0.5 h,用水洗至中性,经 105 °C 干燥备用。

3. 仪器

电热恒温干燥箱、电子天平、干燥器、称量瓶。

4. 测定步骤

(1)称量瓶处理 取洁净玻璃称量瓶,置于 95 °C ~ 105 °C 烘箱中,瓶盖斜支于瓶边,加热 0.5 ~ 1 h,取出盖好;迅速置干燥器内冷却 30 min 到室温,称重,再置烘箱内干燥,冷却称重,重复干燥至恒重,记为 W_0 。

(2)样品干燥 取一定量样品加入已知质量的称量瓶内,准确称重,记为 W_1 。样品厚度不宜超过 5 mm,置 95 °C ~ 105 °C 烘箱内,瓶盖斜支于瓶边,干燥 2 ~ 4 h 后,盖好取出,放入干燥器内冷却 30 min 后称量。然后再放入 95 °C ~ 105 °C 烘箱内干燥 1 h 左右,取出放入

干燥器内 30 min 后再称量。如此反复操作,至前后两次质量差不超过 2 mg,以最小称量为准,即为恒量 W_2 。

当原料中水分大于 16% 时,在原料粉碎过程中水分会有较大损失,因此,需要在低温下 (60 °C ~ 80 °C) 干燥 2 ~ 4 h,将水分含量降低至 12% ~ 14%,测前水分,然后将原料粉碎,按上述步骤操作,测定其后水分。

5. 结果计算

$$W = (W_1 - W_2) / (W_1 - W_0)$$

式中 W_0 ——称量瓶恒量质量, g;

W_1 ——称量瓶 + 样品质量, g;

W_2 ——称量瓶 + 样品干燥后恒量质量, g。

当原料中水分大于 16% 时,按前水分、后水分计算:

$$\text{总水分}(\%) = [1 - (1 - \text{后水分})(1 - \text{前水分})] \times 100\%$$

6. 讨论

(1) 本法操作简单,结果较准确,但比较费时,且不适合胶体、高脂肪、高糖样品及含有较多的高温易氧化、易挥发物质的样品。

(2) 本法测得的水分实际上还应包括微量的芳香油、醇、有机酸等挥发性物质。

(3) 本法操作时,须戴干净的白线手套接触称量瓶,否则手上的汗渍、油渍等将导致称量瓶难以恒重。

(4) 发酵工业生产中常用的一些含水量较低的产品,如活性干酵母(5% ~ 8%),其水分测定采用该方法时应注意拆封后及时测定以免吸湿。

(5) 对于 100 °C 以上易变质、破坏或不易除去结合水的样品,可采用真空干燥法,即将样品置于真空干燥箱中,温度为 60 °C ~ 70 °C,真空度为 93.3 ~ 98.6 kPa,干燥 4 ~ 5 h,称重测定水分。

2.4.2 红外线干燥法

1. 原理

红外线照射到物质表面时,除部分被反射外,其余进入物质内部,被照射试样中的分子吸收红外线,分子振动加剧产生热,使物质升温,从而使水分汽化而达到干燥目的。

2. 仪器

红外线辐射源,如红外线灯泡、远红外辐射干燥箱等。

3. 测定步骤

准确称取样品约 10 g,置于已烘干称重的直径为 10 cm 的表面皿上,用事先与表面皿一同烘干称重的小玻璃棒将待测样铺成 10 ~ 15 mm 厚度的薄层。打开红外灯,待 5 min 后将盛有样品的表面皿连同小玻璃棒一起放在灯下,距离为 15 cm 左右。样品干燥时间一般为 10 ~ 30 min。取出,置于干燥器中冷却 15 ~ 20 min,即可称重。再置入红外灯下干燥 5 min,冷却称重,直至恒重。

4. 讨论

(1) 此法速度快,但精密度差,一般用于简易法或快速测定在一定允许偏差范围内的水分含量。

(2) 红外线干燥是由表及里地获得热量,故干燥速度快,时间短。