

## 第二章

### 一、水的结构

水是以三种状态存在的物质：气态、液态和固态（冰）

（1）气态 在气态下，水主要以单个分子的形式存在

（2）液态 在液态下，水主要以缔合状态  $(H_2O)_n$  存在， $n$  可变

氢键的特点；键较长且长短不一，键能较小（2-40kJ/mol）

a.氢键使得水具有特别高的熔点、沸点、表面张力及各种相变热；

b.氢键使水分子有序排列，增强了水的介电常数；也使水固体体积增大；

c.氢键的动态平衡使得水具有较低的粘度；

d.水与其它物质（如糖类、蛋白类）之间形成氢键，会使水的存在形式发生改变，导致固定态、游离态之分。

（3）固态 在固体（冰）状态下，水以分子晶体的形式存在；晶格形成的主要形式是水分子之间的规则排列及氢键的形成。由于晶格的不同，冰有 11 种不同的晶型。

水冷冻时，开始形成冰时的温度低于冰点。把开始出现稳定晶核时的温度称为过冷温度；

结晶温度与水中是否溶解有其它成分有关，溶解成分将使水的结晶温度降低，大多数食品中水的结晶温度在  $-1.0 \sim -2.0^\circ\text{C}$ 。

冻结温度随着冻结量的增加而降低，把水和其溶解物开始共同向固体转化时的温度称为低共熔点，一般食品的低共熔点为  $-55 \sim -65$ 。

水结晶的晶型与冷冻速度有关。

### 二、食品中的水

#### 1.水与离子、离子基团相互作用

当食品中存在 离子或可解离成离子或离子基团的盐类物质 时，与水发生静电相互作用，因而可以固定相当数量的水。例如食品中的食盐和水之间的作用

## 2.水与具有氢键能力的中性基团的相互作用

许多食品成分，如蛋白质、多糖（淀粉或纤维素）、果胶等，其结构中含有大量的极性基团，如羟基、羧基、氨基、羰基等，这些极性基团均可与水分子通过氢键相互结合。因此通常在这些物质的表面总有一定数量的被结合、被相对固定的水。带极性基团的食品分子不但可以通过氢键结合并固定水分子在自己的表面，而且通过静电引力还可吸引一些水分子处于结合水的外围，这些水称为邻近水（尿素例外）。

## 3.结合水与体相水的主要区别

（1）结合水的量与食品中所含极性物质的量 有比较固定的关系，如 100g 蛋白质大约可结合 50g 的水，100g 淀粉的持水能力在 30~40g；结合水对食品品质和风味有较大的影响，当结合水被强行与食品分离时，食品质量、风味就会改变；

（2）蒸汽压比体相水低得多，在一定温度下（100）结合水不能从食品中分离出来；

（3）结合水 不易结冰，由于这种性质使得植物的种子和微生物的孢子得以在很低的温度下保持其生命力；而多汁的组织在冰冻后细胞结构往往被体相水的冰晶所破坏，解冻后组织不同程度的崩溃；

（4）结合水 不能作为可溶性成分的溶剂，也就是说丧失了溶剂能力；

（5）体相水可 被微生物所利用，结合水则 不能。

食品的含水量，是指其中自由水与结合水的总和。

## 三、水分活度

### 1水分活度与微生物之间的关系

水分活度决定微生物在食品中的萌芽、生长速率及死亡率。

不同微生物在食品中繁殖对水分活度要求不同。

各种微生物的活动都有一定的 **AW** 阈值（最低值）

## 2 水分活度与非酶反应的关系

### 脂质氧化作用

在 **Aw=0-0.35** 范围内，随 **Aw** ，反应速度 的原因：

水与脂类氧化生成的氢过氧化物以氢键结合，保护氢过氧化物的分解，阻止氧化进行。

这部分水能与金属离子形成水合物，降低了其催化性。

在 **Aw=0.35-0.8** 范围内，随 **Aw** ，反应速度 的原因：

水中溶解氧增加；

大分子物质肿胀，活性位点暴露加速脂类氧化；

催化剂和氧的流动性增加。

当 **Aw>0.8** 时，随 **aw** ，反应速度增加很缓慢的原因：

催化剂和反应物被稀释。

**Maillard** 反应：水分活度大于 **0.7** 时底物被稀释。

水解反应：水分是水解反应的反应物，所以随着水分活度的增大，水解反应的速度不断增大。

总结：降低食品的 **Aw** 可以延缓酶促褐变和非酶褐变的进行，减少食品营养成分的破化，但 **Aw** 过低，则会加速脂肪的氧化酸败，因此 **Aw** 最好保持在结合水范围内，使化学变化难以发生，同时又不使食品丧失吸水性。

## 四、水与食品的稳定性

### 冷冻对食品稳定性的影响

冷冻法 是保藏大多数食品最理想的方法，其主要作用在于利用低温，而不是冰。

食品中水结冰时，将出现两个非常不利的后果，即冷冻浓缩效应和水结冰后其体积比结冰前增加 9%。

即使是在冷冻条件下，食品仍然发生着各种化学和生化变化。冷冻对反应速率有两个相反的影响，即降低温度使反应变得非常缓慢，而冷冻所产生的浓缩效应有时却又导致反应速率的增大。

### 冻藏对食品产生冻害

水转变成冰时体积增加 9%，对细胞起机械破坏作用。解冻后细胞汁液外流，失去了原有的品质。冻害不很严重的原料，细胞破坏程度不大，但解冻速率太快（如加热、放在热水中融化等），使融化的水来不及向细胞内渗透而流失，也会降低其品质。

### 冻藏对食品中成分产生变化

食品冻结后，由于溶质的冷冻浓缩效应，未冻结相的 pH 值、离子强度、粘度、表面张力等特性发生变化，这些变化对食品成分造成危害。如 pH 值降低导致蛋白质变性  
及持水能力下降，使解冻后汁液流失；冻结导致体相水结冰、水分活度降低，油脂氧化  
速率相对提高。

## 第三章

### 一、概述

#### 1. 食品中蛋白质来源

动物中蛋白质；如猪肉、鱼肉、鸡肉、乳

植物中蛋白质：如大豆、谷物

微生物中蛋白质：酵母

#### 2.蛋白质分子一级结构

(1) 概念 是指氨基酸通过共价键即肽键连接而成的线性序列。

## (2) 肽键的结构

## 二、蛋白质的变性

### 1. 概念

由于外界因素如酸、碱、热、有机溶剂或辐射处理，使天然蛋白质分子的构象发生了异常变化，从而导致生物活性的丧失以及物理、化学性质的异常变化，不包括一级结构上肽键的断裂。

### 2. 对其结构和功能的影响

分子内部疏水性基团的暴露，溶解性降低；

某些蛋白质的生物活性丧失

蛋白质肽键更多的暴露，易被蛋白酶催化水解；

蛋白质结合水的能力发生改变；

蛋白质分散体系的黏度发生改变；

蛋白质的结晶能力丧失。

### 3. 影响蛋白质变性的物理化学因素

#### (1) 物理因素

加热：变性系数 600，热变性与蛋白质的组成、浓度、水分活度、pH值和离子强度有关。

静高压、机械处理、冷冻、剪切和辐照、界面的影响。

#### (2) 化学因素

pH 值 中性条件下较稳定

盐（注意重金属对蛋白质稳定性的影响）

有机溶剂

有机化合物

还原剂

### 三.蛋白质的功能性质

定义：除营养价值外的那些对 食品需宜特征 有利的蛋白质的物理化学性质。

根据蛋白质所能发挥作用的特点，将功能性质分为四类：

水合性质：吸水性、保水性、溶胀性、黏着性、溶解度、水分散性、粘度等

表面性质：乳化性、起泡性、成膜性、吸收气味

结构性质：弹性、凝胶性、组织化等

感官性质：色泽、气味、味道、适口性、咀嚼性、爽滑度、浑浊度

影响蛋白质功能性质的因素：

蛋白质本身固有的性质； 环境条件的变化；食品所经历的加工处理。

#### 1水合

概念： 蛋白质与水之间的作用力主要是通过蛋白质分子表面上的各种极性基团与水分子之间发生了相互作用产生的。

各种蛋白质的水合能力

影响蛋白质结合水的环境因素

浓度：蛋白质浓度 ，水合量

pH ：在等电点时，结合水的能力最低。

温度：一般温度 ，水合量

盐的浓度：低盐浓度，水合量 高盐浓 度，水合量

#### 2 溶解度

概念：蛋白质作为有机大分子， 在水中以胶体态存在， 因此蛋白质在水中无严格意义上

的溶解度，通常将蛋白质在水中的分散量或分散水平称为蛋白质的溶解度。

表示方法：

(1) 蛋白质分散指数 ( PDI )

(2) 氮溶解指数 ( NSI )

(3) 水可溶性氮 ( WSN )

用于蛋白质的提取、分离和纯化，蛋白质的变性程度等可用蛋白质的溶解行为的变化作为评价指标。

影响溶解度的因素

(1)pH 和溶解度

(2)离子强度和溶解度

(3)温度和溶解度

当  $T < 40$  时，温度升高，溶解度增大

当  $T > 40$  时，温度升高，溶解度减少，原因是蛋白质分子发生伸展、变性。

3 黏度

黏度：对蛋白质溶液流动性能的量度。

影响蛋白质溶液黏度的因素：

蛋白质分子或颗粒的表观直径，表观直径越大，黏度就越大。

蛋白质——溶剂的相互作用

蛋白质——蛋白质相互作用。

4 凝胶形成

概念：蛋白质形成凝胶有两个过程，首先是蛋白质变性而伸展，而后是伸展的蛋白质之间相互作用而积聚形成有序的蛋白质网络结构。

蛋白质溶胶是蛋白质分子分散在水中的分散系；

蛋白质凝胶是水分散在蛋白质中的一种胶体状态。

凝胶过程：通过加热等使蛋白质分子的构象改变或部分伸展，发生变性；通过冷却、加入酸、盐使变性分子有序聚集形成网状结构。

根据凝胶形成途径分为：

热致凝胶：加热形成溶液，冷却形成凝胶。

非热致凝胶：通过调节 pH，加入二价金属离子或部分水解蛋白质而形成凝胶，一旦形成加热处理不再发生变化。

根据凝胶对热的稳定性分为：

热可逆凝胶：通过蛋白质分子间的氢键形成。

非热可逆凝胶：多涉及到分子间的二硫键的形成

## 5 组织化

概念：将一些不具备组织结构和咀嚼性能的蛋白质通过加工处理形成具有良好咀嚼性和持水性的薄膜和纤维状产品并且在以后的水合和加热处理中能保持良好的性能。

## 6 面团形成

概念：小麦胚乳中的面筋蛋白质在有水存在时在室温下混合和揉搓能够形成强内聚力和粘弹性糊状物的过程。

面筋蛋白主要有：

麦谷蛋白：决定面团的弹性、黏合性以及强度

麦醇溶蛋白：决定面团的流动性、伸展性和膨胀性。

形成过程：

可离解氨基酸含量低，在中性水中不溶解；含有谷氨酰胺和羟基氨基酸，易形成分子



间氢键，使面筋具有很强的吸水性和粘聚性； 这些蛋白质中含有 -SH，被揉捏时蛋白质分子伸展，二硫键形成，疏水性增强，面筋蛋白逐渐转化为形成具有粘弹性的网状结构。

## 7 乳化性质

一般认为蛋白质的疏水性越大，界面上吸附的蛋白质浓度越大，界面张力越小，乳状液体系因而也就更稳定。

影响蛋白质乳化的因素：

蛋白质自身结构、盐、蛋白质的溶解性、 pH、热作用、低分子表面活性剂

## 8 起泡性质

蛋白质泡沫其实质蛋白质在一定条件下与水分、空气形成的一种特殊形态的混合物。

食品泡沫特征：

含有大量的气体、 有较大的表面积、 溶质的浓度在界面高、 能膨胀和弹性的膜、 可反射光。

产生泡沫的方法：

泡沫不稳定原因：

## 9 与风味物质结合作用

食品中的一些化学物质与蛋白质结合，在加工或食用时释放出来，被食用者所觉察，从而影响食品的感官性质 并在进入口腔时完全不失真的释放出来。

有利：良好风味载体

不利：与不良风味结合

蛋白质与风味物质结合的方式

物理结合：依靠范德华力，具有可逆性

化学结合：依靠氢键、共价键、静电作用，具有不可逆性。

## 影响蛋白质与风味结合的因素

水 温度 盐 pH 化学改性（水解）

### 10 与其他物质的结合

与金属离子、色素、染料等物质的结合，还可以与一些具有诱变性和其他生物活性物质结合。

作用：解毒或增强毒性，又是可以使蛋白质的营养价值降低；

促进矿物质等营养元素的吸收；

定量分析蛋白质。

## 三、常见食品蛋白质与新蛋白质资源

常见食品蛋白质：大豆蛋白 乳蛋白 肉类蛋白（肉的嫩度及嫩化处理） 卵蛋白 谷物蛋白

新蛋白资源：单细胞蛋白：一般指以微生物、微藻中的蛋白质作为食物蛋白。重要的有酵母蛋白、细菌蛋白、藻类蛋白。 叶蛋白 鱼蛋白

## 四、蛋白质在加工贮藏过程中的变化

食品的加工处理给食品带来有益的变化，如：酶类的灭活可防止氧化；对微生物的灭活可提高食品的稳定性；将原料转化为有特征风味

食品的加工处理给食品带来不利的变化，如：加工或储藏过程使功能性质和营养价值变化，对食品品质和安全产生影响。

### 1. 加热处理对蛋白质的影响

有利：提高消化吸收率；杀菌、钝化酶类；产生风味物质；改善蛋白质功能性质等。

过热处理的不利影响：降低了蛋白质的营养价值，如脱氨、脱硫、脱二氧化碳，使氨基酸破坏；美拉德反应；高温长时间处理，蛋白质分子中肽键在无还原剂存在时转化

生成蛋白酶无法水解的化学键；加碱条件下，剧烈热处理产生安全问题。

## 2 低温处理

食品在低温下储藏可以延缓或抑制微生物繁殖、抑制酶活性、降低化学反应速度等特点，低温处理方法：

冷却：储藏温度稍高于食品的冻结温度，蛋白质稳定，对食品风味的影响也小。

冷冻、冻藏：对蛋白质营养价值无影响，对蛋白质的品质有严重影响。如质地变硬、保水性降低等

## 3 脱水影响

食品脱水后，水分活度降低，有利于食品保藏，但不同的脱水方式对食品的品质产生一些不利影响：

热风干燥、真空干燥、转鼓干燥、冷冻干燥、喷雾干燥

## 4 碱处理

食品加工处理中碱处理，会使蛋白质发生不良的变化，例如在高温和碱处理蛋白质时：

发生脱磷、脱硫反应生成脱氢丙氨酸残基；

超过 **200** 度的碱处理，氨基酸残基发生异构化反应；

剧烈的热处理导致环状衍生物的形成。

## 5 蛋白质与其他物质反应

### （1）与脂类游离基的反应

脂质氧化物与蛋白质发生共价结合反应，脂质游离基可与蛋白质作用生成蛋白质游离基，随后发生蛋白质的交联聚合，导致蛋白质营养价值的降低。

### （2）与亚硝酸盐的作用

游离或结合一些氨基酸（仲胺），在酸性条件下与亚硝酸盐作用生成具有致突变

作用的亚硝酸。

( 3 ) 与亚硫酸盐等的作用

亚硫酸盐为还原剂，能够还原蛋白质中的二硫键并生成 S-磺酸盐衍生物，改变蛋白质的性质。

( 4 ) 氨基酸残基的氧化

氧化剂可对蛋白质中的敏感氨基酸残基进行氧化，氧化后的氨基酸不仅生物利用率低，甚至对生物体有害。

( 5 ) 蛋白质的交联反应

脂类氧化生成的丙二醛与游离氨基（一般为赖氨酸的 -NH<sub>2</sub>）可以与醛类发生缩合反应，生成缩合 Schiff 碱。

( 6 ) 与 N-羧化脱水酸苷的反应

可以将一种氨基酸以异肽键的方式连接到蛋白质分子上，连接位置为蛋白质侧链上的游离氨基酸（ -NH<sub>2</sub>），这个反应用于蛋白质氨基酸的调整，补充限制性氨基酸。

( 7 ) 天冬酰胺与丙烯酰胺的生成

高温加工食品中存在丙烯酰胺，如油炸马铃薯片。形成的途径可能有 2 种：

油脂的热分解

天冬氨酸与还原糖作用

五、酶法改性

蛋白酶水解 限制性水解

转蛋白反应

一般用的酶是木瓜蛋白酶和胰凝乳蛋白酶，分解后再合成，用以提高蛋白质的营养价值。

蛋白质交联    转谷氨酰胺酶

## 第四章

### 一、单糖、双糖在食品应用的性质

#### (一) 单糖、低聚糖的物理性质

##### 1 甜度 ( 风味 )

(1) 相对甜度：以蔗糖 ( 非还原糖 ) 为基准物，用感官作比较获得的数值，一般以 10% 或 15% 的蔗糖水溶液在 20℃ 时的甜度为 1.0。

(2) 糖甜度的高低与糖的分子结构、分子量、分子存在状态及外界因素有关。

A. 分子量越大溶解度越小，则甜度越小；

B. 糖的构型也影响糖的甜度。

(3) 优质糖的特点：优质糖应具备甜味纯正，甜感反应快，消失得也迅速的特点。

(4) 混合物的协同正效应。

##### 2 溶解度 ( 保藏性和风味 )

单糖分子中具有多个羟基，易溶于水。

(1) 不同单糖溶解度有差异：

果糖的溶解度：374.78g/100g 水，蔗糖：199.4g/100g 水，葡萄糖：87.67g/100g 水。

(2) 单糖溶解度与温度的关系

(3) 糖溶解度与渗透压的关系

糖的溶解度较低，其渗透压小，不足以抑制微生物的生长，贮藏性差。

一般说来糖浓度大于 70% 就可以抑制酵母菌，霉菌微生物的生长。果汁和蜜饯类食品就是利用糖作为保藏剂的。

##### 3. 结晶性 ( 质构 )

就单糖和双糖的结晶性而言：蔗糖 >葡萄糖 >果糖和转化糖。淀粉糖浆是葡萄糖、低聚糖和糊精的混合物，自身不能结晶并能防止蔗糖结晶。糖结晶性质的差异应用于糖果生产中。如：

- ( 1 ) 冰糖的制备
- ( 2 ) 硬糖的制备：在生产硬糖时不能完全使用蔗糖，因为当熬煮到水分含量到 3% 以下时，蔗糖就结晶，不能得到坚硬、透明的产品，一般在生产硬糖时添加一定量的 ( 30%-40% ) 的淀粉糖浆。优点是：
  - 不含果糖，不吸湿，糖果易于保存；
  - 糖浆中含有糊精，能增加糖果的韧性；
  - 糖浆甜味较低，可缓冲蔗糖的甜味，使糖果的甜味适中。

4. 吸湿性和保湿性 ( 质构 )

吸湿性：糖在空气湿度较高的情况下吸收水分的性质。

保湿性：指糖在空气湿度较高下保持水分的性质。

- 对于单糖和双糖的吸湿性为：果糖、转化糖 >葡萄糖、麦芽糖 >蔗糖。
- 对于生产硬糖要求生产材料的吸湿性低，用蔗糖好；
- 对于生产软糖、面包等食品要求吸湿性要高，用转化糖和果葡糖浆效果好。

5 粘度 ( 质构 )

对于单糖和双糖，在相同浓度下，溶液的粘度有以下顺序：

- 葡萄糖、果糖 <蔗糖 <淀粉糖浆，且淀粉糖浆的粘度随转化度的增大而降低。
- 与一般物质溶液的粘度不同，葡萄糖溶液的粘度随温度的升高而增大，但蔗糖溶液的粘度则随温度的增大而降低。
- 利用糖浆的黏度特性有利于糖果生产中拉条和成型。
- 利用黏度包裹稳定蛋白中的气泡。

## 6.冰点降低（节能）

当在水中加入糖时会引起溶液的冰点降低。糖的浓度越高，溶液冰点下降的越大。相同浓度下对冰点降低的程度，葡萄糖 >蔗糖 >淀粉糖浆。生产糕点类冰冻食品时，混合使用淀粉糖浆和蔗糖，可节约用电（淀粉糖浆和蔗糖的混合物的冰点降低较单独使用蔗糖小），利用低转化度的淀粉糖浆还可以促进冰晶细腻，粘稠度高，甜味适中。

## 7 发酵性

酵母发酵糖的顺序：葡萄糖 > 果糖 > 蔗糖 > 麦芽糖

大多数低聚糖不能被酵母菌和乳酸菌等直接发酵，必须先水解产生单糖后，才能发酵。

生产中蔗糖、葡萄糖、果糖等具有发酵性，故在食品中，用其他甜味剂代替糖类，以避免微生物生长繁殖而引起食品变质或汤汁混浊现象。

## （二）在食品加工中的化学反应

### 1.美拉德反应的机理

美拉德反应一般分为三个阶段：初期、中期、末期

初期阶段：

A 羰氨缩合（反应是可逆的，碱性条件有利，亚硫酸根可抑制此反应）

B 分子重排（酸催化）

中期阶段

c. 糖脱水 d. 糖裂解 e. 氨基酸降解

后期阶段

e 醇醛缩和； f 生成黑精物质的聚合反应，形成复杂的高分子色素。

### G. Maillard 反应在食品加工的应用

a. 抑制 Maillard 反应

注意选择原料    如土豆片，选氨基酸、还原糖含量少的品种，一般选用蔗糖。

保持低水分    蔬菜干制品密封，袋子里放上高效干燥剂。如     $\text{SiO}_2$  等。

应用 **SO<sub>2</sub>**    硫处理对防止酶褐变和非酶褐变都很有效。

保持低 **pH** 值    常加酸，如柠檬酸，苹果酸。

其它的处理    热水烫漂除去部分可溶固形物，降低还原糖含量。

钙处理    如马铃薯淀粉加工中，加  $\text{Ca(OH)}_2$  可以防止褐变，产品白度大大提高。

b.利用 Maillard 反应

在面包生产，咖啡、红茶、啤酒、糕点、酱油等生产中。

产生特殊风味，香味

通过控制原材料、温度及加工方法，可制备各种不同风味、香味的物质。

控制原材料

核糖 + 半胱氨酸：烤猪肉香味

核糖 + 谷胱甘肽：烤牛肉香味

2 焦糖化反应

糖尤其是单糖在没有氨基条件下，加热到熔点以上的高温（    140~ 170    以上）下，因糖发生脱水与降解，发生褐变反应，这种反应称为焦糖化反应。在酸碱条件下均可进行。

焦糖化反应的主要产物：    A.脱水产物 - 焦糖

形成过程：    蔗糖加热    异糖酐    焦糖酐    焦糖稀    焦糖素

3、异构化反应 (epimerization)——碱的作用

A.在弱碱性条件下，一些单糖可烯醇化，形成烯醇式中间体，从而转变成其它异构体，



这一过程叫异构化反应

B.如果碱的浓度很高，单糖形成羧酸，甚至分解，故对含糖量较高的食品原料，不能用浓碱处理。

糖在碱性环境中不稳定，易发生变旋现象（异构化）和分解反应。这个反应与溶液温度、糖种类及浓度、碱的种类及浓度，以及作用的时间等因素有关。

#### 4.酸的作用

#### 5.氧化还原反应：

氧化反应：

土伦试剂、费林试剂氧化（碱性氧化）；溴水氧化（酸性氧化）；硝酸氧化；高碘酸氧化

还原反应

## 二、多糖

### （一）多糖的性质

#### 1.多糖的溶解性

易于水合和溶解；在食品体系中，多糖具有控制水分移动的能力，同时水分也是影响多糖物理与功能性质的的重要因素；多糖是具有相对分子量大的物质，它不会显著降低水的冰点，因此是一种冷冻稳定剂。大多数多糖不结晶。

#### 2 多糖的黏度与稳定性

多糖具有增稠和胶凝的功能，还能控制流体食品与饮料的流动性。

高聚物溶液黏度与分子的大小、形态及其在溶剂中的构象有关，线性高聚物分子溶液黏度很高。

带同一种电荷的高聚物溶液黏度高；

亲水胶体溶液随温度升高黏度下降。

### 3.凝胶

### 4.多糖的水解

酸或酶催化水解

影响水解的因素：

多糖类型

温度：温度提高，酸催化速度大大提高

苷键类型：      — 苷键比      — 苷键水解容易。

1,6-> 1,4-> 1,3-> 1,2-

单糖环的大小：呋喃环比吡喃环容易水解

多糖结晶程度：结晶区较难水解

### 5 多糖的风味结合功能

## 三 食品中主要的多糖

### 1 淀粉结构：

组成：D-葡萄糖，为均一性多糖。

结构(一级结构)：

直链淀粉：各葡萄糖单体以      — 1, 4 糖苷键相互连接形成链状结构，聚合度几百 ~ 几千。

支链淀粉：除      — 1,4 糖苷键直链外还通过      — 1,6 糖苷键连接糖链而形成支链，聚合度几万；

淀粉颗粒：由直链或支链淀粉分子径向排列而成，以颗粒状态存在。

### 2.淀粉的糊化

影响糊化的因素

结构：直链淀粉小于支链淀粉。

**Aw**：Aw 提高，糊化程度提高。

糖：高浓度的糖水分子，使淀粉糊化受到抑制。

盐：高浓度的盐使淀粉糊化受到抑制；低浓度的盐存在，对糊化几乎无影响。但对马铃薯淀粉例外，因为它含有磷酸基团，低浓度的盐影响它的电荷效应。

脂类：脂类可与淀粉形成包合物，即脂类被包含在淀粉螺旋环内，不易从螺旋环中浸出，并阻止水渗透入淀粉粒。

酸度：pH<4 时，淀粉水解为糊精，粘度降低（故高酸食品的增稠需用交联淀粉）；

pH 4-7 时，几乎无影响；

pH =10 时，糊化速度迅速加快，但在食品中意义不大。

淀粉酶：在糊化初期，淀粉粒吸水膨胀已经开始而淀粉酶尚未被钝化前，可使淀粉降解（稀化），淀粉酶的这种作用将使淀粉糊化加速。故新米（淀粉酶酶活高）比陈米更易煮烂。

## 淀粉糊化的意义及应用

意义：糊化对于改变生谷中淀粉的不理想气味、增加其消化性、发挥淀粉在食品增稠、增粘、形成凝胶及最终获得优良的食品质构等方面的作用是非常重要的。

应用：“即食”型方便食品；“方便面”、“方便米饭”：应糊化后瞬时干燥。

## 4 淀粉的老化

定义：糊化淀粉在室温放置后，变得不透明甚至凝结而沉淀。

实质：是糊化的后的分子又自动排列成序，形成高度致密的、结晶化的、不溶解性分子微束。

淀粉老化缺点：在大多数食品中引起质地变硬、感官性质变差、不易消化，属食品加工中应尽量避免的现象。

影响淀粉老化的因素

内部因素：主要指直链淀粉和支链淀粉的比例；直链淀粉比例高时易于老化；中等聚合度淀粉易于老化。

外部因素：温度（2~4℃）、水分含量（30%~60%）易老化，pH（偏酸或偏碱不易老化）及共存的其它物质（单糖、二糖、糖醇等）等。

5 抗消化淀粉

依据淀粉在小肠内的生物利用性，将淀粉分为三类：

快速消化淀粉 (Rapid digested starch, RDS)

如α-淀粉，煮红薯等

缓慢消化淀粉 (Slowly digested starch, SDS)

如未经糊化的生米、生面

抗消化淀粉 (Resistant starch, RS)

四、果胶

1 结构

D-吡喃半乳糖醛酸以α-1,4 苷键相连，通常以部分甲酯化存在，即果胶。

2.分类

酯化度：D-半乳糖醛酸残基的酯化数占D-半乳糖醛酸残基总数的百分数。

根据酯化度分类：

原果胶：未成熟的果实和蔬菜中高度甲酯化且不溶于水的果胶物质

果胶：部分甲酯化的果胶物质，存在于植物汁液中。

果胶酸：不含甲酯基，即羧基游离的果胶物质。

### 3、果胶的物理化学性质

A. 水解：果胶在酸、碱条件下发生水解，生成去甲酯及苷键裂解产物。原果胶在果胶酶和果胶甲酯酶作用下，生成果胶酸。

B. 溶解度：果胶与果胶酸在水中溶解度随链长增加而减少。

C. 粘度：粘度与链长成正比。

### 4 果胶凝胶的形成

条件 脱水剂（蔗糖，甘油，乙醇）含量 60-65%， pH 2-3.5，果胶含量 0.3-0.7%，可以形成凝胶。

机制 脱水剂使高度含水的果胶分子脱水以及电荷中和而形成凝集体。

### 影响凝胶强度的因素

凝胶强度与分子量成正比；凝胶强度与酯化程度成正比； pH 值；糖浓度；温度

## 第五章

### 一、油脂的物理性质

#### 1 气味和色泽

无色无味。油脂中的黄绿色是由于含有脂溶性色素。 气味是由非脂成分引起的。

#### 2 油脂的热性质（熔点和沸点）

（1）熔点 单一性的脂类分子有固定的熔点，分子中脂肪酸饱和程度越高，熔点越高。但天然油脂由于是多种脂分子的混合物以及同质多晶现象，所以没有固定的熔点，而是一范围。大多数油脂熔点低于 37 。

（2）沸点 脂类有较固定的沸点，一般在 200 左右。脂及其组分的沸点大小顺序为：三酰甘油 > 二酰甘油 > 一酰甘油 > 脂肪酸

### 3 烟点，闪点，着火点

烟点，闪点，着火点是油脂在接触空气时加热时的稳定性指标。

烟点：在不通风的情况下加热油脂观察到油脂发烟时的温度，一般为 240 。

闪点：油脂在加热时油脂的挥发物能被点燃但不能维持燃烧的温度，一般为 340 。

着火点：油脂在加热时油脂的挥发物能被点燃且能持续燃烧的时间不少于 5 秒的温度，一般为 370 。

### 4 油脂的晶体特性

(1) 同质多晶现象 化学组成相同，但结晶方式不同，融化后生成相同的液相。例如由单质碳形成石墨和金刚石两种晶体。

天然油脂一般都存在 3-4 种晶型，按熔点增加的顺序依次为：型，'型和型，其中型，'型和型为真正的晶体。

型：熔点最低，密度最小，不稳定，为六方堆切型；'和型熔点高，密度大，稳定性好，'型正交排列，型为三斜型排列。

### 5 油脂的液晶结构

当油脂处于结晶和熔融状态之间时，呈现液晶状态，即分子排列处于有序和无序之间的一种状态。脂-水体系中，液晶相主要有 3 种：层状结构、六方结构、立方结构。

### 6. 熔融特性

(1) 熔化 (2) 油脂的塑性 定义：在一定外力下，表观固体脂肪具有的抗变形的能力。

影响因素：固体脂肪指数 (SFI): 固液比适当，塑性最好。脂肪的晶型：晶型时，可塑性最强。 熔化温度范围：熔化期间温差越大，脂肪塑性越好。

塑性脂肪的特点：涂抹性、可塑性、起酥作用、面团体积增加

三、油脂在贮藏加工过程中的变化

油脂酸败：油脂在储存期间，因空气中的氧气、光照、微生物和酶的作用，而导致油脂变哈喇，即产生令人不愉快的化合物，这些统称为油脂的酸败。

油脂氧化的初级产物：氢过氧化物

根据形成途径分为：自动氧化、光氧化、酶促氧化

1.自动氧化

氧化机理 引发： $RH \xrightarrow{h\nu, Mn^{+}} R\cdot + \cdot H$

传递： $R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$

$ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$

终止： $R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$

$R\cdot + ROO\cdot \rightarrow ROOR$

$ROO\cdot + ROO\cdot \rightarrow ROOR + O_2$

氢过氧化物的形成

油酸酯：先在双键的  $\alpha$ -C 处形成自由基，最终生成四种 ROOH。

亚油酸酯： $\alpha$ -C11 同时受到两个双键的双重激活，首先形成自由基，后异构化，生成两种 ROOH。

亚麻酸酯：在 C11、C14 处易引发自由基，最终生成四种 ROOH。其氧化反应速度比亚油酸更快。

6 氧化的危害

脂氧化产生的过氧化脂质将导致：

食品品质，如蛋白质的溶解度降低、颜色变化、营养价值降低等；

破坏人体 DNA 和细胞结构；产生有害物质：氧化聚合、环状酯等。

## 7 抗氧化剂

抗氧化剂：能有效防止和延缓油脂的自动氧化作用的物质，可终止链式反应传递。

抗氧化剂的作用：提高食品稳定性，延长储存期。

抗氧化机理：自由基清除剂；单线态猝灭剂；过氧化物分解剂；金属螯合剂；氧清除剂；酶类抗氧化剂；增效剂。

常用抗氧化剂：酚类物质为主，脂溶性者包括维生素 E、BHA、BHT 等。水溶性者包括异抗坏血酸、茶多酚、植酸、愈创树脂、芦丁等。

选择指标：抗氧化活性、油溶性、稳定性、效力持久性、pH 敏感性、变色变味性、价格等。

热稳定性：TBHQ>BHA>PG>BHT

## 四、油脂在贮藏加工中的其它化学变化

1.水解 甘油三酯的三个酯键在加热、酸、碱或酶作用的情况下会发生水解。从三酰甘油—二酰甘油—一酰甘油—甘油和三个脂肪酸，亲水性不断增强，水解速度越来越快。

游离脂肪酸的氧化速度高于甘油三酯。在高温油炸条件下脂肪，更容易发生水解，产生脂肪酸使油的烟点下降，影响食品质量。

油脂应当尽量降低含水量，让酯酶失活，并尽量减少杂质，以延长保存时间。

### 2 油脂在高温下的化学反应

热分解 缩合 异构化 热聚合：导致油脂黏度增大，泡沫增多。

3.辐解 油脂的辐照：有利：灭菌，延长货价期 不利：诱导化学反应

辐照过程油脂的变化：油脂分子吸收辐射能而形成离子和激化分子，激化分子可进一步降解。

## 四、油脂的质量评价



## 1 脂类氧化的评价方法

(1) 过氧化值 (POV): 1 Kg 油脂中含氢过氧化物的毫摩尔数, 以 mmol O<sub>2</sub> / Kg 油脂表示。可以用碘量法, 硫氰酸盐法

(2) 硫代巴比妥酸试验 (TBA)

RCHO+TBA----- 黄色物 (λ = 450nm)      二烯醛 + TBA----- 红色 (λ = 530nm)

(3) 碘值    100g 脂肪吸收碘的克数

## 2 油脂品质的其它评价方法

(1) 酸价: 中和 1g 油脂中脂肪酸所需氢氧化钾的毫克数。

我国规定食用油脂的酸价必须小于或等于 5

(2) 皂化值: 1g 油脂完全皂化所需氢氧化钾的毫克数。      一般油脂的皂化值为 200

## 第六章

### 一、脂溶性维生素 (A, D, E, and K)

#### 1. 维生素 A

(1) 稳定性    无 O<sub>2</sub>, 120 °C, 保持 12h 仍很稳定; 有 O<sub>2</sub> 时, 加热 4h 即失活。紫外线, 金属离子, O<sub>2</sub> 均会加速其氧化; 氧化酶可导致分解; 在加热、碱性条件和弱酸性条件下较稳定, 但在无机酸条件下不稳定。

(2) 功能    维生素 A 一般是由天然物中分离而得。维生素 A 具有促进生长发育与繁殖, 延长寿命, 维持人的视力正常, 维护上皮组织结构的完整和健全等生理功能。

(3) VA 缺乏症    夜盲、干眼、表皮细胞角质化、失明等

(4) 食物来源    绿叶蔬菜、胡萝卜、棕榈油等植物性食物中

#### 2. 维生素 D

(1)    对热, 碱较稳定, 但光照和氧气存在下会迅速破坏。

(2) 调节 Ca、P 代谢，维持血钙水平，还能促使骨与软骨及牙齿的矿物质化，并不断更新以维持其正常生长。

(3) **VD 缺乏症** 儿童的佝偻病、成人骨质软化

## 二、水溶性维生素

### 维生素 **VC**

(1) 影响 **VC** 降解的因素

O<sub>2</sub> 浓度及催化剂

催化氧化时，降解速度与氧气浓度成正比

非催化氧化时，降解速度与氧气的浓度无正比关系。

有催化剂时，氧化速度比自动氧化快 2-3 个数量级，厌氧时，金属离子对氧化速度无影响。

糖、盐及其它溶液浓度高时可减少溶解氧，使氧化速度减慢；半胱氨酸、多酚、果胶等对其有保护作用。

pH 值:VC 在酸性溶液 (pH < 4) 中较稳定，在中性以上的溶液 (pH > 7.6) 中极不稳定。

温度及 *AW*: 结晶 VC 在 100℃ 不降解，而 VC 水溶液易氧化，随 *T*，*Vc* 降解；*AW*，*Vc* 降解。

许多酶如多酚氧化酶，VC 氧化酶，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 酶，细胞色素氧化酶等可加速 VC 的氧化降解。

食品中的其它成分如花青素，黄烷醇，及多羟基酸如苹果酸，柠檬酸，聚磷酸等对 VC 有保护作用，亚硫酸盐对其也有保护作用。

(2) **VC** 的功能

参与体内羟化反应；参与体内氧化还原反应；促进铁吸收；解毒作用；提高免疫力

(4)缺乏症 坏血病：牙龈出血，牙齿松脱 ；皮下出血，形成瘀斑；倦态，易感染疾病

### 三、维生素在加工和贮藏中的变化

#### 1.原料对食品加工中维生素含量的影响

植物在不同采收期维生素含量不同 ；采收和屠宰后，内源性酶会分解维生素。

#### 2. 加工前处理对食品中维生素含量的影响

去皮、切割、浸提、切碎、研磨等均会造成维生素的损失。

3. 热烫和热加工造成维生素损失，温度越高损失越大，加热时间越长，损失越多；加热方式不同，损失不同；脱水干燥方式对其保存率也有较大影响。

#### 4. 产品贮藏中维生素的损失

保藏方式（冷冻和辐射）、水分活度、包装材料及贮藏条件对维生素的保存率都有重要影响。在相当于单分子层水的  $AW$  下,Vit 很稳定,而在多分子层水范围内 ,随  $AW$  ,Vit 降解速度 。

#### 5. 加工中化学添加物和食品成分的影响

氯气，次氯酸离子，二氧化氯等具有强反应性， 可以维生素发生亲核取代， 双键加成和氧化反应。

二氧化硫和亚硫酸盐有利于 VC 的保存，但会与硫胺素和比多醛反应。 亚硝酸盐可造成 VB1 的破坏

一般而言，氧化性物质会加速 VC、胡萝卜素、叶酸等的氧化，而还原性物质会保护这些维生素，有机酸有利于 VC 和 VB1 的保存率，碱性物质则会降低 VC，VB1，泛酸等的保存率。

## 第八章

酶是生物催化剂

绝大多数的酶都是蛋白质。

酶是活细胞产生的一类具有催化功能的生物分子，所以又称为生物催化剂

酶催化的生物化学反应，称为酶促反应。

在酶的催化下发生化学变化的物质，称为底物。

## 第一节 酶的分类

### 一、酶的分类

根据酶的化学组成可将酶分为：

单纯蛋白酶类：只含有蛋白质成分（脲酶）

结合蛋白酶类（全酶）：含有蛋白成分（酶蛋白）和非蛋白成分（辅助因子）

全酶 = 酶蛋白 + 辅助因子

辅助因子：

辅酶：与酶蛋白结合比较疏松的小分子有机物

辅基：与酶蛋白结合紧密的小分子有机物。

金属离子：有机小分子。

酶蛋白和辅助因子单独存在均无催化活性，只有二者结合为全酶才有催化活性。

酶蛋白决定酶催化专一性、高效性，辅助因子通常是作为电子、原子或某些化学基团的载体决定反应的性质。

辅酶在酶促反应中的作用特点

辅酶在催化反应过程中，直接参加了反应。

每一种辅酶都具有特殊的功能，可以特定地催某一类型的反应。

同一种辅酶可以和多种不同的酶蛋白结合形成不同的全酶。

一般来说，全酶中的辅酶决定了酶所催化的类型（反应专一性），而酶蛋白则决定了所催化的底物类型（底物专一性）。

## 二、根据酶蛋白结构特点可将酶分为

单体酶：以一个独立的三级结构为完整生物功能分子的最高结构形式的酶。（溶菌酶）

寡聚酶：以一个独立的四级结构为完整生物功能分子的最高结构形式的酶。

多酶复合体：由多种酶彼此镶嵌成一个功能完整的具有特定结构的复合体，它们相互配合依次进行，催化连续的一系列相关反应。

## 三、根据酶所催化的反应类型，按照国际系统分类方法，将酶分为六大类：

1 氧化-还原酶 主要包括脱氢酶和氧化酶

2 转移酶 例如，谷丙转氨酶催化的氨基转移反应。

3 水解酶 主要包括淀粉酶、蛋白酶、核酸酶及脂酶等。例如，脂肪酶催化的脂的水解反应：

4 裂合酶 主要包括醛缩酶、水化酶及脱氨酶等。例如，延胡索酸水合酶催化的反应。

5 异构酶 例如，6-磷酸葡萄糖异构酶催化的反应。

6 连接酶 例如，丙酮酸羧化酶催化的反应

7 核酸酶（催化核酸） 核酸酶是唯一的非蛋白酶。它是一类特殊的 RNA，能够催化 RNA 分子中的磷酸酯键的水解及其逆反应。

## 第二节 酶促反应动力学

定义：酶促反应动力学是研究酶促反应速度以及各种条件下对酶催化反应速度的影响。

### 一、底物浓度对酶促反应速度的影响

#### (一)V-S 曲线

在低底物浓度时，反应速度与底物浓度成正比，为一级反应。

底物浓度增大与速度的增加不成正比 ,为混合级反应 .

当底物浓度达到一定值 ,几乎所有的酶都与底物结合后 ,反应速度达到最大值 (  $V_{max}$  ) ,此时再增加底物浓度 ,反应速度不再增加 ,表现为零级反应。

$V_{max}$  — 最大反应速度

(二) 米氏方程

(三) 米氏常数的意义及测定

当反应速度等于最大速度一半时 ,即  $V = 1/2 V_{max}$ ,  $K_m = [S]$  ,上式表示 ,米氏常数是反应速度为最大值的一半时的底物浓度。因此 ,米氏常数的单位为  $\text{mol/L}$ 。

不同的酶具有不同  $K_m$  值 ,它是酶的一个重要的特征物理常数。

$K_m$  值只是在固定的底物 ,一定的温度和  $\text{pH}$  条件下 ,一定的缓冲体系中测定的 ,不同条件下具有不同的  $K_m$  值。

米氏常数  $K_m$  的意义

$K_m$  值表示酶与底物之间的亲和程度 :  $K_m$  值大表示亲和程度小 ,酶的催化活性低 ;  $K_m$  值小表示亲和程度大 ,酶的催化活性高。

米氏常数的测定

双倒数作图法

## 二 pH 的影响

在一定的 pH 下，酶具有最大的催化活性，通常称此 pH 为最适 pH。

pH 稳定性：在一定 pH 范围内酶是稳定

pH 对酶作用的影响机制：

1.环境过酸、过碱使酶变性失活； 2.影响酶活性基团的解离； 3.影响底物的解离。

## 三 温度的影响

一方面是温度升高，酶促反应速度加快。另一方面，温度升高，酶的高级结构将发生变化或变性，导致酶活性降低甚至丧失。因此大多数酶都有一个最适温度。在最适温度条件下，反应速度最大。

## 四 激活剂对酶作用的影响

凡能提高酶活力的物质都是酶的激活剂。如  $\text{Cl}^-$  是唾液淀粉酶的激活剂。

应用激活剂时应注意：一般情况下，一种激活剂对某种酶是激活剂，而对另一种酶则起抑制作用；对于同一种酶，不同激活剂浓度会产生不同的作用。

## 五 抑制剂对酶活性的影响

使酶的活性降低或丧失的现象，称为酶的抑制作用。

能够引起酶的抑制作用的化合物则称为抑制剂。如药物、抗生素等

酶的抑制剂一般具备两个方面的特点：

a.在化学结构上与被抑制的底物分子或底物的过渡状态相似。

b.能够与酶以非共价或共价的方式形成比较稳定的复合体或结合物。

### 抑制剂类型和特点

#### （一）不可逆抑制

抑制剂与酶的必需基团以共价键结合，引起酶活力丧失，不能用透析、超滤等物理方

法除去抑制剂而使酶复活。

## （二）可逆抑制

抑制剂与酶蛋白以非共价方式结合，引起酶活性暂时性丧失。抑制剂可以通过透析等方法被除去，并且能部分或全部恢复酶的活性。根据抑制剂与酶结合的情况，又可以分为三类

### 1 竞争性抑制

竞争性抑制作用特点：

- 1) 竞争性抑制剂的结构与底物结构十分相似，二者竞争酶的结合部位。
- 2) 抑制程度取决于 I 和 S 的浓度以及与酶结合的亲和力大小。
- 3) 可以通过增大底物浓度，即提高底物的竞争能力来消除。
- 4)  $V_{max}$  不变， $K_m$  增大

### 2 非竞争性抑制

非竞争性抑制特点：

- 1) 抑制剂与底物结构不相似，抑制剂与酶活性中心以外的基团结合。
- 2)  $V_m$  下降， $K_m$  不变
- 3) 非竞争性抑制不能通过增大底物浓度的方法来消除。

### 3、反竞争性抑制作用

反竞争性抑制特点：

- 1) 抑制剂与酶和底物的复合物结合。
- 2)  $K_m$  和  $V_m$  下降
- 3) 底物浓度增加，抑制作用加强。

## 第三节 酶促褐变



一、概念        酚酶催化酚类物质形成醌及其聚合物的反应过程。

## 二、反应机理

马铃薯中底物   ：酪氨酸 机理

水果蔬菜中底物： 儿茶酚、邻二酚及一元酚 等被氧化成醌（需氧）进一步形成羟醌（非酶促的自动反应），羟醌聚合，依聚合程度增大而由红褐最后成为褐黑色的黑色物质。

但间位二酚不能作为底物。

香蕉中底物： **3, 4-二羟基苯乙胺**，可作为底物的还有其他一些 结构比较复杂的酚类衍生物如花青素、鞣质等，它们 都具有邻二酚型或一元酚型的结构 。

氨基酸及类似的含氮化合物与邻二酚作用可生成颜色较深的复合物，机理：酚经酶促氧化成为相应的醌，然后醌与氨基发生非酶促的缩合反应。此外，广泛存在于水果、蔬菜细胞中的坏血酸氧化酶和过氧化物酶也可引起酶促褐变。

## 三、酶促褐变的控制

酶促褐变的发生条件： 适当的酚类底物、酚氧化酶和氧。

控制途径： 钝化酚酶的活性；改变酚酶作用的条件；隔绝氧气的接触；使用抗氧化剂。

控制酶促褐变的主要方法：

热处理、酸处理、二氧化硫及亚硫酸盐处理、驱除或隔绝氧气、加酚酶底物类似物、底物改性