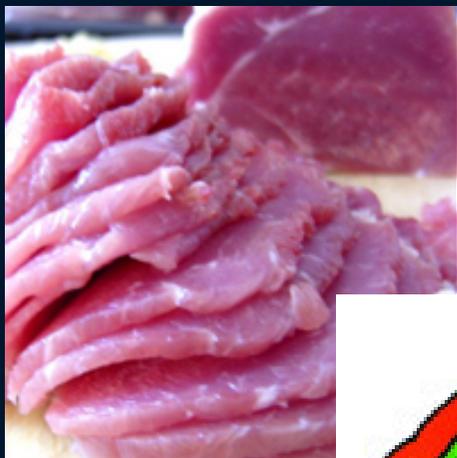


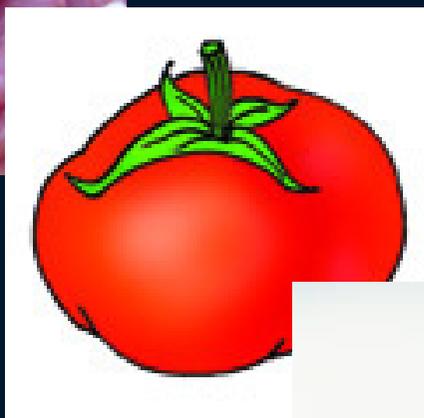
第二章 水分

中国农业大学
食品科学与营养工程学院

几种食物中水分的含量



■ 53~60%



■ 90~95%



■ 少于 0.5%



■ 不少于 75%

主要食品的水份含量

食 品	水份含量%
肉	
猪肉、生的分割瘦肉	53-60
牛肉、生的零售部分	50-70
鸡肉、各种级别的去皮生肉	74
鱼、肌肉蛋白质	65-81
水果	
浆果、樱桃、梨	80-85
苹果、桃子、桔子、葡萄柚	85-90
大黄、草莓、蕃茄	90-95
蔬菜	
鳄梨、香蕉、豌豆（绿）	74-80
甜菜、苜蓿菜、胡萝卜、马铃薯	80-90
芦笋、菜豆（绿）、卷心菜、花菜、莴苣	90-95



水与食品加工

- 了解水在食品中的存在形式是掌握食品加工和保藏技术原理的基础
- 大多数食品加工的单元操作都与水有关
- 复水、解冻没有完全成功

水的物理性质

与分子量相近或原子组成相似的化合物（如 $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{S}$ 等）相比：

- 高熔点、高沸点
- 热容和相转变热焓高
- 密度大
- 介电常数高
- 表面张力高
- 粘度正常
- 凝固时的异常膨胀率



水分子的结构

- 氧原子的4个杂化轨道



- 由于氧的高电负性，O-H共价键是较强的极性键

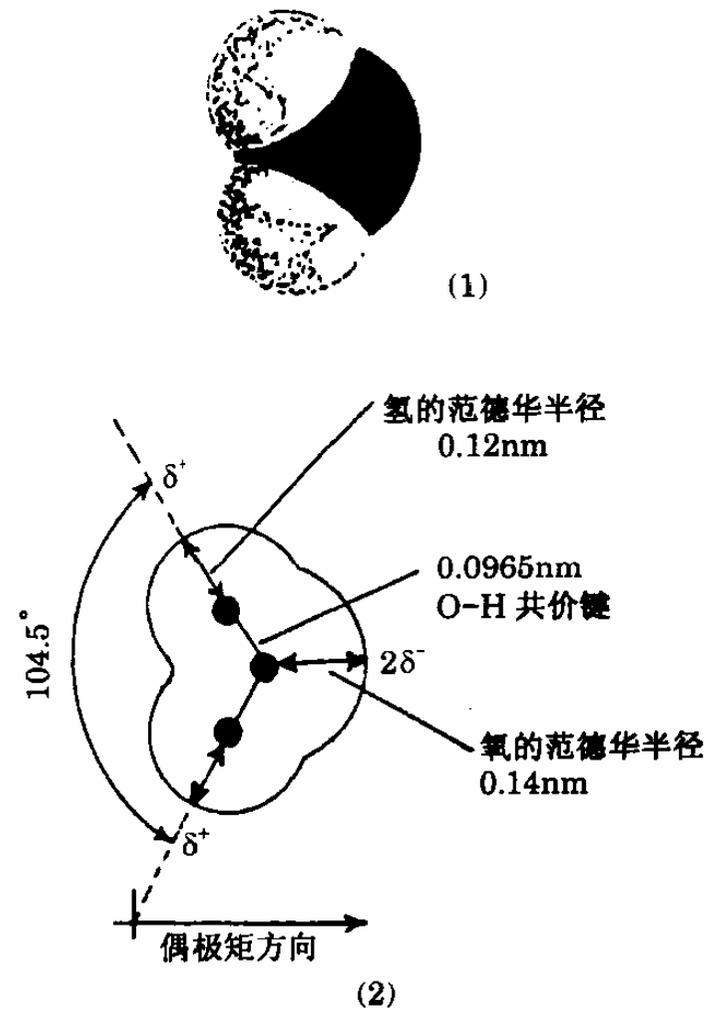


图 2-1 水的分子结构

(1) 分子形状 (2) 键角和原子半径

水分子的缔合

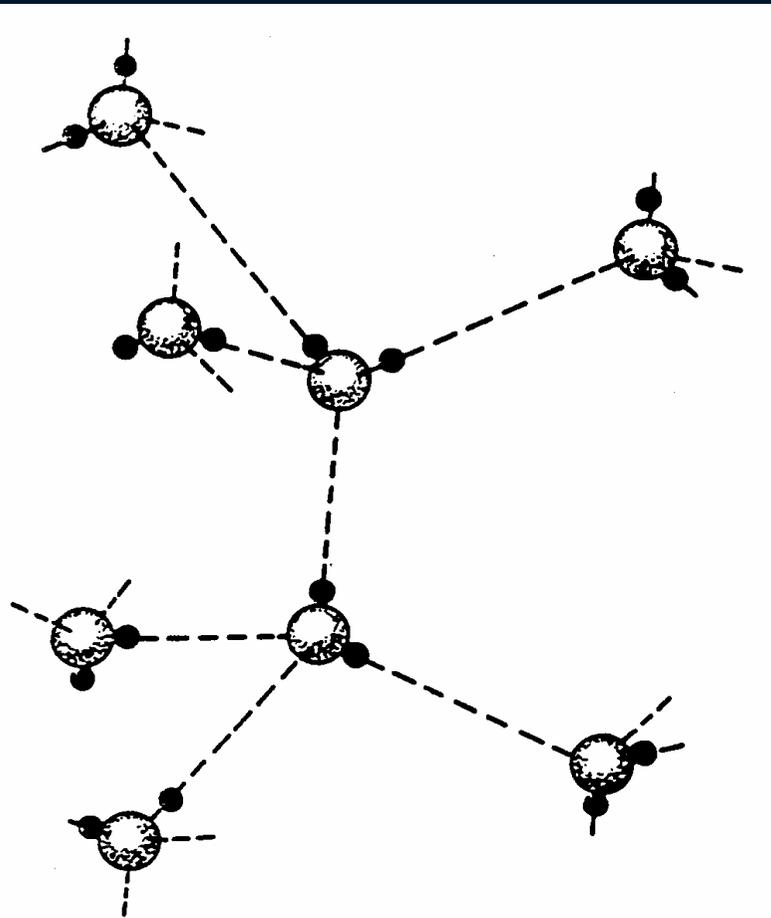
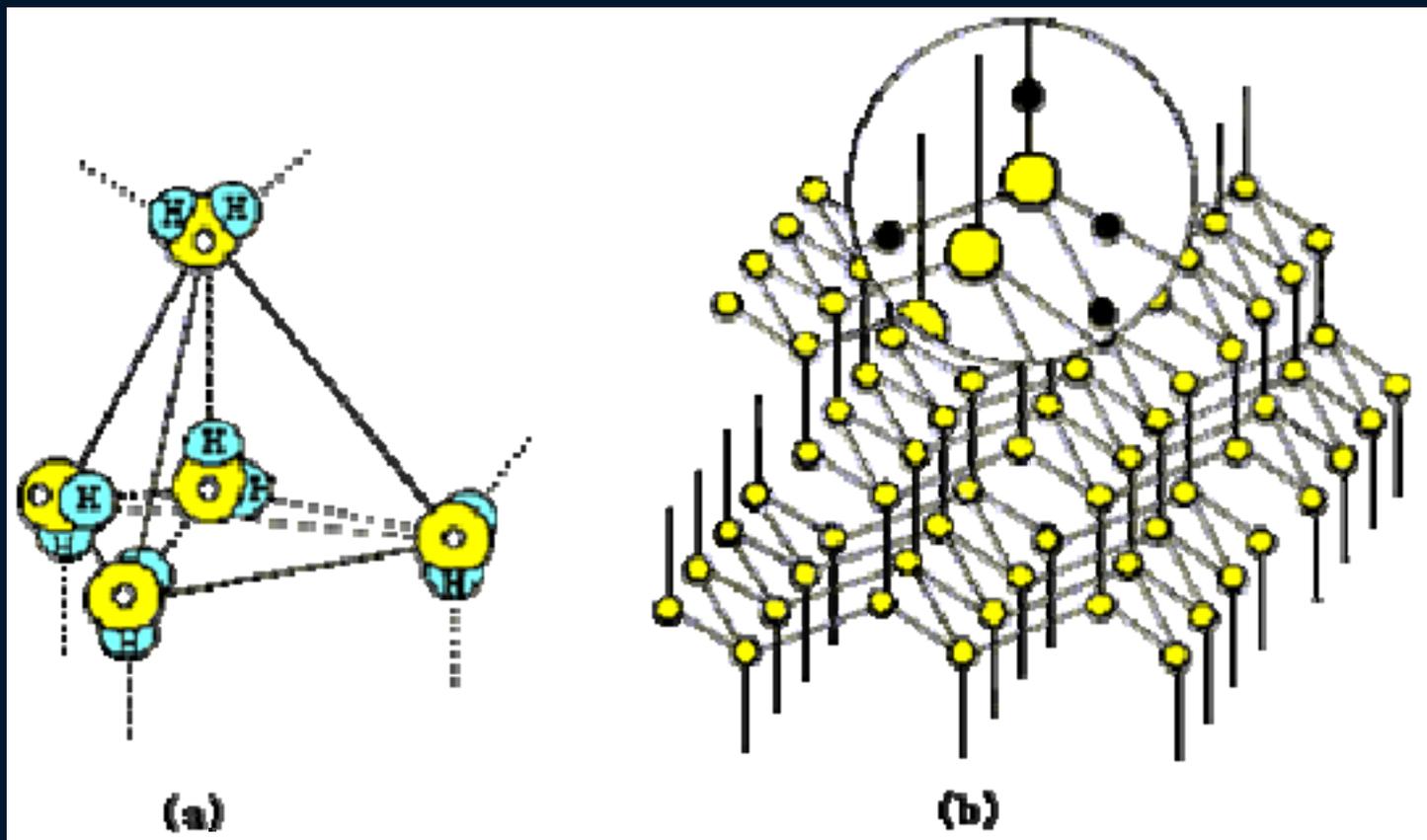


图 2-2 水分子通过氢键形成四面体构型
大圈和小圈分别代表氧原子和氢原子,虚线代表氢键

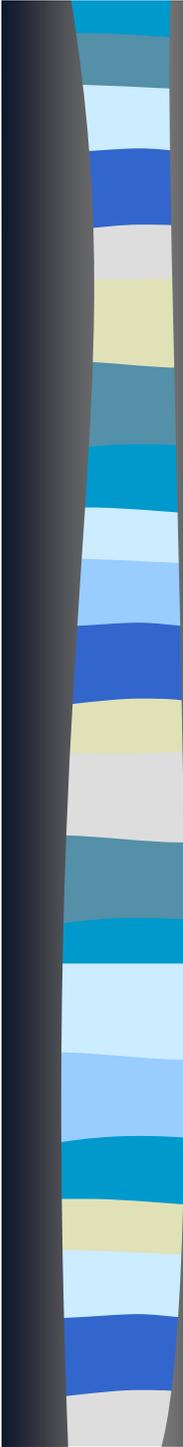
冰的结构





2.3.1 宏观水平

- 水结合 (Water binding)
- 水合 (Hydration)
 - 水结合和水合常被用来表示水与亲水物质缔合的一般倾向。
- 影响水结合的程度和强度的因素
 - 非水成分的本质
 - 盐的组成
 - pH 值
 - 温度



- 持水力（Water holding capacity）

- 描述由分子（通常是以低浓度存在的大分子）构成的基体通过物理方式截留大量水而阻止水渗出的能力。

- 例如：

- 果冻、淀粉凝胶、细胞

2.3.2 分子水平

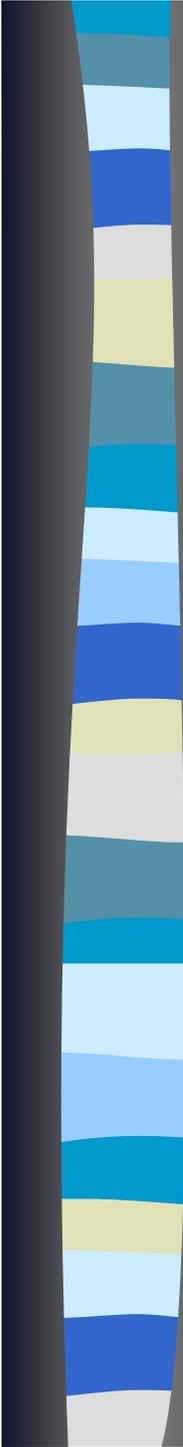
水-溶质相互作用的分类

类型	实例	与水-水氢键相比的强度
偶极-离子	水-游离离子	较大
	水-有机分子上的带电基团	
偶极-偶极	水-蛋白质NH	近乎相等
	水-蛋白质CO	
	水-侧链OH	
疏水水合	水 + R → R (水合的)	较小
疏水相互作用	R (水合的) + R (水合的) → R ₂ (水合的) + H ₂ O	不可比 (熵驱动)



一个重要的概念：结合水

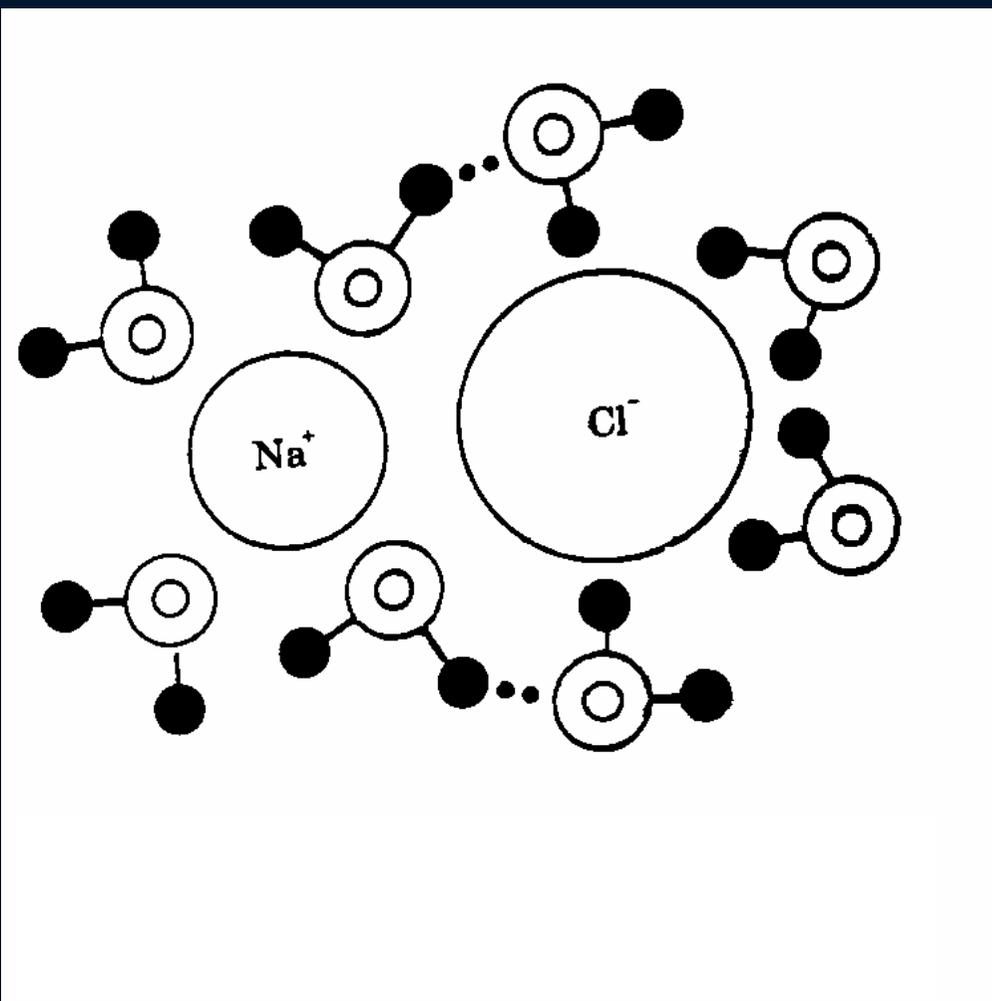
- 结合水是存在于非水组分邻近的水，与同一体系中的体相水相比，它们呈现出与同一体系中体相水显著不同的性质。
 - 熔点、沸点、流动性
- 占总水量很小的一部分

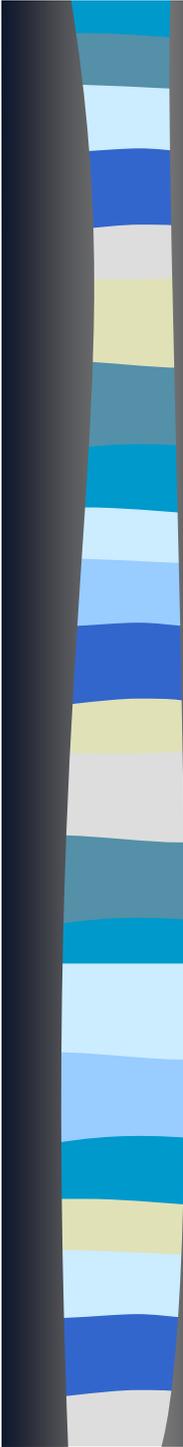


结合水的分类

- 构成水(constitutional water)
 - 结合最强的水，已成为非水物质的一部分
- 邻近水(vicinal water)
 - 占据着非水成分大多数亲水基团的第一层位置
- 多层水(multilayer water)
 - 占有第一层中剩下的位置以及邻近水外侧的几层

水与离子及离子基团的相互作用





离子对水的净结构的影响

■ 净结构形成效应 (forming effect)

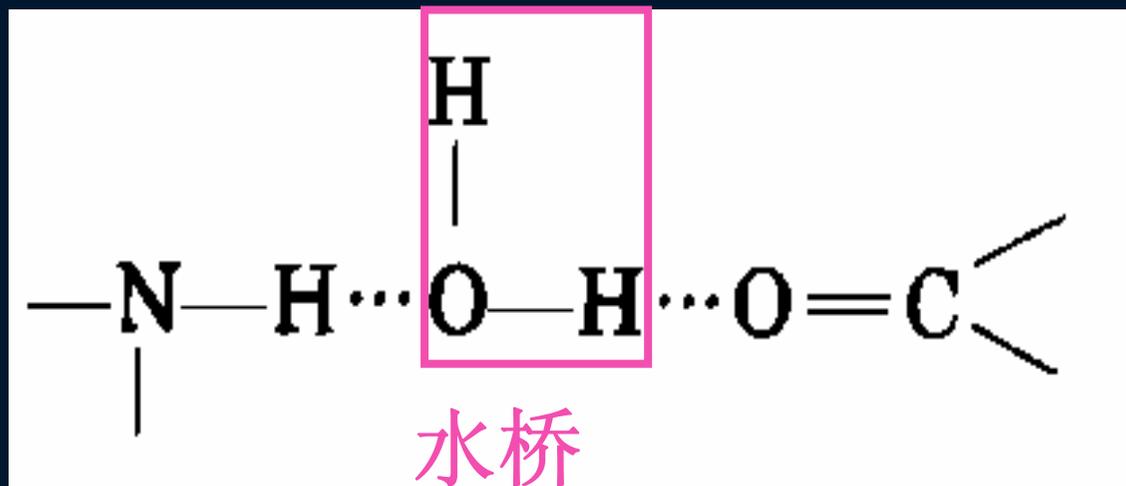
- 电荷/半径比值较大的离子产生强电场
- 具有比纯水较低的流动性和较紧密的堆积
- 典型例子: Li^+ , Na^+ , H_3O^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , F^- , OH^-

■ 净结构破坏效应 (breaking effect)

- 电荷/半径比值较小的离子产生较弱电场
- 流动性比纯水强
- 典型例子: K^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , ClO_4^-

能与水形成氢键的基团

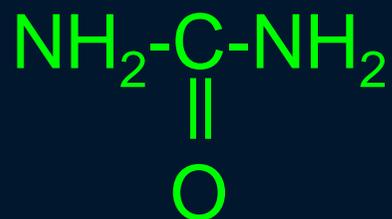
- 羟基
- 氨基
- 羧基
- 酰基
- 亚氨基



水与蛋白质分子的两种
功能基团形成氢键

能形成氢键的中性基团对水结构的影响

- 总氢键数没有显著改变。
- 当氢键部位的分布和定向在几何上与水不相容时，对水结构具有破坏作用
 - 尿素的显著破坏效应





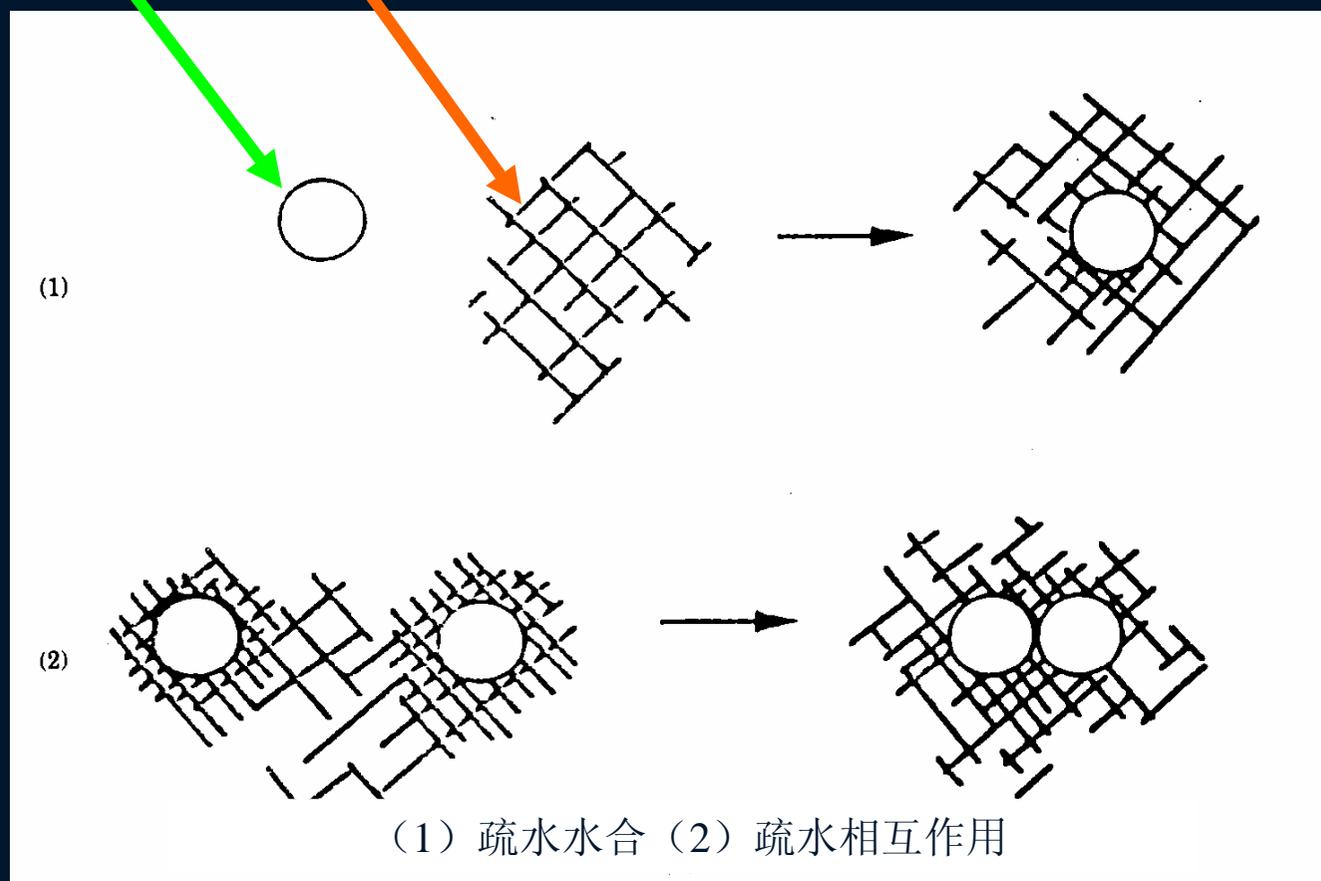
水与非极性基团的相互作用

非极性物质指烃类、脂肪酸、氨基酸和蛋白质的非极性基团

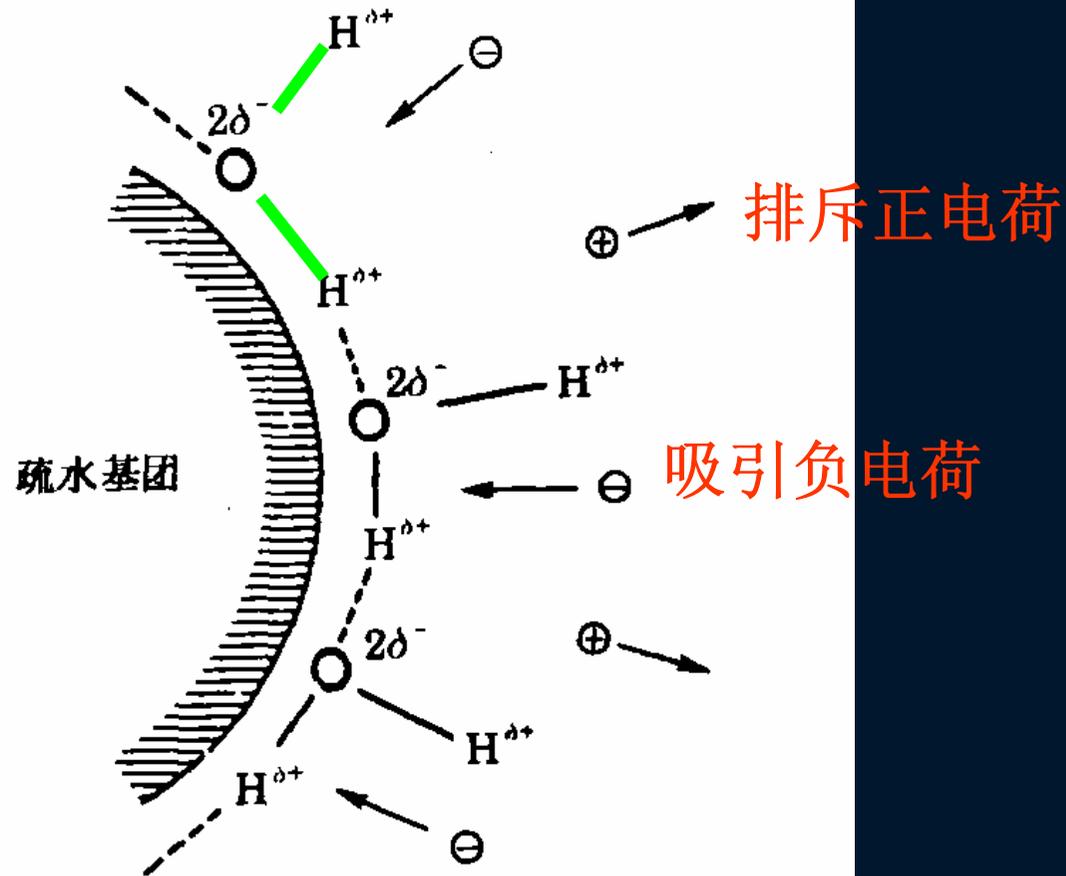
- 疏水水合作用 (hydrophobic hydration)
- 疏水相互作用 (hydrophobic interaction)

“主体”物质——水（20~74个水分子）

“客体”物质——非极性基团



与疏水基团相邻的水的结构





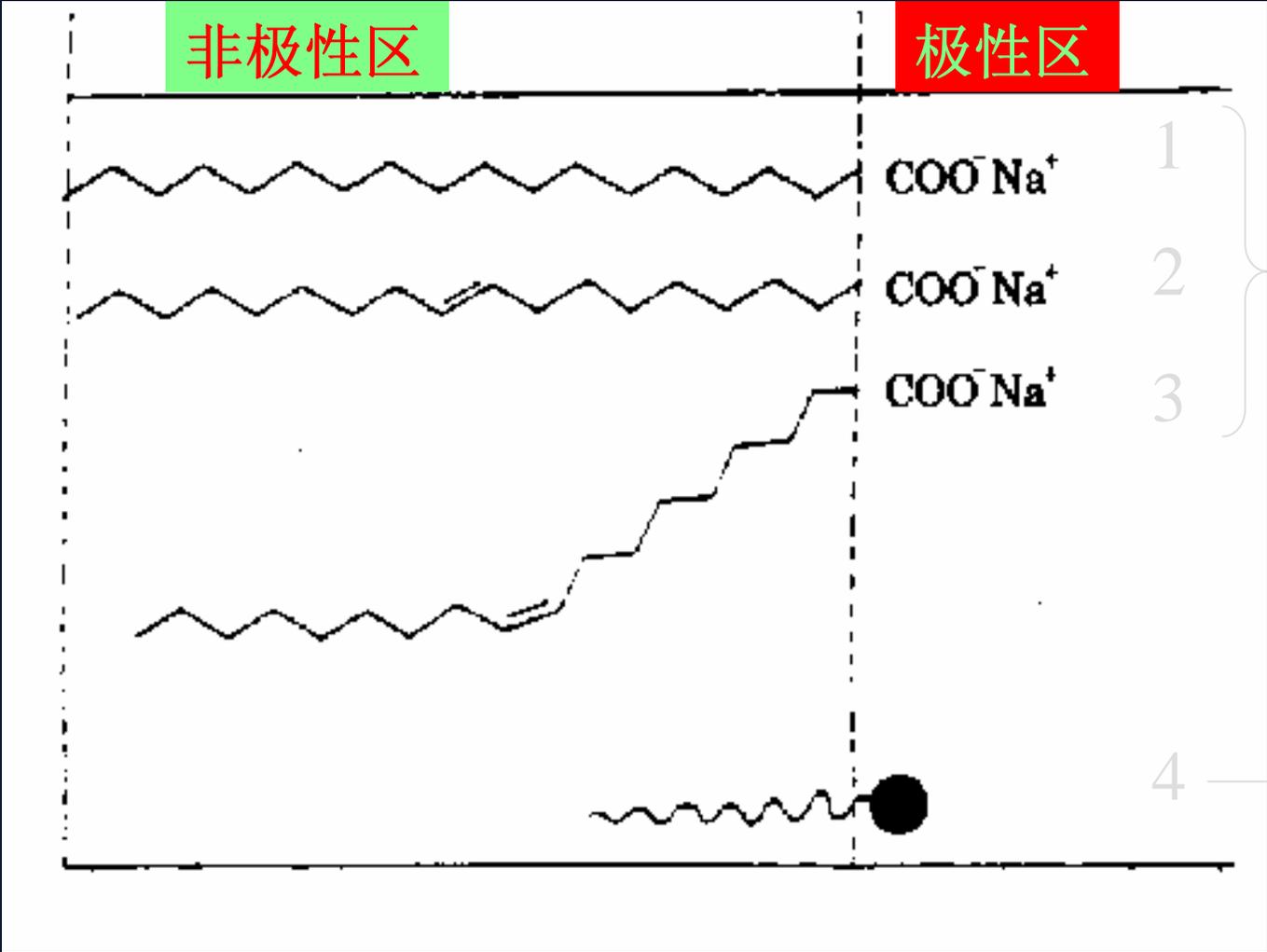
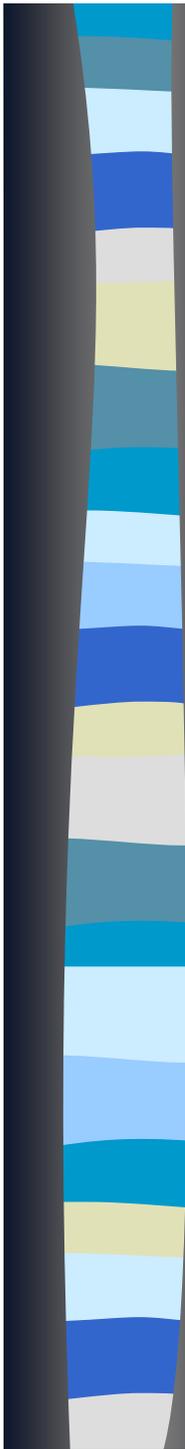
水与双亲分子的相互作用

■ 双亲分子

- 一个分子中同时存在亲水和疏水基团
- 脂肪酸盐、蛋白脂质、糖脂、极性脂质、核酸

■ 胶团

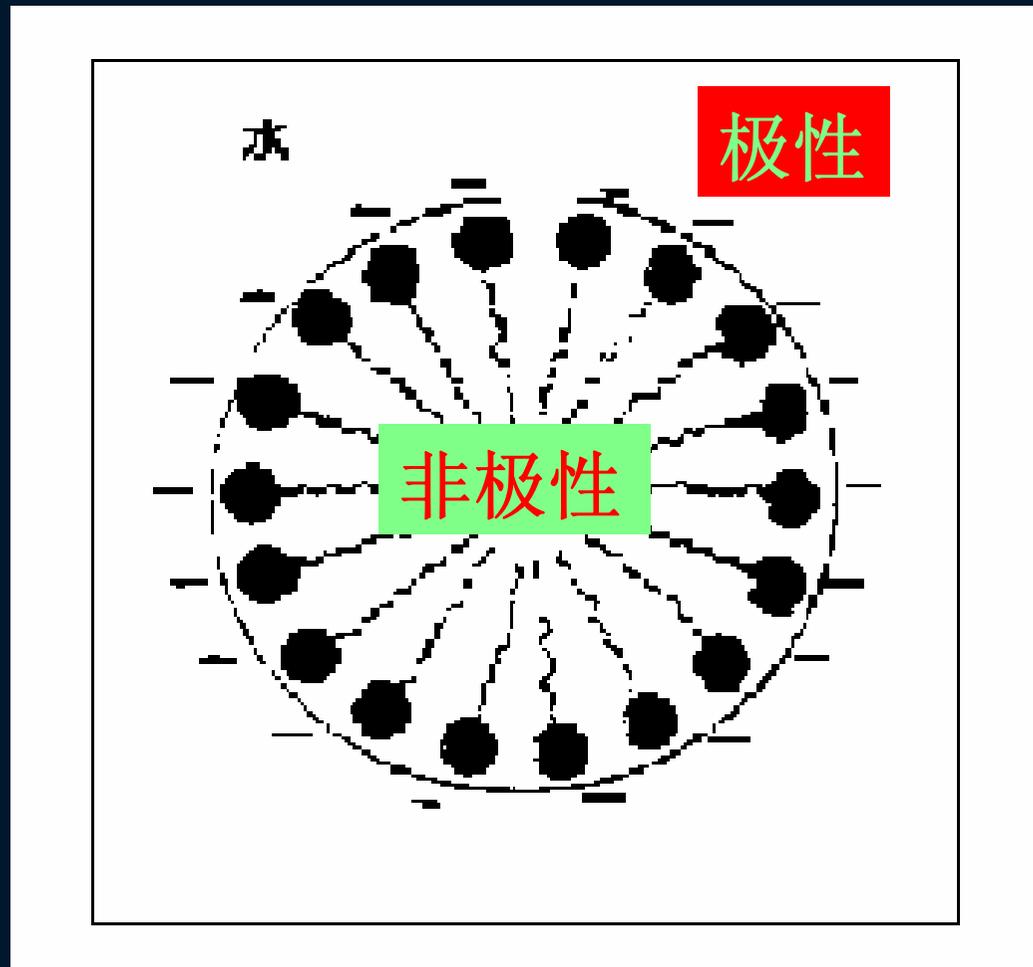
- 双亲分子在水中形成的大分子聚集体
- 分子数目从几百到几千



脂肪酸盐

双亲分子
一般结构

双亲分子的胶团结构





水分活度 A_w

- 水与非水成分缔合强度上的差别
- 比水分含量更可靠，也并非完全可靠
- 与微生物生长和许多降解反应具有相关性

水分活度的定义和测定方法

$$A_w = \frac{f}{f_0}$$

f —— 溶剂（水）的逸度

f_0 —— 纯溶剂（水）的逸度

逸度：溶剂从溶液逃脱的趋势

$$\frac{f}{f_0} \approx \frac{p}{p_0}$$

差别1%



$$A_w = \frac{p}{p_0}$$

仅适合理想溶液

严格



$$A_w \approx \frac{p}{p_0}$$

RVP, 相对蒸汽压



A_w 测定方法

- 密闭容器达到表观平衡后测定压力或相对湿度
- 根据冰点下降测定RVP
- 根据干、湿球温度计，查表读RVP
- 测定精确性为 ± 0.02

水分活度与温度的关系

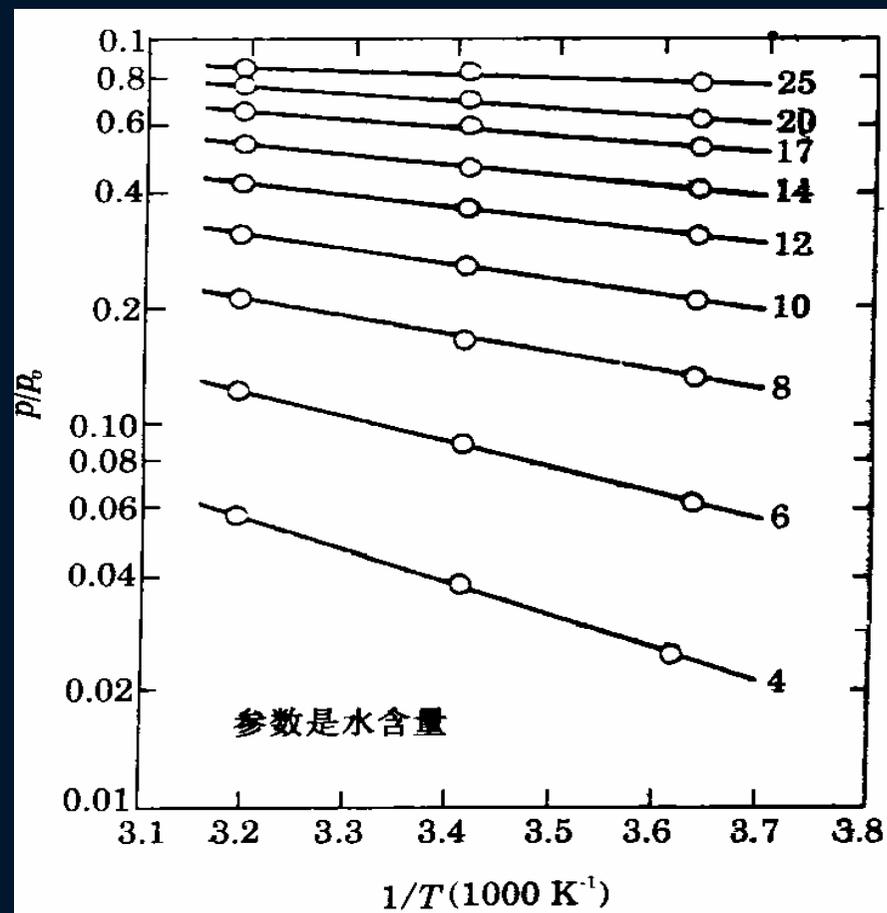
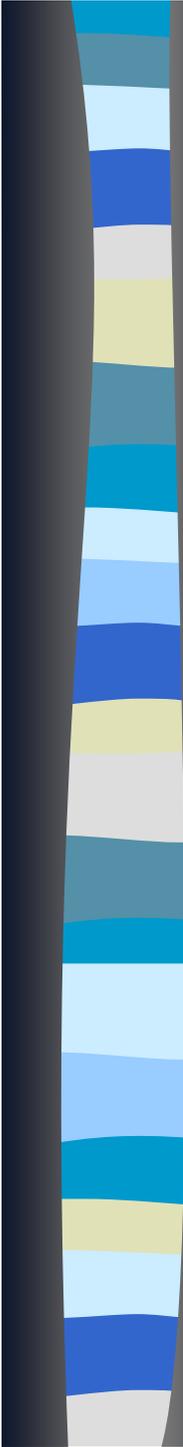


图 2-14 不同水分含量的天然马铃薯淀粉 A_w 和温度的关系



冰点以下食品的 A_w

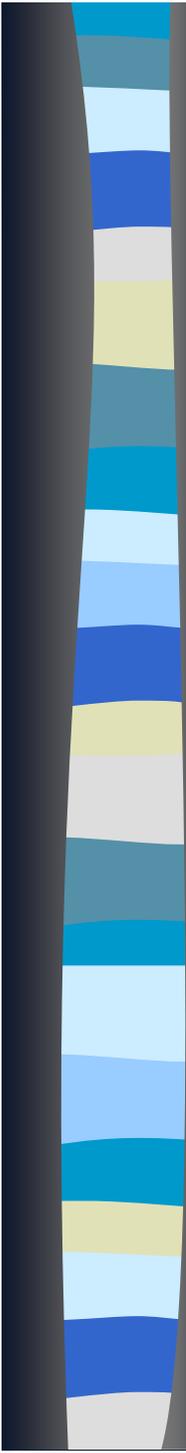
$$A_w = \frac{P_{ff}}{P_{0(scw)}} = \frac{P_{ice}}{P_{0(scw)}}$$

- P_{ff} 部分冻结食品中水的分压
- $P_0(scw)$ 纯的过冷水的蒸汽压
- $P(ice)$ 纯冰的蒸汽压



比较冰点以上和冰点以下 A_w

- 在冰点以上， A_w 是样品组成与温度的函数，前者是主要的因素
- 在冰点以下， A_w 与样品的组成无关，而仅与温度有关，即冰相存在时， A_w 不受所存在的溶质的种类或比例的影响，不能根据 A_w 预测受溶质影响的反应过程
- 不能根据冰点以下温度 A_w 预测冰点以上温度的 A_w
- 当温度改变到形成冰或熔化冰时，就食品稳定性而言，水分活度的意义也改变了



水分吸着等温线

(Moisture sorption isotherms, MSI)

- 在恒定温度下，使食品吸湿或干燥，所得到的食品水分含量（每克干物质中水的质量）与 A_w 的关系曲线。

高水分食品的MSI

从正常至干燥的整个水分含量范围

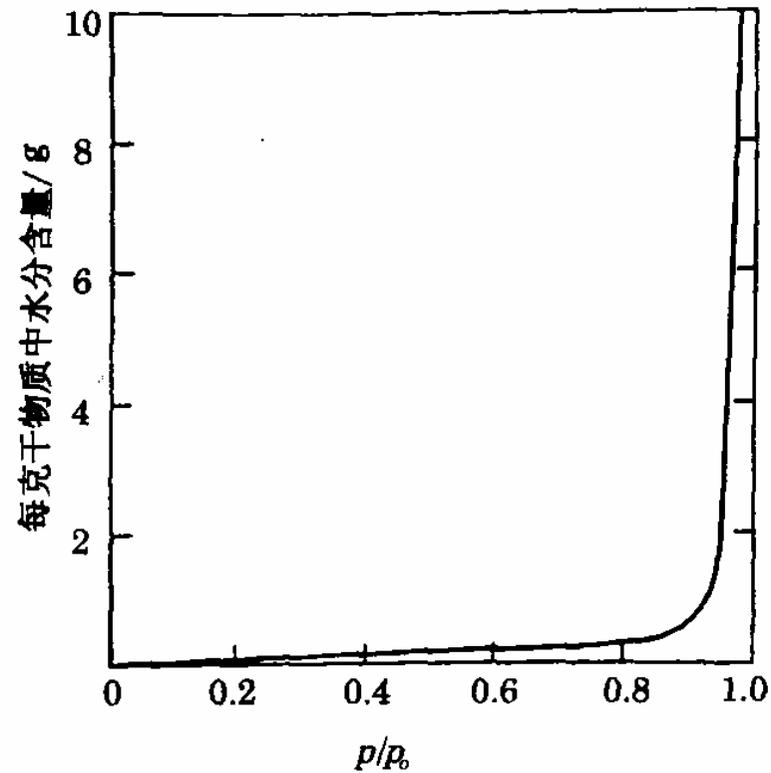


图 2-16 宽水分含量范围的水分吸着等温线

低水分食品的MSI

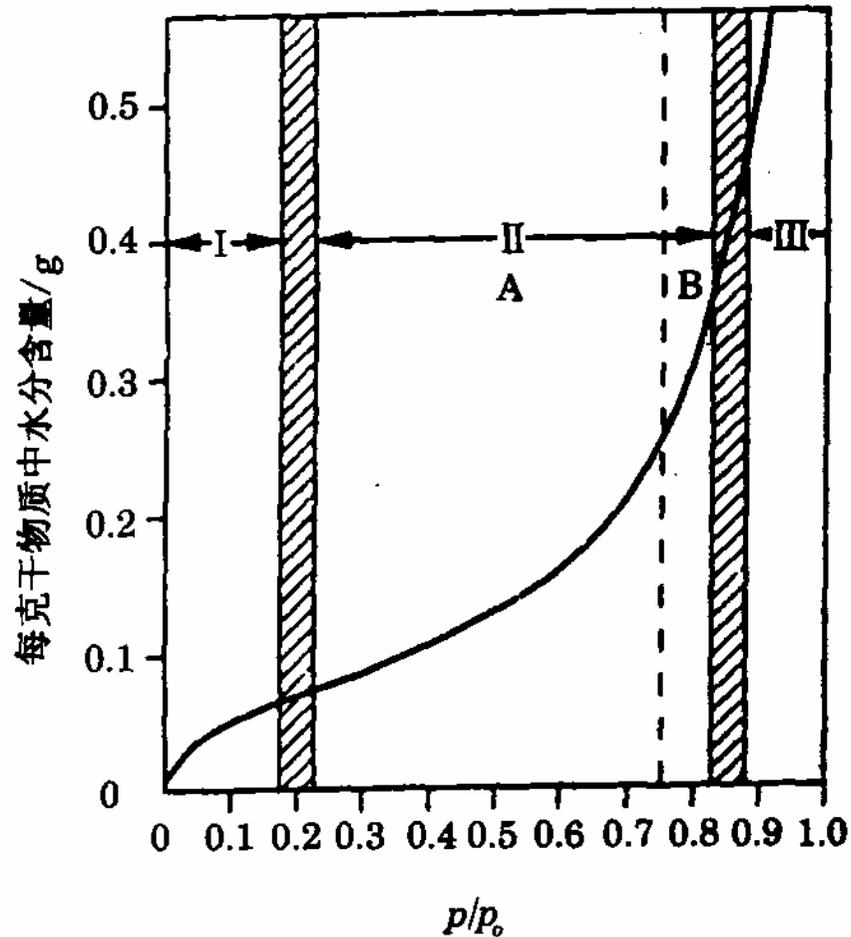


图 2-17 食品低水分部分水分吸着等温线的一般形式

回吸等温线

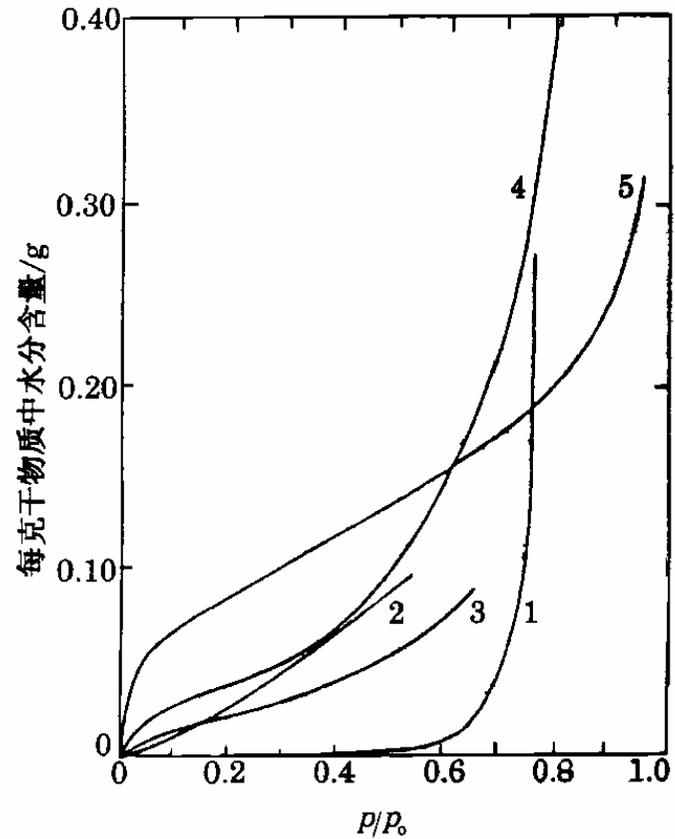


图 2-18 各种食品和生物物质的回吸等温线

除No.1是40°C外,其余的都是20°C

1—糖果(主要成分是蔗糖粉)

2—喷雾干燥菊苣提取物

3—焙烤哥伦比亚咖啡

4—猪胰酶提取物

5—天然大米淀粉

MSI的分区

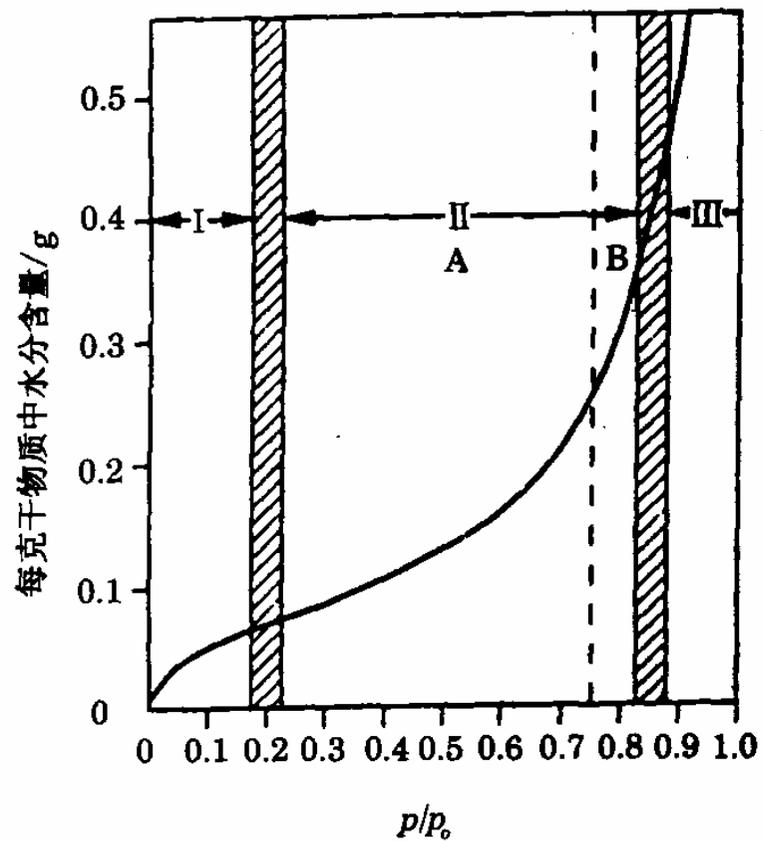


图 2-17 食品低水分部分水分吸着等温线的一般形式

区 I 的水的性质

- ◆ 最强烈地吸附
- ◆ 最少流动
- ◆ 水—离子或水—偶极相互作用
- ◆ 在 -40°C 不结冰
- ◆ 不能作为溶剂
- ◆ 看作固体的一部分
- ◆ 构成水和邻近水
- ◆ 占总水量极小部分

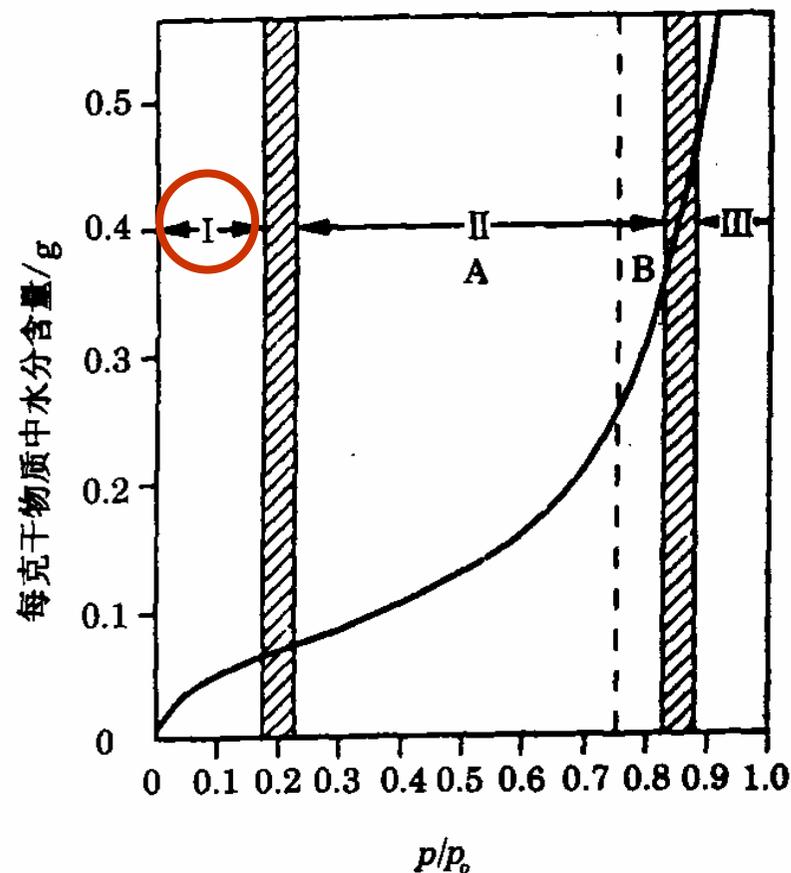


图 2-17 食品低水分部分水分吸着等温线的一般形式

区II的水的性质

- 通过氢键与相邻的水分子和溶质分子缔合
- 流动性比体相水稍差
- 大部分在 -40°C 不结冰
- 导致固体基质的初步肿胀
- 多层水
- 区I和区II的水占总水分的5%以下

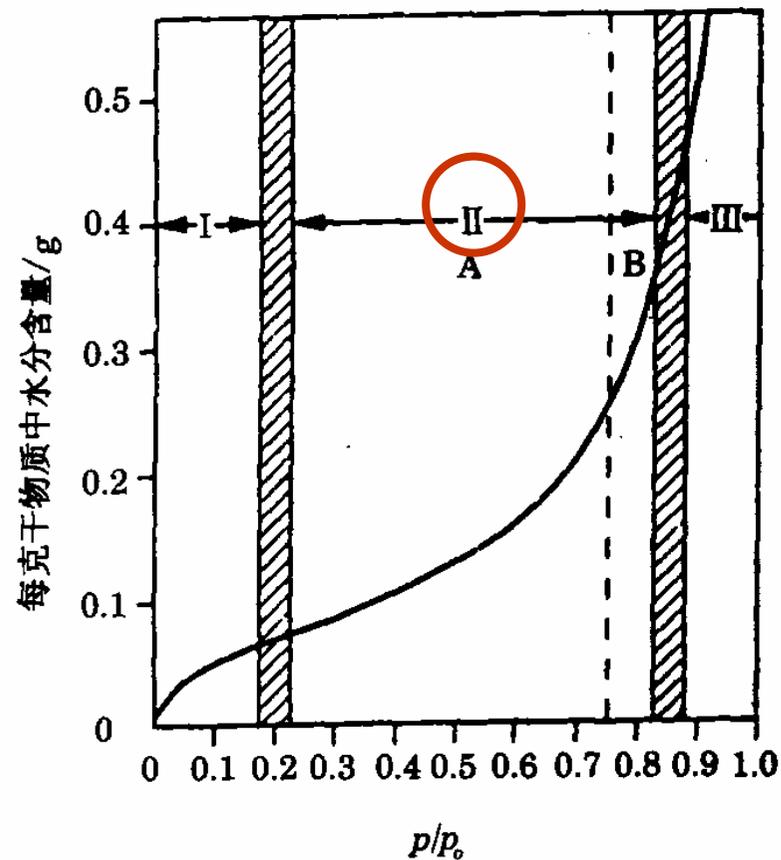


图 2-17 食品低水分部分水分吸着等温线的一般形式

区III的水的性质

- 体相水
- 被物理截留或自由的
- 宏观运动受阻
- 性质与稀盐溶液中的水类似
- 占总水分的95%以上

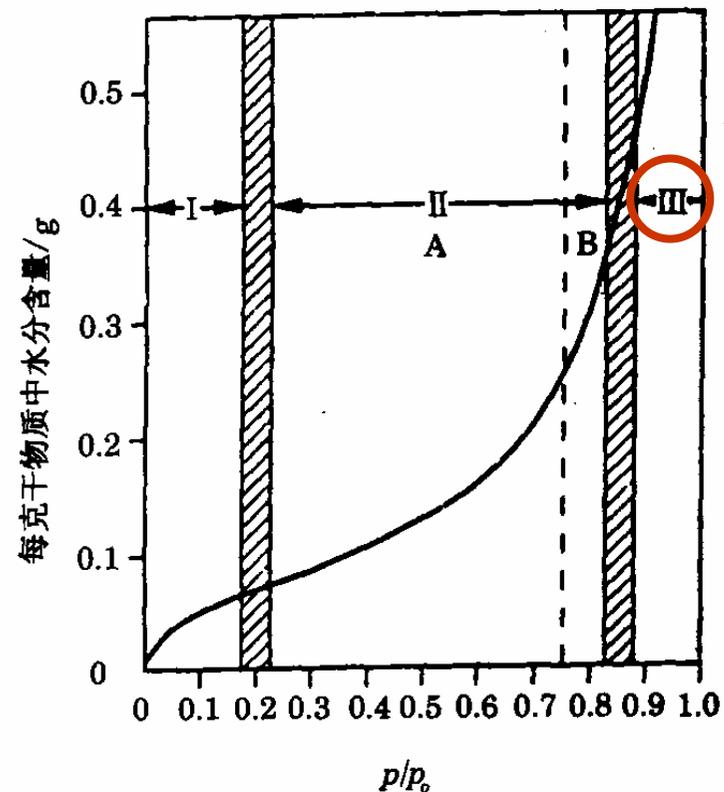


图 2-17 食品低水分部分水分吸着等温线的一般形式

MSI与温度的关系

- 水分含量一定
 $T \uparrow, A_w \uparrow$
- A_w 一定
 $T \uparrow, \text{水分含量} \downarrow$

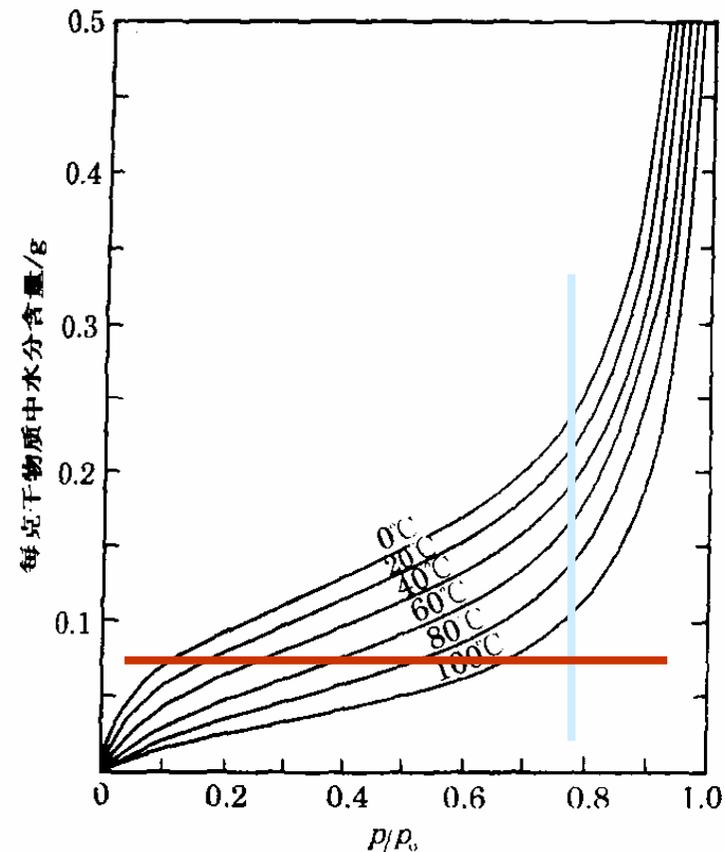


图 2-19 在不同温度下马铃薯的水分吸着等温线

滞后现象

- 回吸：把水加到干的样品中
- 解吸：先使样品吸水饱和，再干燥
- 回吸与解吸所得的等温线不重叠现象即为“滞后现象”
(Hysteresis)

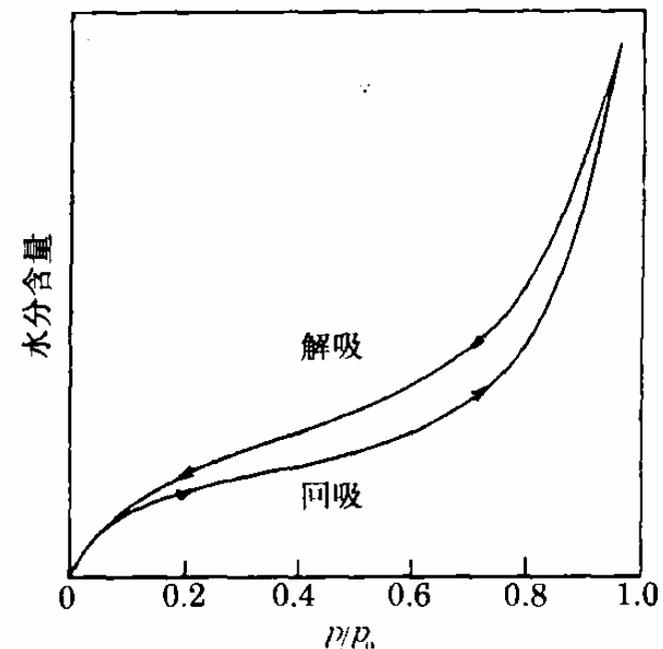


图 2-20 一种(非特定品种)食品的水分吸着等温线滞后环

水分活度与食品稳定性

表 2-5

食品中水分活度与微生物生长

Aw范围	在此范围内的最低水分活度一般所能抑制的微生物	在此水分活度范围内的食品
10.0~0.95	假单胞菌、大肠杆菌变形杆菌、志贺氏菌属、克雷伯氏菌属、芽孢杆菌、产气荚膜梭状芽孢杆菌、一些酵母	极易腐败变质(新鲜)食品、罐头水果、蔬菜、肉、鱼以及牛乳;熟香肠和面包;含有约40%(质量分数)蔗糖或7%氯化钠的食品
0.95-0.91	沙门氏杆菌属、溶副血红蛋白弧菌、肉毒梭状芽孢杆菌、沙雷氏杆菌、乳酸杆菌属、足球菌、一些霉菌、酵母(红酵母、毕赤氏酵母)	一些干酪(英国切达、瑞士、法国明斯达、意大利波萝伏洛)、腌制肉(火腿)、一些水果汁浓缩物;含有55%(质量分数)蔗糖或12%氯化钠的食品
0.91-0.87	许多酵母(假丝酵母、球拟酵母、汉逊酵母)小球菌	发酵香肠(萨拉米)、松蛋糕、干的干酪、人造奶油65%(质量分数)蔗糖(饱和)或15%氯化钠的食品
0.87-0.80	大多数霉菌(产生毒素的青霉菌)、金黄色葡萄球菌、大多数酵母菌属(拜耳酵母)Spp、德巴利氏酵母菌	大多数浓缩水果汁、甜炼乳、巧克力糖浆、碱糖浆和水果糖浆、面粉、米、含有15%~17%水分的豆类食品、水果蛋糕、家庭自制火腿、微晶糖膏、重油蛋糕
0.80~0.75	大多数嗜盐细菌、产真菌毒素的曲霉	果酱、加柑橘皮丝的果冻、杏仁酥糖、糖渍水果、一些棉花糖
0.75~0.65	嗜旱霉菌(谢瓦曲霉、白曲霉、 <i>Wallemia Sebi</i>)、二孢酵母	含有约10%水分的燕麦片、颗粒牛乳糖、砂性软糖、棉花糖、果冻、糖蜜、粗蔗糖、一些果干、坚果
0.65~0.60	耐渗透压酵母(鲁酵母)、少数霉菌(刺孢曲霉、二孢红曲霉)	含约15%~20%水分的果干、一些太妃糖与焦糖,蜂蜜
0.5	微生物不增殖	含约12%水分的酱,含约10%水分的调味料
0.4	微生物不增殖	含约5%水分的全蛋粉
0.3	微生物不增殖	含3%~5%水分的曲奇饼、脆饼干、面包硬皮等
0.2	微生物不增殖	含2%~3%水分的全脂奶粉、含约5%水分的脱水蔬菜、含约5%水分的玉米片、家庭自制的曲奇饼、脆饼干