

# 第三章 碳水化合物

中国农业大学  
食品科学与营养工程学院



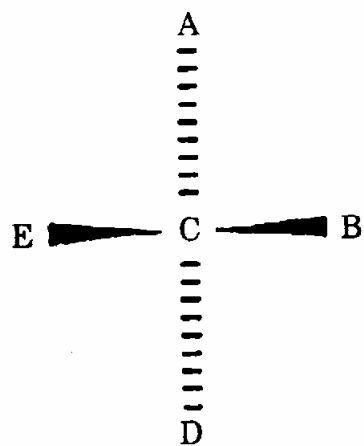
## 3.1 食品中的碳水化合物

- 存在于所有的谷物、蔬菜、水果及可食植物中
- 提供膳食热量
- 提供质构、口感和甜味
- 表达式 $C_x(H_2O)_y$
- 包括单糖、低聚糖以及多糖
- 最丰富的碳水化合物是纤维素

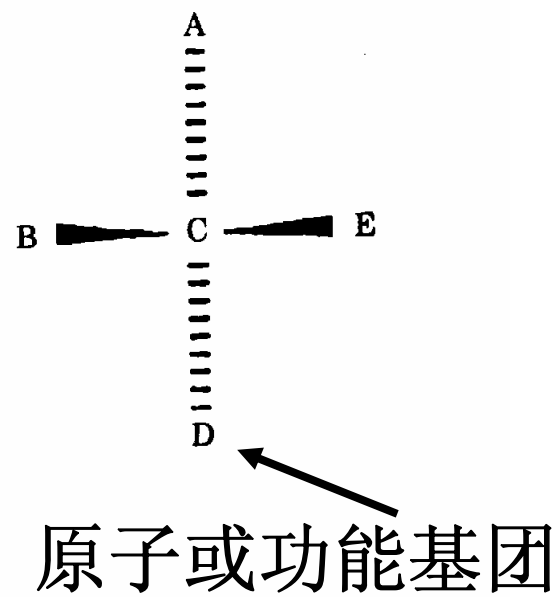
# 3.2 单糖

## 一、结构

### ■ 手性碳原子



镜



# $\alpha$ -与 $\beta$ -构型

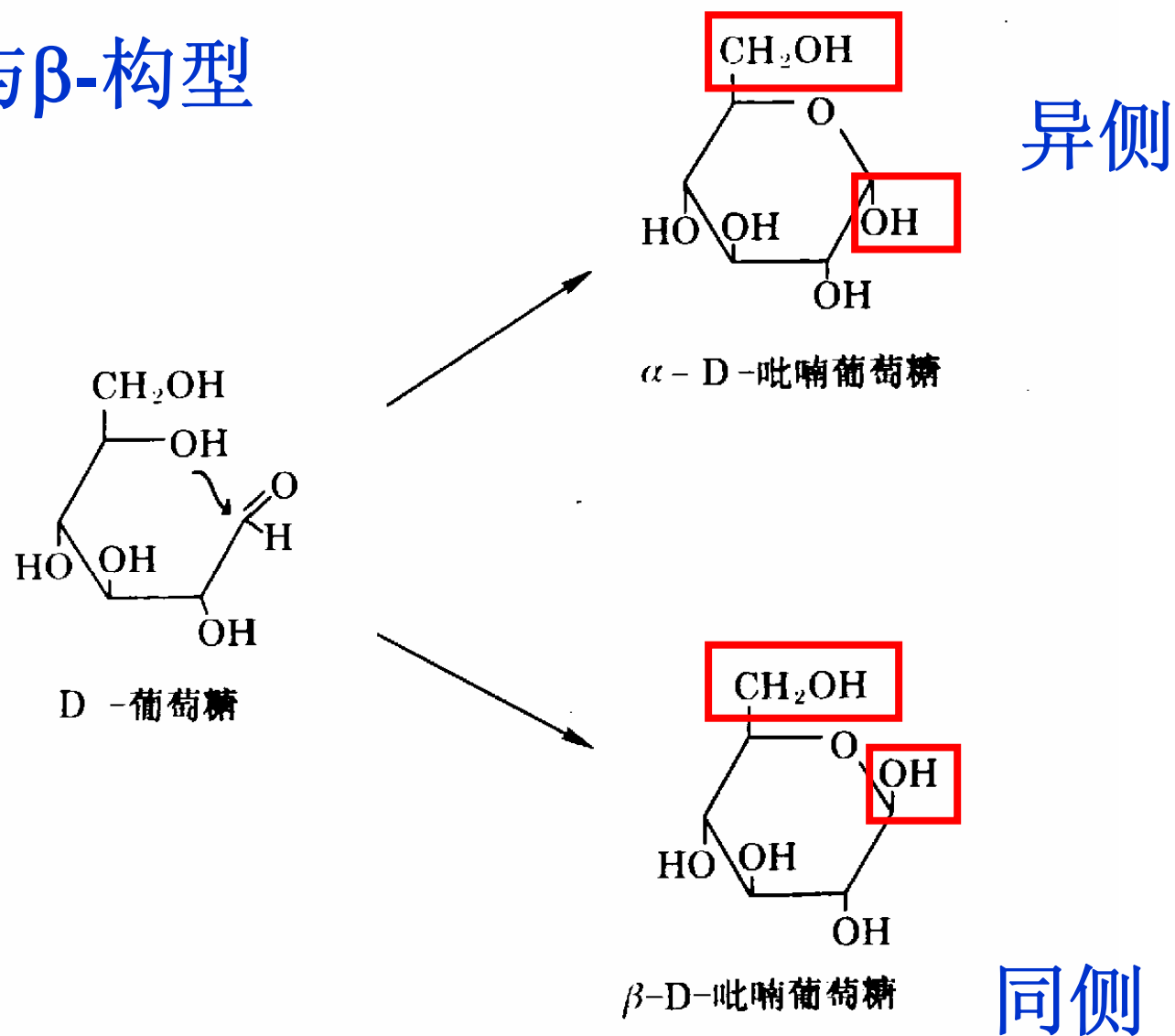
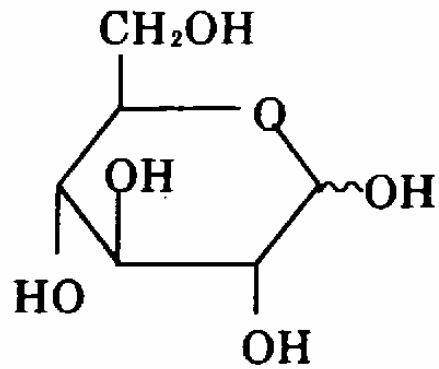
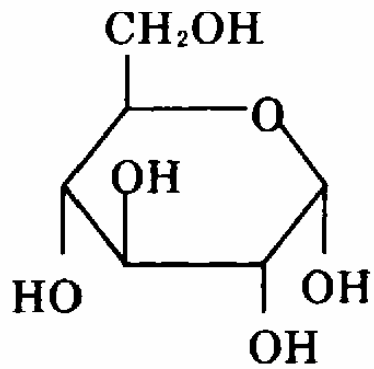


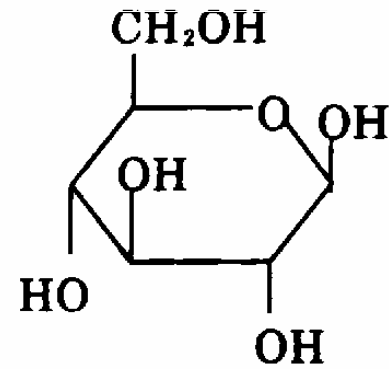
图 3-2 D-葡萄糖环状形成



D-吡喃葡萄糖



$\alpha$ -D-吡喃葡萄糖



$\beta$ -D-吡喃葡萄糖

图 3-3 D-葡萄糖端基异构体

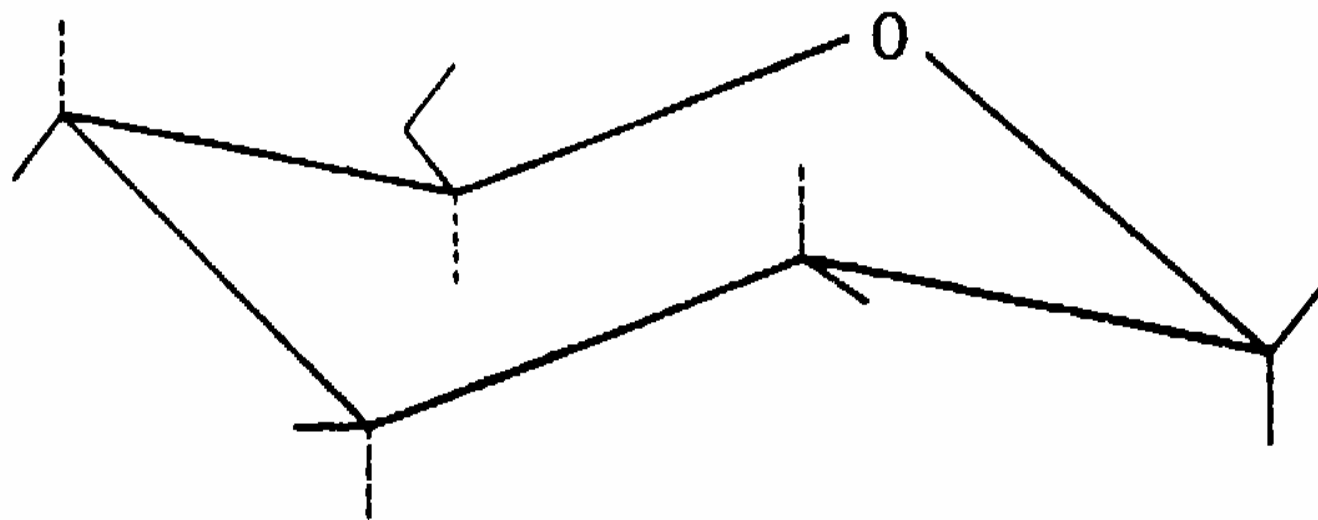


图 3-4 椅式吡喃环

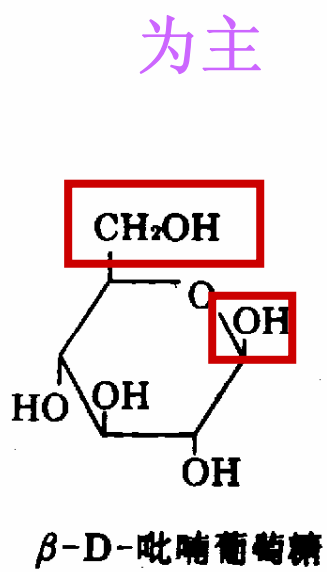
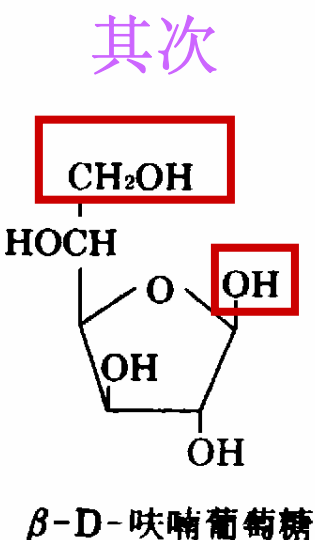
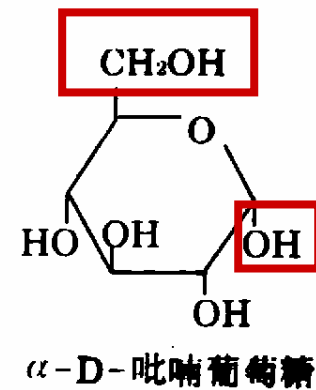
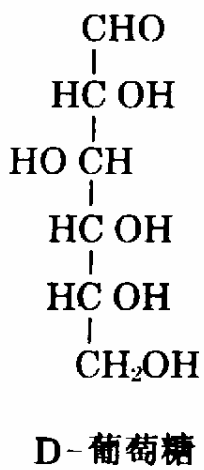
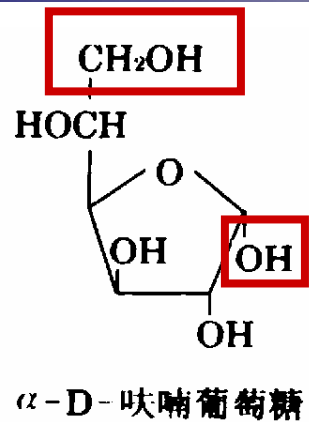


图 3-8 D-葡萄糖环式与开环式相互转换



## 二、糖苷

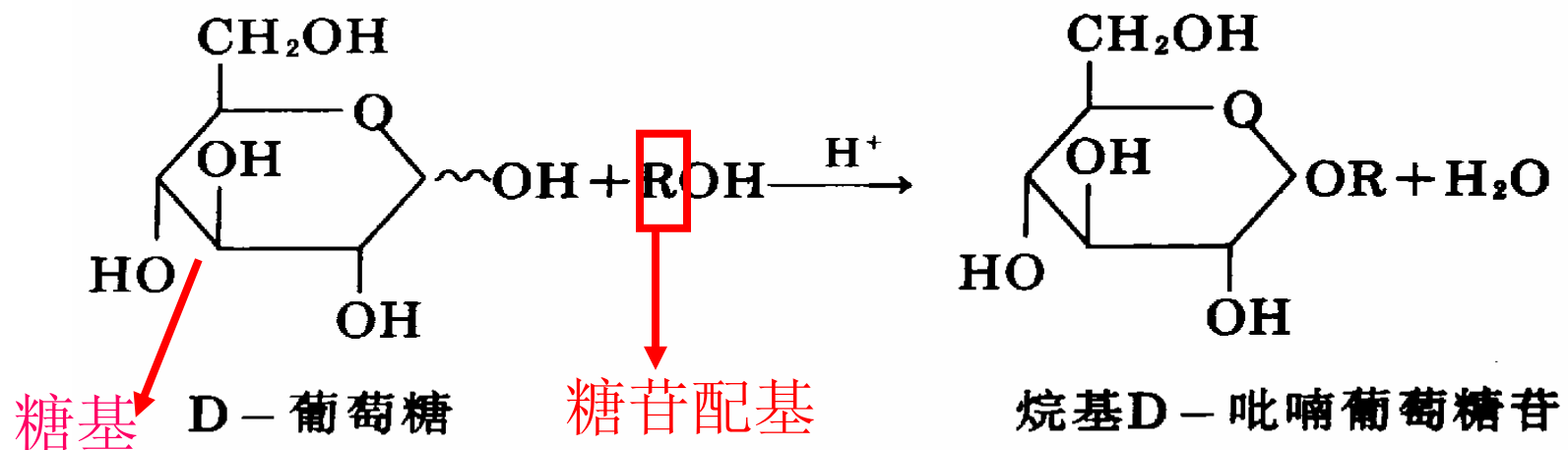
### 糖苷～功能特性

- 黄酮糖苷：具有苦味和其它风味和颜色
- 毛地黄苷：强心剂
- 皂角苷：起泡剂和稳定剂
- 甜菊苷：甜味剂




# O-糖苷

- 糖在酸性条件下与醇发生反应，失去水后形成的产品。
- 糖苷一般含有呋喃或吡喃糖环。



糖苷的形成提高了配糖基的水溶性



# O-糖苷的性质

- 在中性和碱性条件下一般是稳定的
- 在酸性条件下能被水解
- 可被糖苷酶水解

# N-糖苷

■ 糖+胺 $\text{RNH}_2 \longrightarrow$  氨基葡萄糖苷 (N-糖苷)

■  $\text{R}=\text{H}$

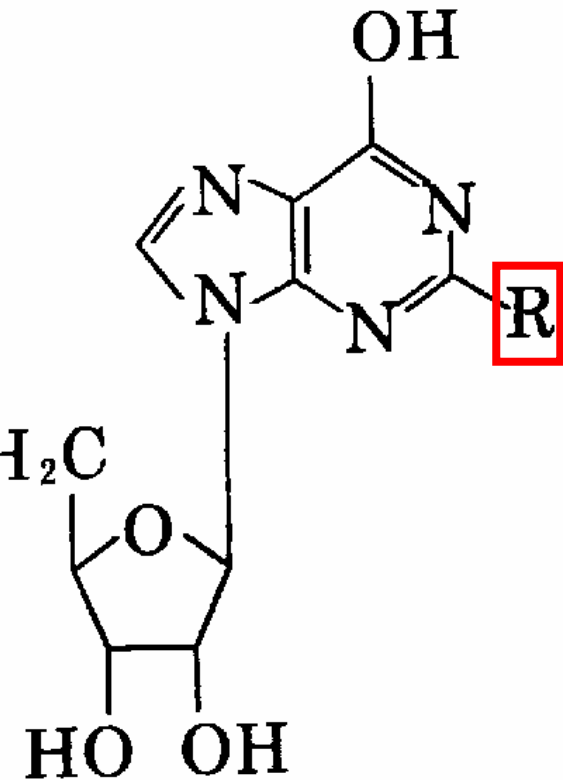
□ 肌苷5'-单磷酸盐

■  $\text{R}=\text{OH}$

□ 黄苷5'-单磷酸盐  $\text{Na}_2\text{O}_3\text{POH}_2\text{C}$

■  $\text{R}=\text{NH}_2$

□ 鸟苷5'-单磷酸盐



# S-糖苷

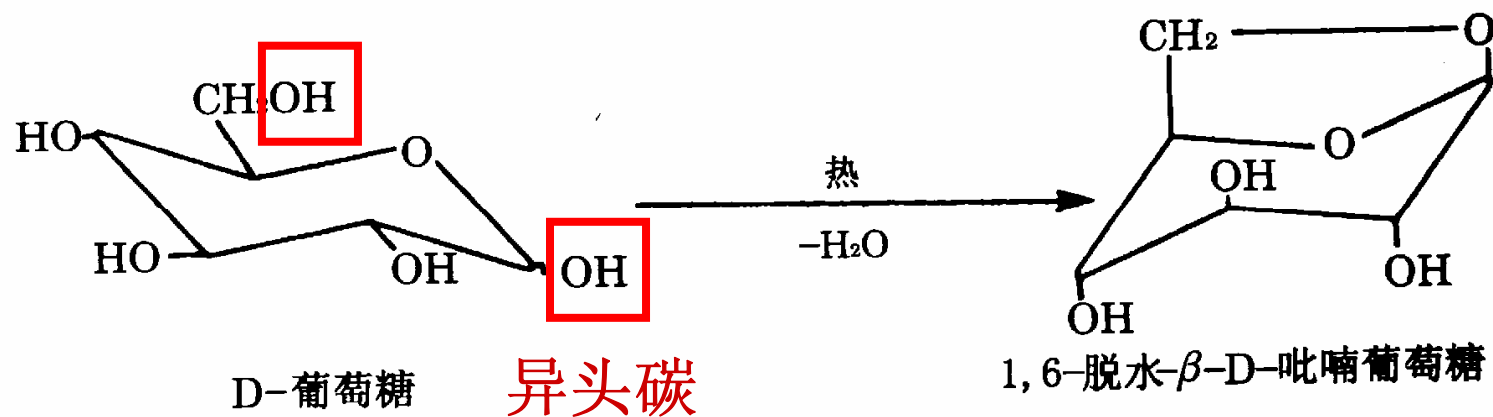
糖+硫醇RSH  $\longrightarrow$  硫葡萄糖苷（S-糖苷）

糖基与糖苷配基之间有一硫原子

芥菜子和辣根的组分

# 分子内糖苷

- O-供体基团是同一分子中的-OH
- 高温热解
- 产生苦味



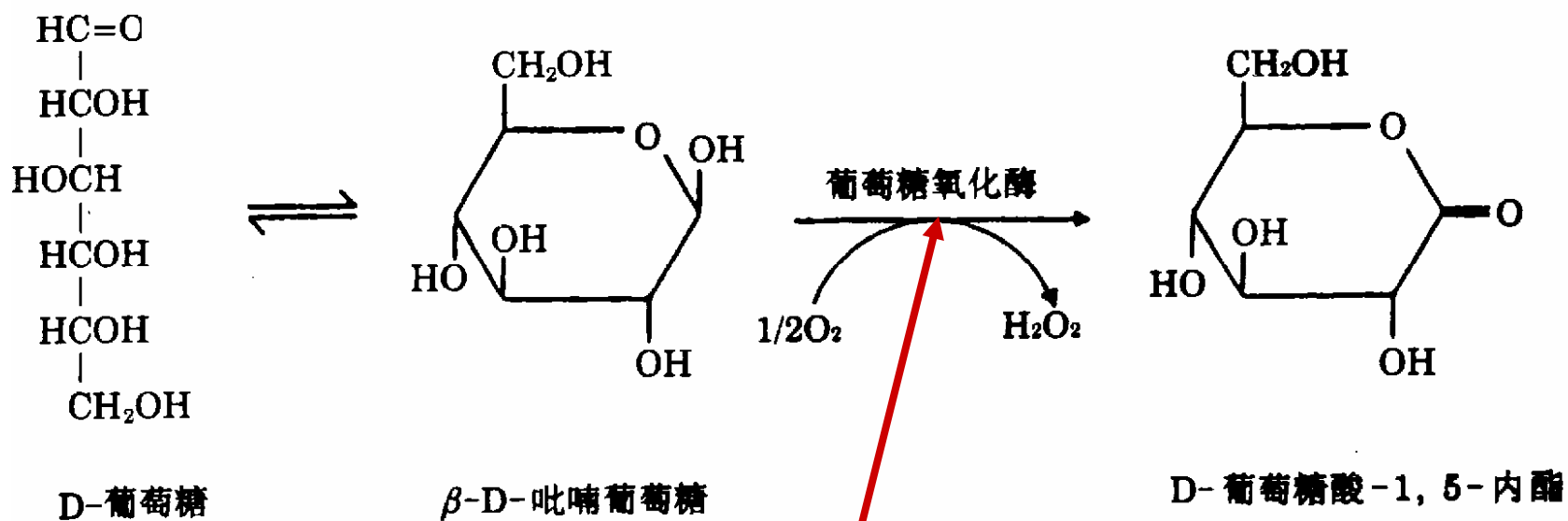


# 生氰糖苷

- 降解时产生氰化氢
- 杏仁、木薯、高粱、竹笋和菜豆
- 为防止氰化物中毒，必须充分煮熟后再充分洗涤

### 三、氧化反应

D-葡萄糖在葡萄糖氧化酶的作用下可被氧化成D-葡萄糖酸，并形成内酯。



加入 $H_2O_2$ 酶，消耗 $H_2O_2$ ，使反应继续进行

# $\delta$ -内酯

- 闭环是酯，加热后开环是酸
- 内酯是一种温和的酸化剂
  - 完全水解需要3h，随着水解不断进行，质子均匀缓慢地释放出来，pH逐渐下降，慢慢酸化
- 在豆制品中，形成三维网络结构，细嫩的凝胶结构
- 在焙烤食品中作为膨松剂的一个组分
  - 缓慢释放的 $H^+$ 与 $CO_3^{2-}$ 结合，缓慢释放 $CO_2$
- 也适用于肉制品与乳制品



## 四、还原反应

- 双键加氢称为氢化。
- D-葡萄糖的羰基在一定压力、催化剂镍存在下加氢还原成羟基，得到D-葡萄糖醇（山梨醇）

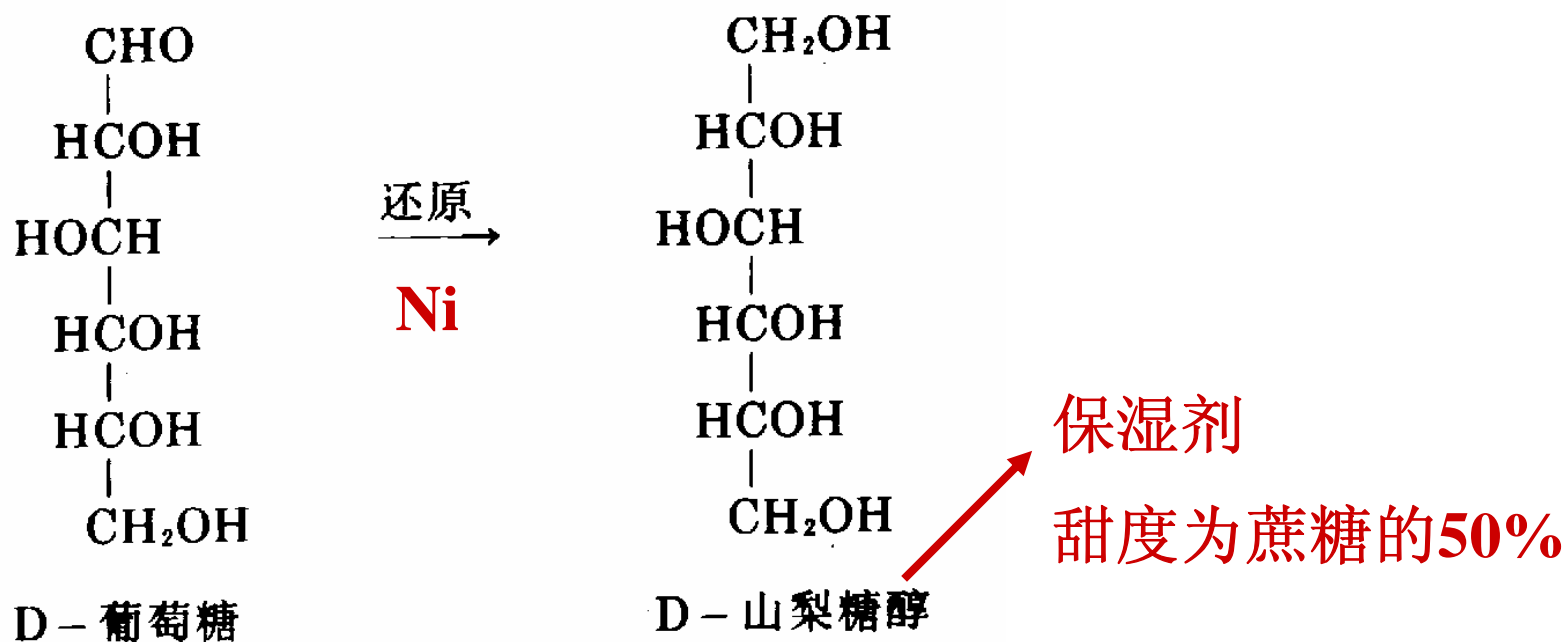
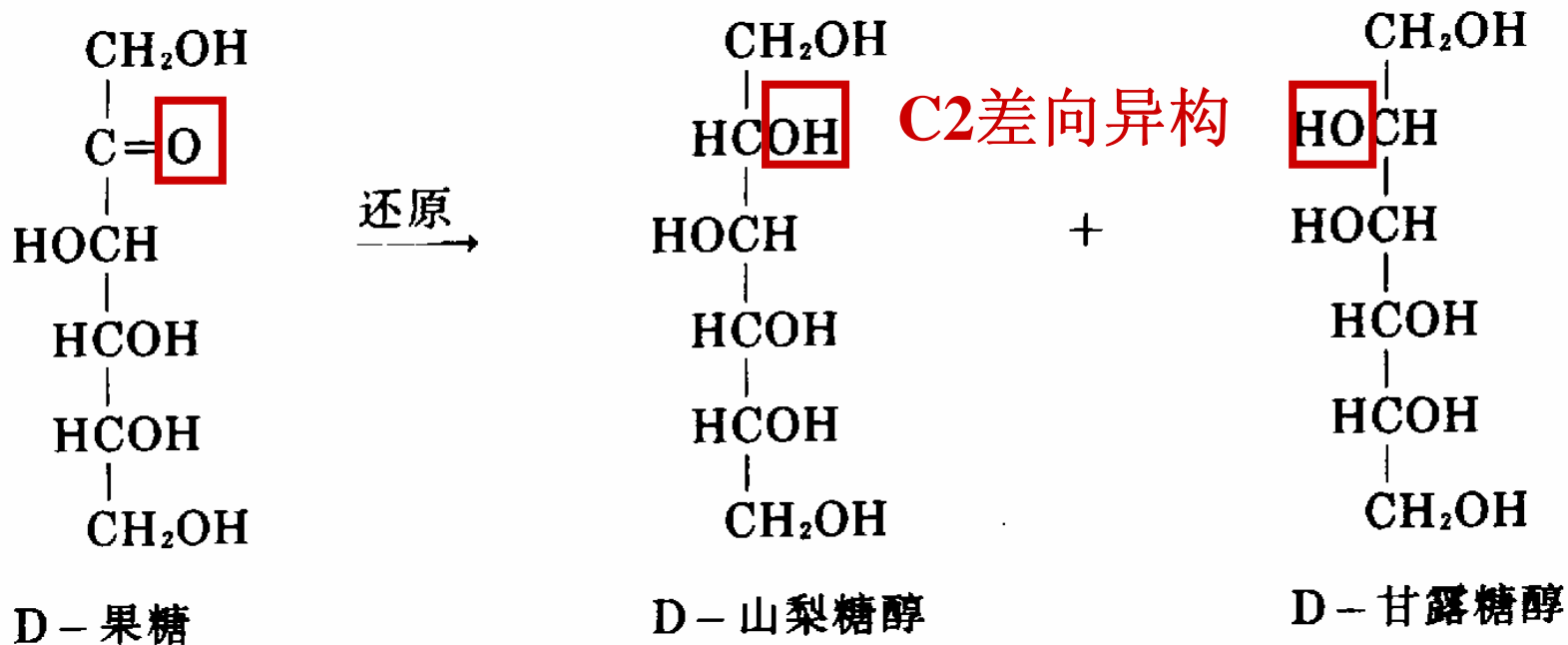


图 3-11 D-葡萄糖还原

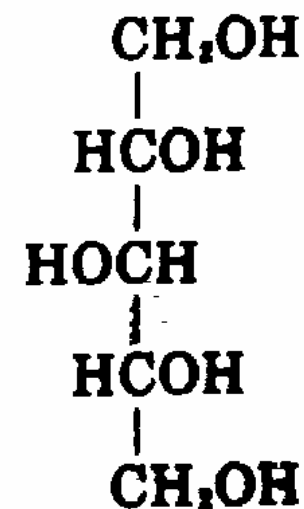
# 甘露糖醇

- 甜度为蔗糖的65%
- 应用于硬糖、软糖和不含糖的巧克力中
- 保湿性小，作为糖果的包衣



# 木糖醇

- 由半纤维素制得的木糖氢化
- 甜度为蔗糖的70%
- 在硬糖或胶姆糖中替代蔗糖
- 防止龋齿，治疗糖尿病
- 注意安全性



木糖醇

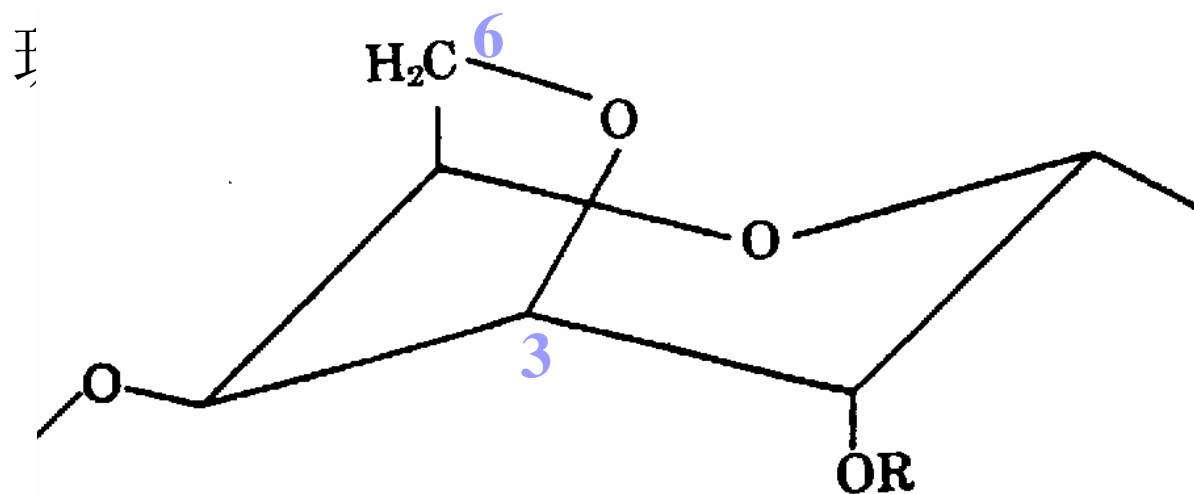
## 五、酯化与醚化

### 酯化

- 糖中羟基与有机酸和无机酸相互作用生成酯
- 天然多糖中存在醋酸酯、磷酸酯（马铃薯淀粉）、硫酸酯（卡拉胶）等羧酸酯
- 蔗糖酯是一种很好的乳化剂
- 卡拉胶中含有硫酸酯基（ $\text{OSO}_3^-$ ），和酸性饮料中带正电荷的蛋白质结合，是一种很好的乳化、稳定剂

# 醚化

- 进一步改良功能性
- 红藻多糖C<sub>3</sub>与C<sub>6</sub>间形成内醚（3,6-脱水环）



3,6-脱水- $\alpha$ -D-  
半乳糖吡喃基



## 六、非酶褐变

- 氧化或酶促褐变

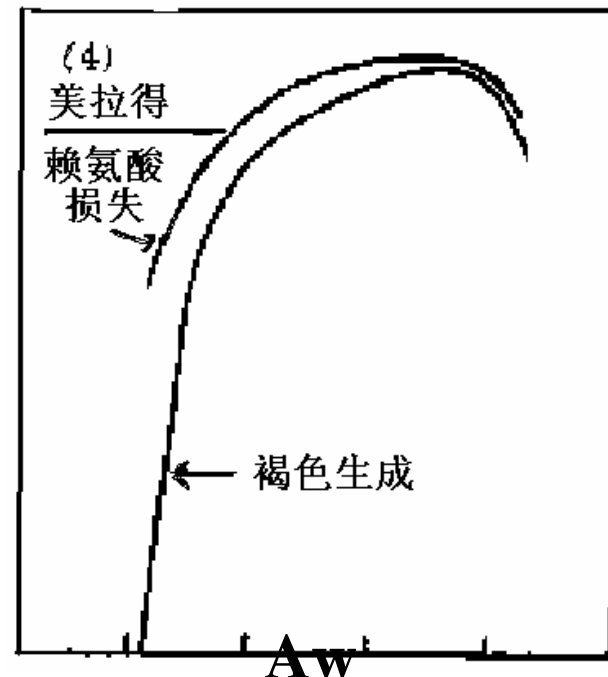
- 氧或酚类物质在多酚氧化酶催化下的反应
- 例如：水果切片

- 非氧化或非酶促褐变

- 焦糖化反应
- 美拉德反应

# Maillard反应

- 还原糖（主要是葡萄糖）与游离氨基酸或氨基酸残基的游离氨基发生羰氨反应
- 反应物三要素：包括含有氨基的化合物（一般是蛋白质）、还原糖和一些水
- 产生风味和颜色
  - 期望
    - 牛奶巧克力风味
    - 糖果风味
  - 不期望的
    - 营养（氨基酸）损失
    - 有毒、致突变物质的产生



# Maillard反应过程

还原糖+胺

↓  
葡基胺（无色）

↓  
Amadori重排

↓  
1-氨基-1-脱氧-D果糖衍生物

↓  
pH ≤ 5

↓  
5-羟甲基-2-呋喃甲醛

↓  
(HMF)

↓  
pH > 5

↓  
快速聚合，生成深色物质



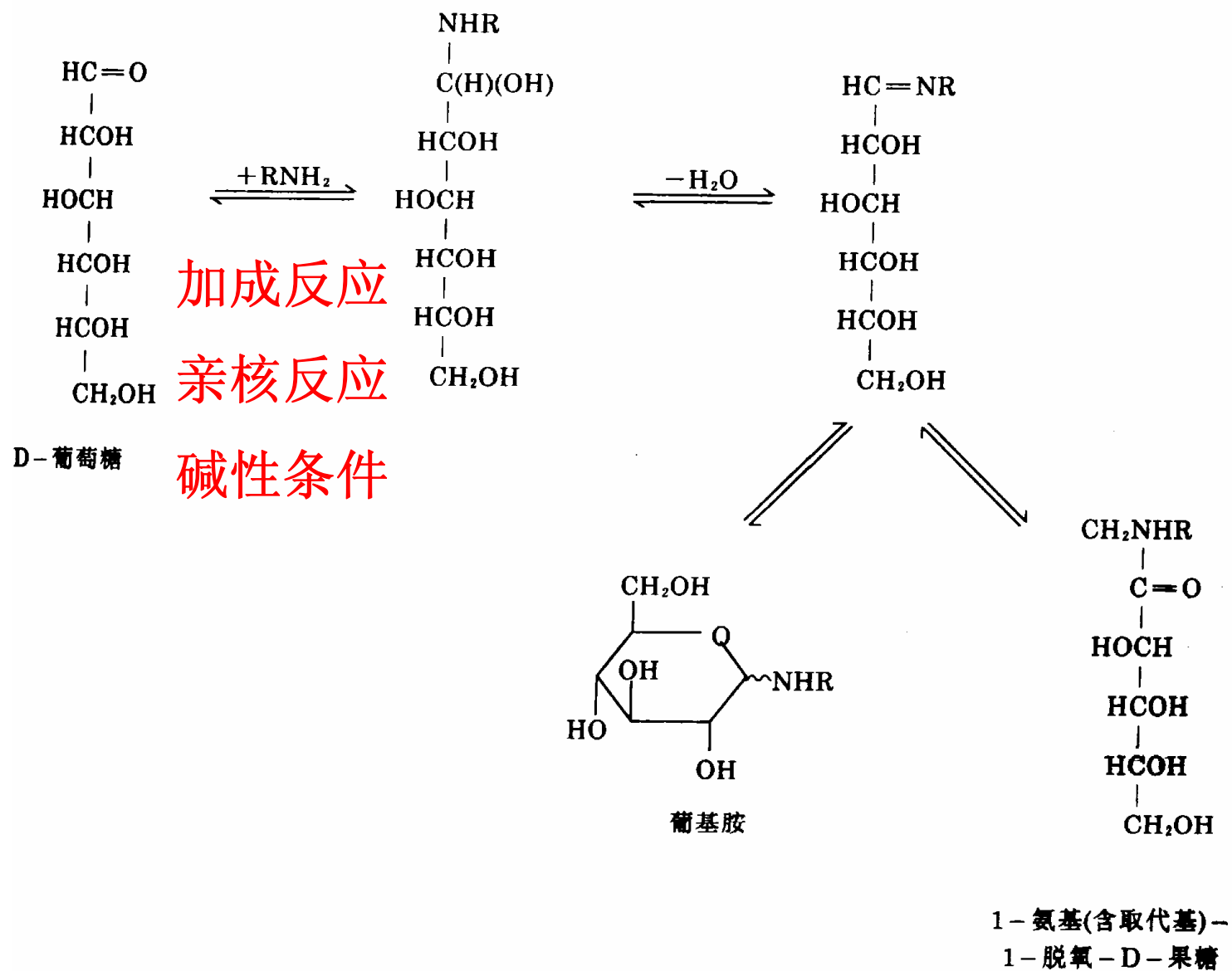
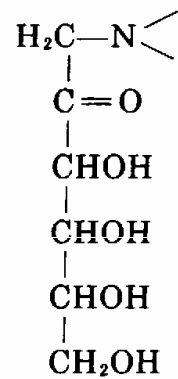
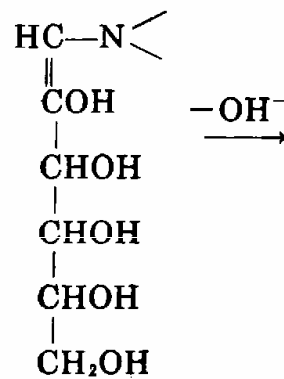
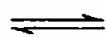


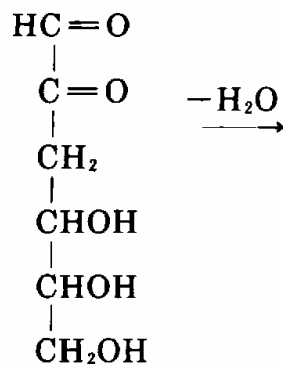
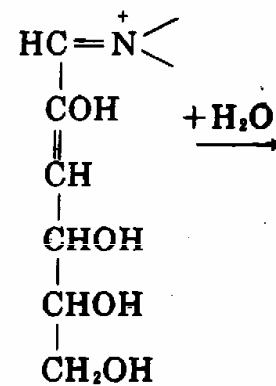
图 3-15 D-葡萄糖与胺(RNH<sub>2</sub>)反应形成葡基胺和经Amadori重排



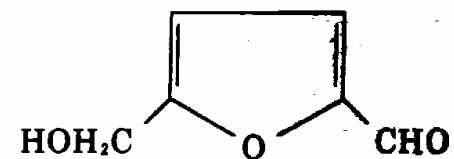
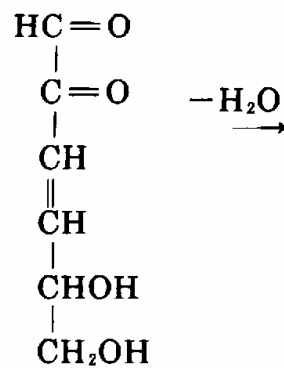
Amadori  
产物



1,2-烯胺醇



3-脱氧-  
己糖醛酮



5-羟甲基-  
2-呋喃甲醛

图 3-16 Amadori产物转变成HMF



# Maillard 反应最适条件

- Maillard本人的研究，褐变程度为  
D-木糖>L-阿拉伯糖>己糖>二糖
- 酮糖在褐变中遵循不同的机制，  
D-果糖<D-葡萄糖
- 中等水分含量
- pH 7.8~9.2（偏碱性）
- 金属离子
  - Cu与Fe促进褐变
  - Fe(III)>Fe(II)



# 抑制Maillard反应的方法

- 稀释或降低水分含量
- 降低pH
- 降低温度
- 除去一种作用物
  - 加入葡萄糖转化酶，除去糖，减少褐变
- 色素形成早期加入还原剂（亚硫酸盐）



# 营养变化

- 部分氨基酸的损失
- 尤其是必需氨基酸L-赖氨酸  
含有2个氨基，第一限制氨基酸
- 组氨酸和精氨酸侧链中含有含氮基团



# 焦糖化反应

- 直接加热糖和糖浆
- 热解反应引起糖分子脱水，双键引入糖环，产生不饱和环中间物（呋喃）
- 共轭双键吸收光，产生颜色
- 少量酸和盐可以加速反应
- 不同催化剂产生不同类型的色素



# 三种商品化焦糖色素

蔗糖通常被用来制造焦糖色素和风味物

## ■ 耐酸焦糖色素

- 亚硫酸氢铵催化
- 应用于可乐饮料、酸性饮料
- 生产量最大

## ■ 焙烤食品用色素

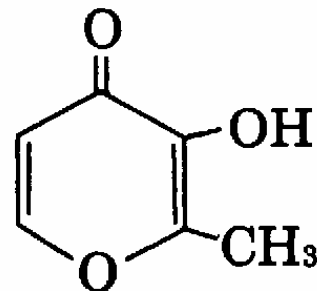
- 糖与胺盐加热，产生红棕色

## ■ 啤酒等含醇饮料用焦糖色素

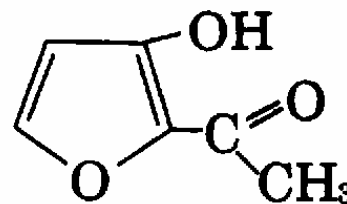
- 蔗糖直接热解产生红棕色

# 焦糖化产品的风味

面包风味

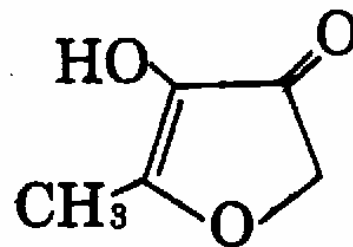


麦芽酚



异麦芽酚

各种风味和甜味的增强剂



2H-4-羟基-5-甲基呋喃-3-酮





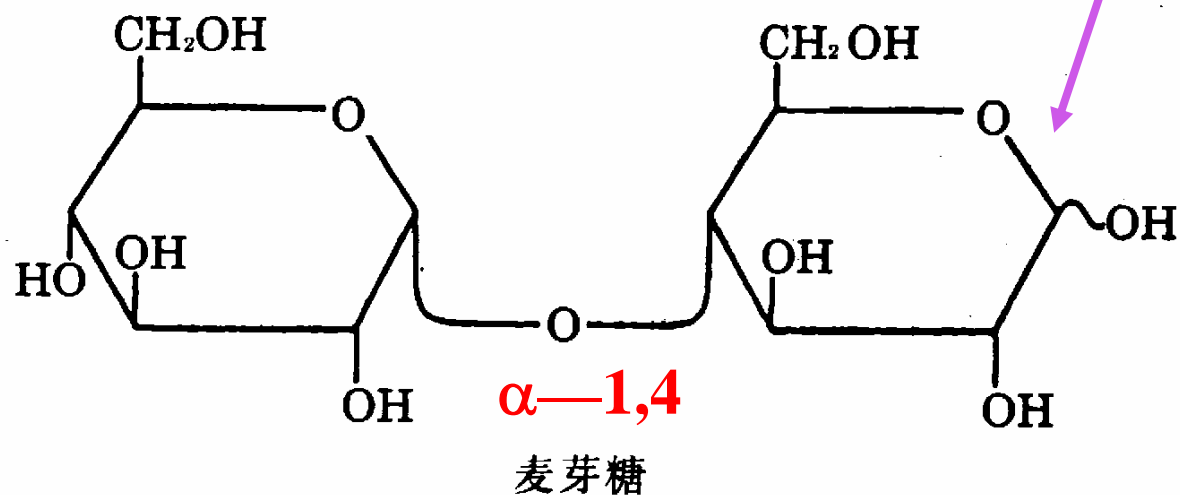
## 3.3 低聚糖

### 一、食品中重要的低聚糖

低聚糖：2~20个糖单位通过糖苷键连接  
多糖：超过20个糖单位

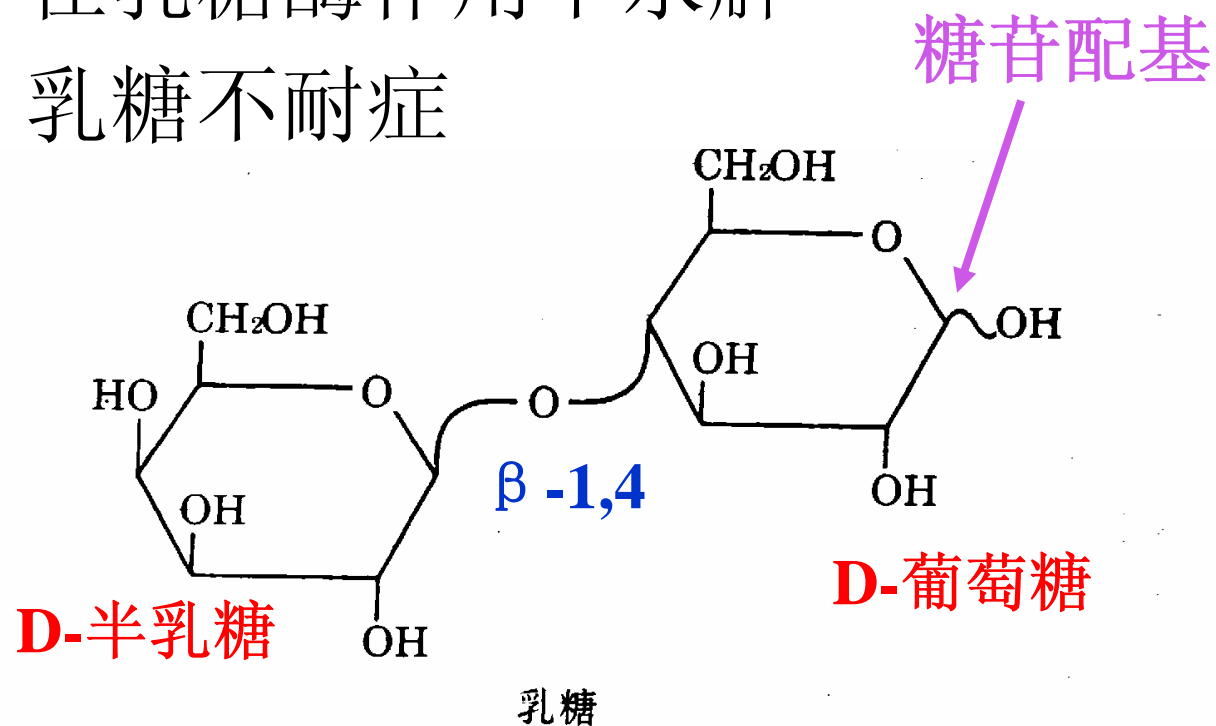
# 麦芽糖

- 淀粉水解后得到的二糖
- 具有潜在的游离醛基，是一种还原糖
- 温和的甜味剂



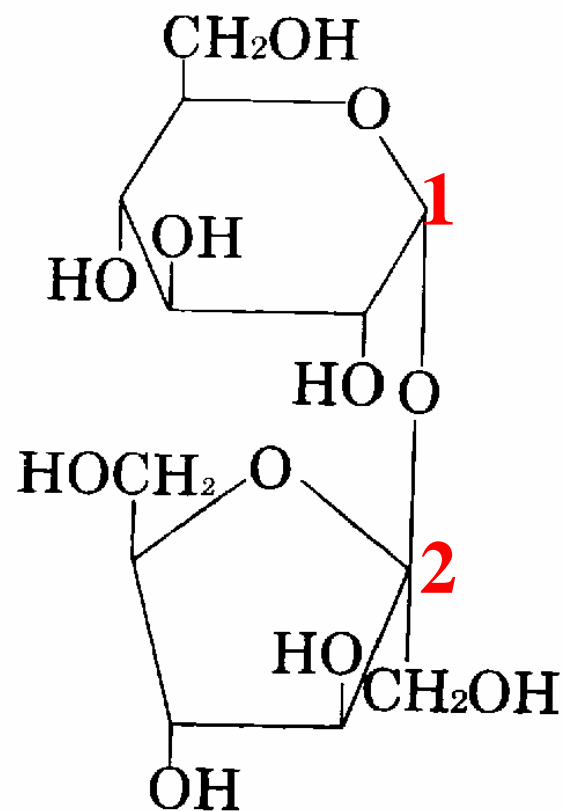
# 乳糖

- 牛乳中的还原性二糖
- 发酵过程中转化为乳酸
- 在乳糖酶作用下水解
- 乳糖不耐症




# 蔗糖

- 非还原性二糖
- $\alpha$ -葡萄糖和  $\beta$ -果糖  
头头相连
- 具有极大的吸湿性和  
溶解性
- 冷冻保护剂



蔗 糖

均可作糖苷配基  
 $\beta$ -2,1(多见)或 $\alpha$ -1,2



- 三糖

麦芽三糖、甘露三糖、蔗糖三糖

- 聚合度为4~10的低聚糖

麦芽低聚糖、甘露低聚糖、低聚木糖



## 二、具有特殊功能的低聚糖

### ■ 功能性食品

- 低热、低脂、低胆固醇、低盐、高纤维素
- 低聚糖（寡糖）和短肽（寡肽）

### ■ 具有特殊保健功能的低聚糖

- 低聚果糖、乳果聚糖、低聚异麦芽糖、低聚木糖、低聚氨基葡萄糖

# 三、环状低聚糖

## D-吡喃葡萄糖 $\alpha$ -1,4糖苷键连接

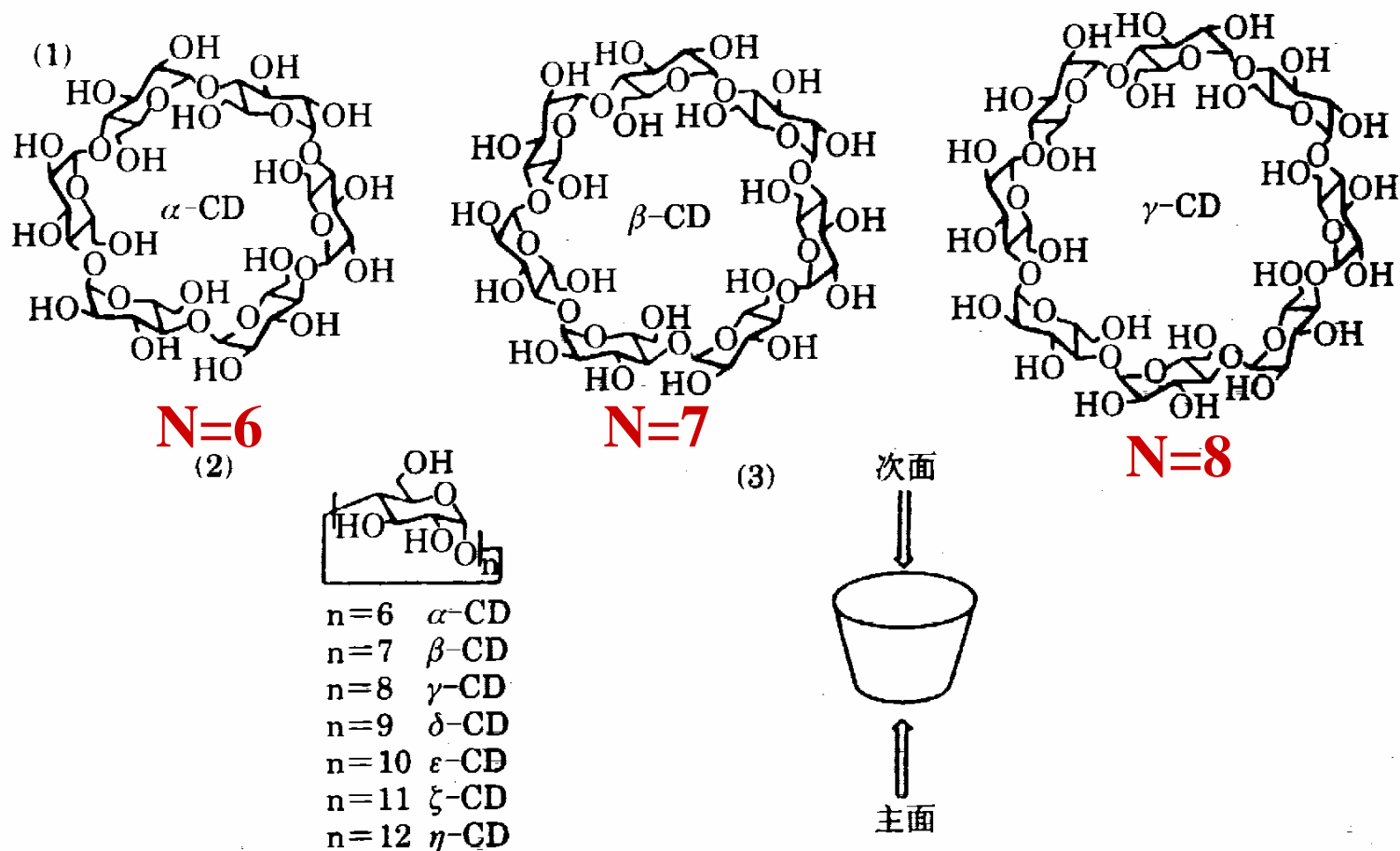



图 3-21  $\alpha$ -环糊精、 $\beta$ -环糊精及 $\gamma$ -环糊精的结构



# 环糊精的结构特点

- 高度对称性
- 圆柱形
- -OH在外侧，C-H和环O在内侧
- 环的外侧亲水，中间空穴是疏水区域
- 作为微胶囊壁材，包埋脂溶性物质  
风味物、香精油、胆固醇





## 3.4 多糖

- 超过20个单糖的聚合物为多糖
- 单糖的个数称为聚合度（DP）
- 大多数多糖的DP为200-3000
- 纤维素的DP最大，达7000-15000
- 直链多糖，支链多糖
- 均匀多糖，非均匀多糖（杂多糖）



## 3.4.1 多糖的性质

- 一 多糖的溶解性
- 多羟基，氧原子，形成氢键
- 结合水，不结冰，多糖分子溶剂化
- 不会显著降低冰点，提供冷冻稳定性
- 保护产品结构和质构，提供贮藏稳定性
- 大多数多糖不结晶
- 胶或与亲水胶体

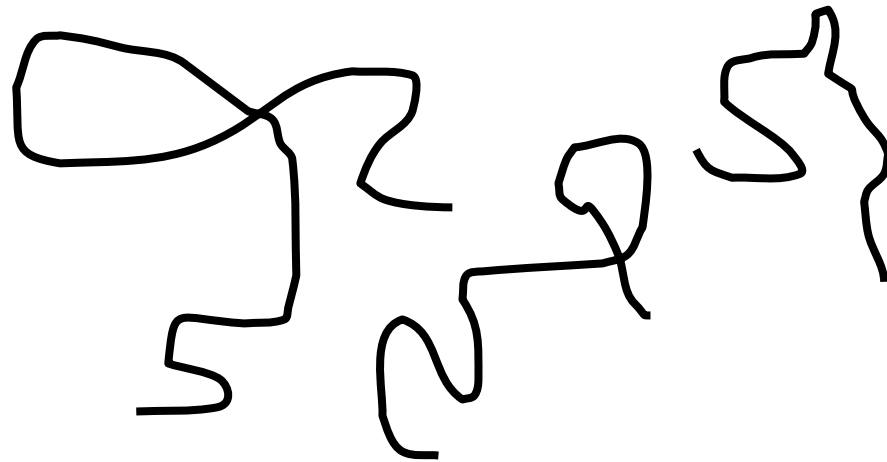


## 二、多糖溶液的粘度与稳定性

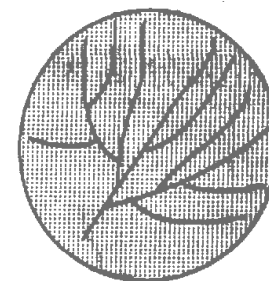
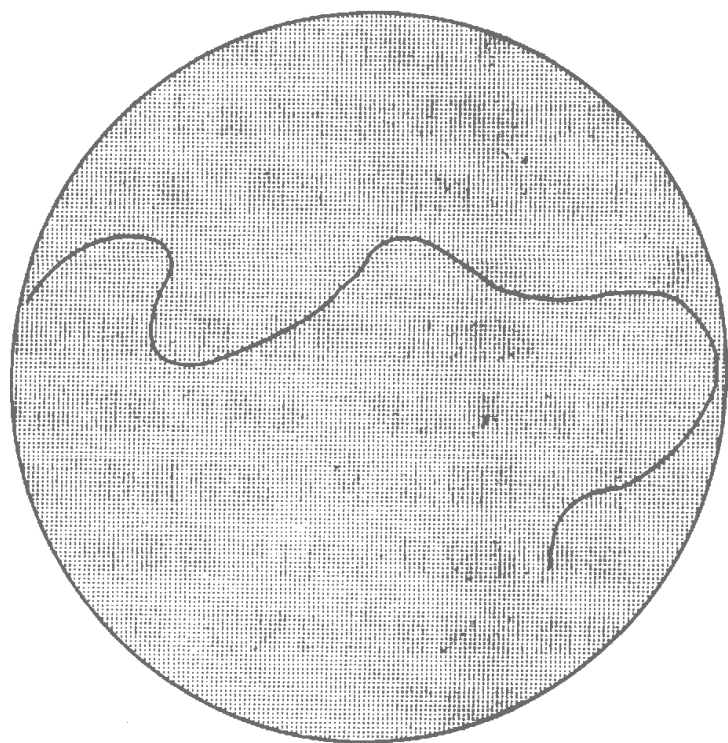
- 主要具有增稠和胶凝功能
- 还控制流体食品与饮料的流动性质与质构以及改变半固体食品的变形性等
- 0.25%~0.5%

# 多糖的粘度

- 与分子的大小、形状、构象有关
- 无序的无规线团状态，存在偏差
- 紧密或松散的线团



无规线团状多糖分子



占有空间  
碰撞频率

图 3-24 具有相同相对分子质量的直链多糖分子与高支链  
多糖分子在溶液中占有的相对体积

线性分子，很高粘度

支链分子，粘度较低



# 直链多糖

- 带电的，粘度提高
  - 静电斥力，链伸展，链长增加，占有体积增大
  - 海藻酸钠、黄原胶及卡拉胶形成稳定高粘溶液
- 不带电，倾向于缔合、形成结晶
  - 碰撞时形成分子间键，分子间缔合，重力作用下产生沉淀和部分结晶
  - 淀粉老化



# 多糖的流变性质

- 假塑性流体
  - 剪切变稀：剪切速率增高，粘度快速下降
  - 粘度变化与时间无关
- 触变
  - 也是剪切变稀
  - 粘度与时间有关
- 温度升高，粘度下降

## 三、凝胶

- 三维网络结构
- 氢键、疏水相互作用、范德华引力、离子桥连、缠结或共价键
- 网孔中液相

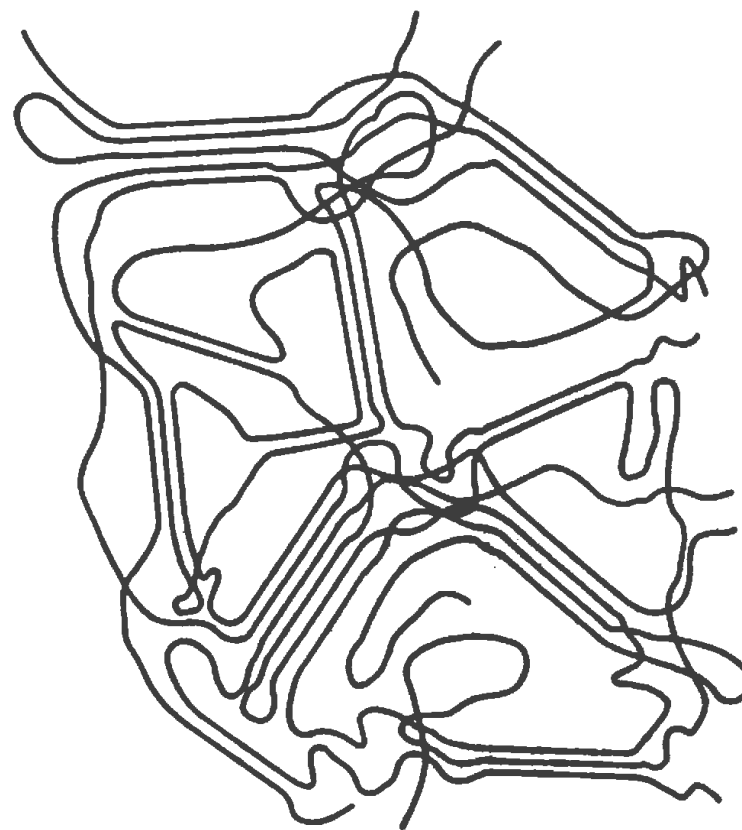


图 3-25 典型的三维网状凝胶结构示意图





## 四、多糖水解

- 在酸或酶的催化作用下，糖苷键水解
- 粘度下降
- 热加工，水解严重
- 配方中添加多糖，使用高粘度耐酸多糖
- 酶的影响



## 3.4.2 淀粉

- 不溶于水，冷水中少量水合
- 低粘度浆料烧煮时，增稠
- 直链淀粉和支链淀粉
- 营养功能
- 商业淀粉在食品工业中的应用



# 一、淀粉的化学结构

## 直链淀粉

- 葡萄糖以 $\alpha$ -1,4糖苷键
- 少量 $\alpha$ -1,6糖苷键，支链点隔开很远
- 25%直链淀粉
- 分子内的氢键作用成右手螺旋状，每个环含有6个葡萄糖残基
- 相对分子质量约为 $10^6$ ，甚至更大
- 聚合度约为100-6,000之间，一般为几百
- 在水溶液中呈线性分子



# 支链淀粉

- C链为主链，由  $\alpha$  -1,4连接
- A、B链是支链，A由  $\alpha$  -1,6键与B链连结，B链又经由  $\alpha$  -1,6键与C链连接
- 支链淀粉分子如球状
- DP 6,000以上，分子量可达 $10^7 \sim 5 \times 10^8$

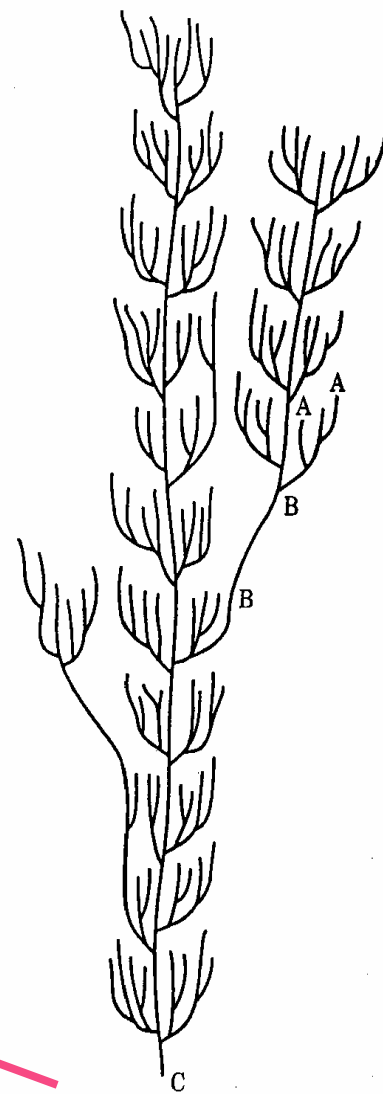
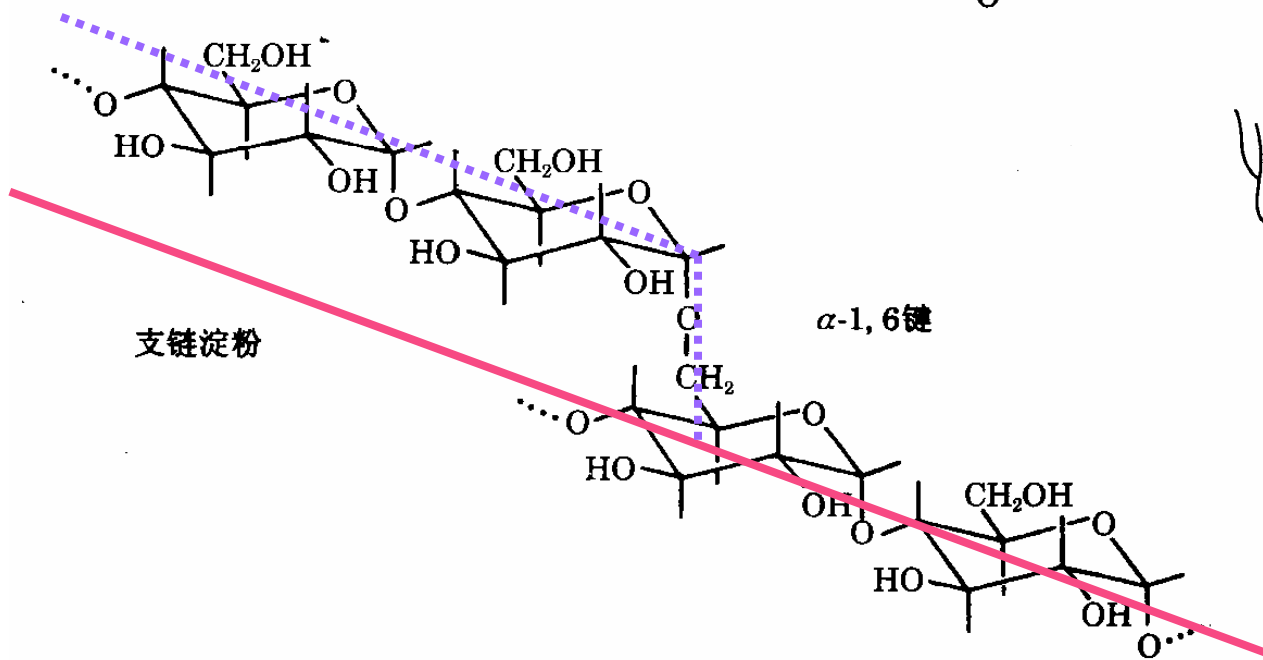
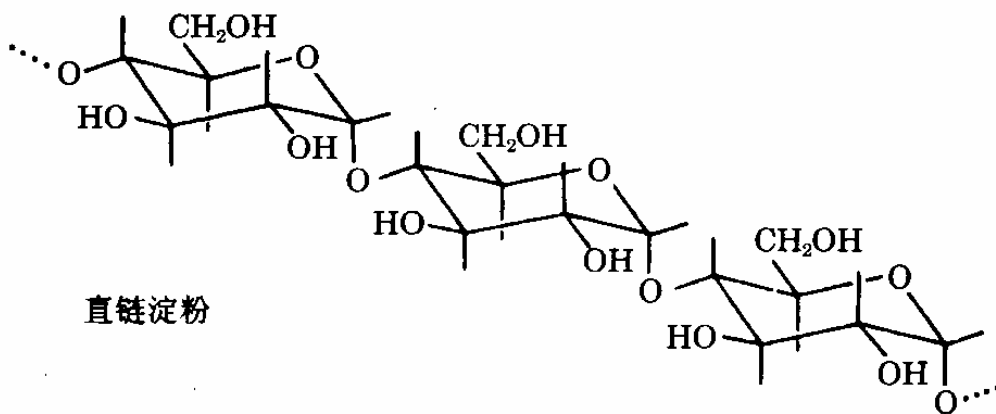


图 3-26 直链淀粉和支链淀粉的结构

支链淀粉分子结构示意图

# 支链淀粉分子排列

- 分支是成簇和以双螺旋形式存在
- 形成许多小结晶区
- 偏光黑十字
- 侧链的有序排列

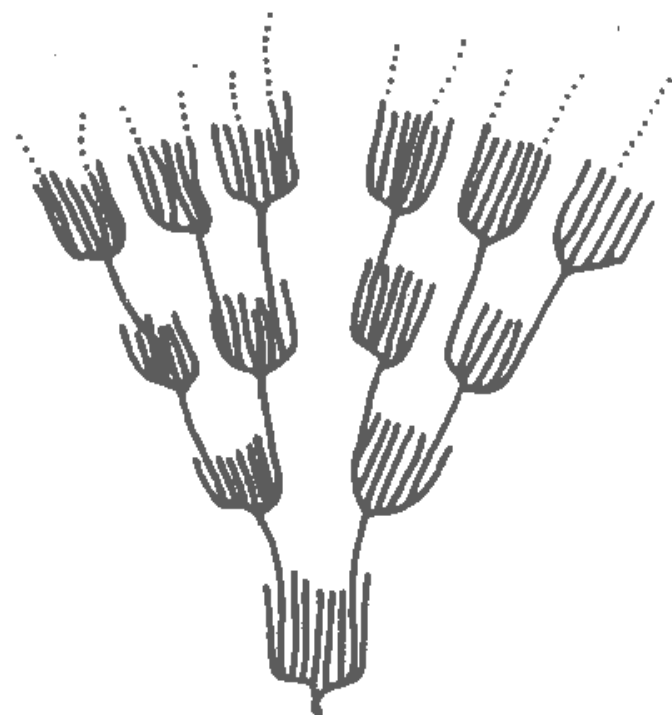
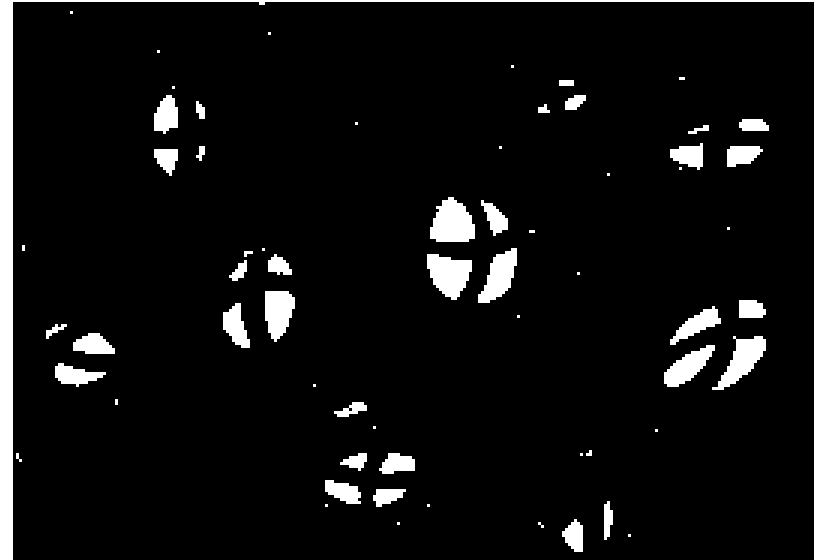
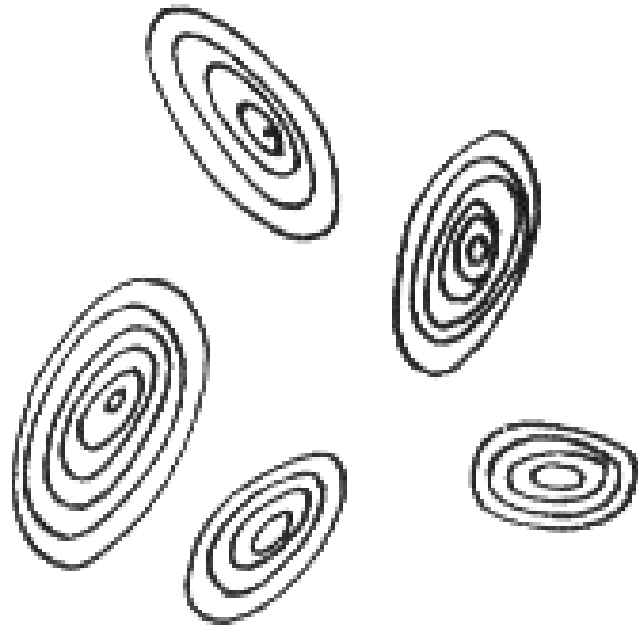



图 3-28 支链淀粉  
分子排列示意图



马铃薯淀粉的颗粒和偏光十字



一些淀粉中直链和支链淀粉的含量（%）

淀粉来源	直链淀粉	支链淀粉
高直链淀粉	<b>50~85</b>	<b>15~50</b>
玉米	<b>24</b>	<b>76</b>
蜡质玉米	<b>1</b>	<b>99</b>
小麦	<b>25</b>	<b>75</b>
大米	<b>17</b>	<b>83</b>
马铃薯	<b>21</b>	<b>79</b>
木薯	<b>17</b>	<b>83</b>



## 二、糊化

- 直链与支链分子呈径向有序排列
- 结晶区和非结晶区交替排列
- 结晶区，偏光十字

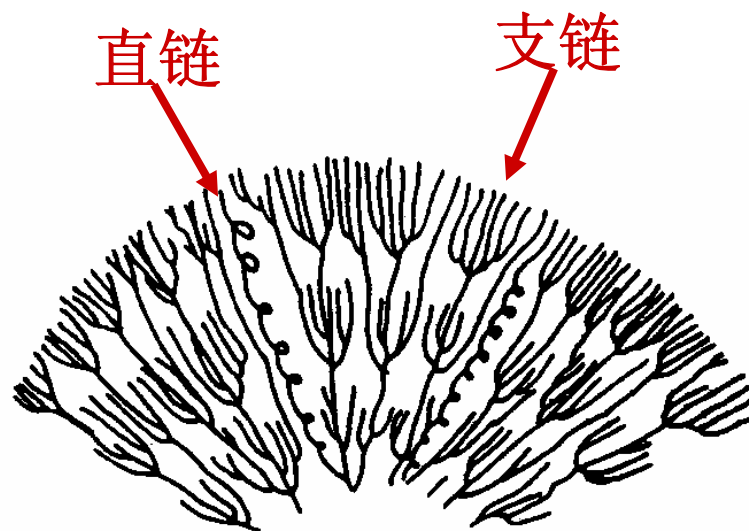


图 3-29 淀粉颗粒中支链淀粉  
与直链淀粉排列示意图



## ■ 糊化

- 加热破坏了结晶胶束区弱的氢键后，淀粉颗粒开始水合膨胀，结晶区消失，粘度增加，双折射消失
- 在具有足够的水（至少**60%**）条件下加热淀粉颗粒达一特定温度（玻璃化相变温度），淀粉颗粒的无定形区由玻璃态转向橡胶态。

## ■ 糊化点或糊化开始温度

双折射开始消失的温度

## ■ 糊化终了温度

双折射完全消失的温度

## ■ 测定方法

- 偏光显微镜
- DSC

### 三、老化

- 稀淀粉溶液冷却后，线性分子重新排列并通过氢键形成不溶性沉淀。
- 一般直链淀粉易老化，直链淀粉愈多，老化愈快。支链淀粉老化需要很长时间。

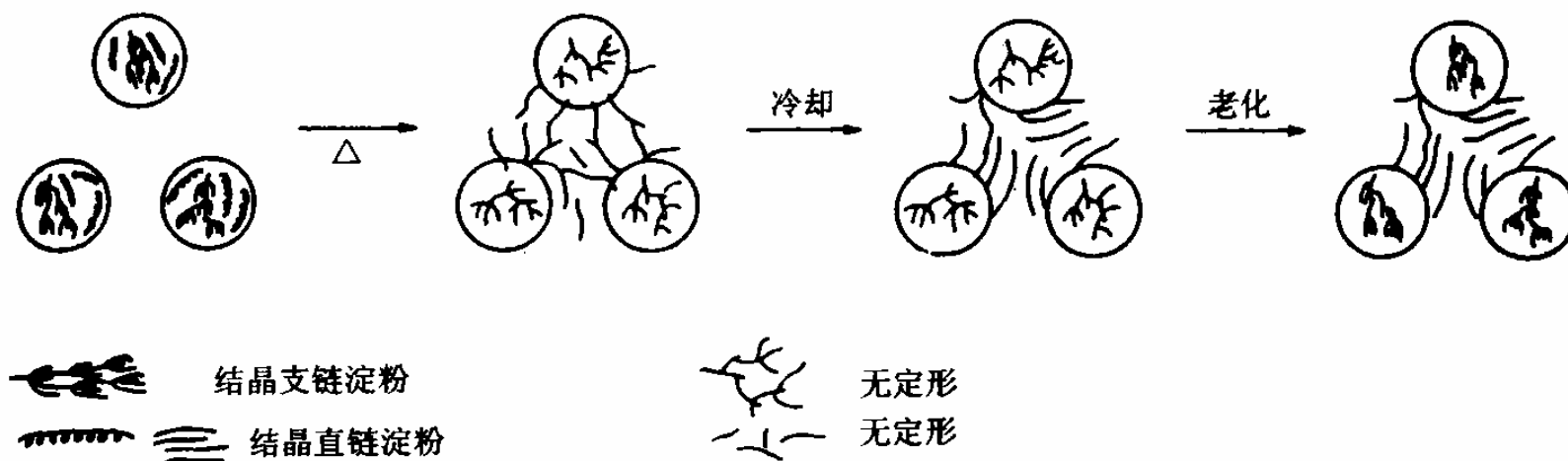


图 3-31 淀粉颗粒在加热与冷却时变化



# 面包陈化

- 面包心变硬，新鲜度下降
- 无定形转变为结晶的老化状态
- 加入极性脂（甘油一酯及其衍生物），形成络合物，延迟老化



## 四、淀粉水解

### 热和酸的作用

#### ■ 酸轻度水解

- 淀粉变稀，酸改性或变稀淀粉
- 提高凝胶的透明度，并增加凝胶强度
- 成膜剂和粘结剂

#### ■ 酸水解程度加大

- 得到低粘度糊精
- 成膜剂和粘结剂、糖果涂层、微胶囊壁材



# 淀粉产品的功能性质

水解度大的产品性质	水解度小的产品性质
甜味	产生粘性
吸湿性	增稠
冰点下降	稳定泡沫
增味剂	抑制糖结晶
具发酵能力	阻止冰晶长大
褐变反应	



## 五、改性食品淀粉

为了适应需要，将天然淀粉经化学处理或酶处理，使淀粉原有物理性质发生改变，如水溶性，粘度，色泽，味道，流动性等。

经过处理的淀粉总称为变性淀粉。



# 改性方法

- 淀粉分子中的少量羟基被改性（酯基或醚基），取代度DS为0.002~0.2。
- 酯化: 醋酐、三聚磷酸钠、磷酸、三偏磷酸钠
- 醚化: 氧化丙烷
- 作用: 阻止链间缔合，防止沉淀，稳定化
- 性能变化  
降低糊化温度，提高淀粉糊透明度，提高抗老化以及冷冻-解冻的稳定性

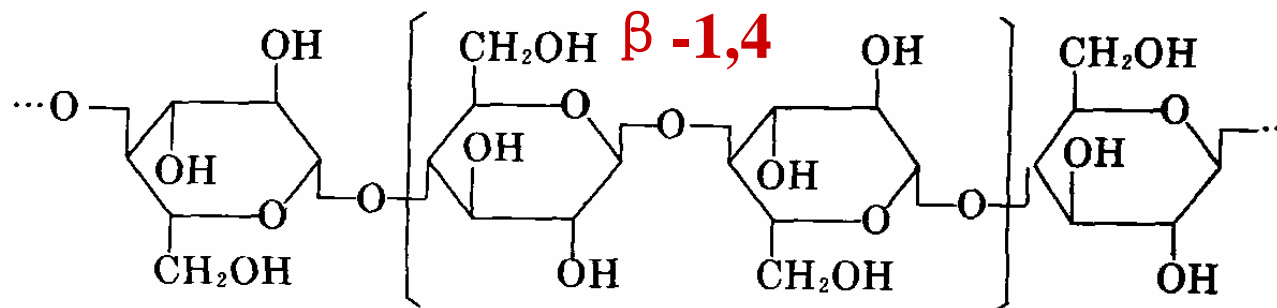




# 交联淀粉的用途

- 随交联度增加，酸稳定性增加
- 降低了淀粉颗粒吸水膨胀和糊化的速率
- 保持初始的低粘度，有利于快速热传递和升温，均匀杀菌
- 用于罐头、冷冻、焙烤和干燥食品中
- 功能性质改善
- 预糊化淀粉

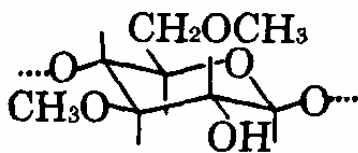
# 3.4.3 纤维素



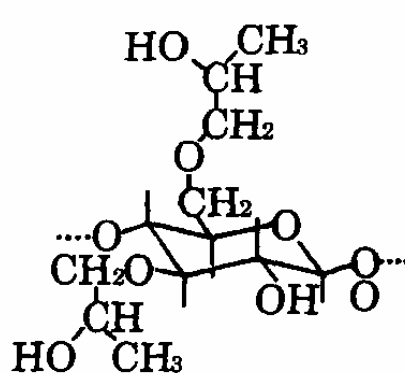
纤维素

高分子直链不溶性均一多糖

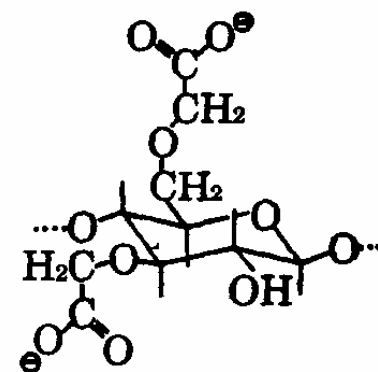
纤维素胶  
(改性纤维素)




甲基纤维素



羟丙基甲基纤维素



羧甲基纤维素

- 
- 纤维素分子易于缔合，形成多晶的纤维束
  - 结晶区由氢键连接而成
  - 结晶区之间由无定形区隔开
  - 改性纤维素是水溶性胶
  - 是一种膳食纤维，不被人体消化，不提供热量，可作为食品配料

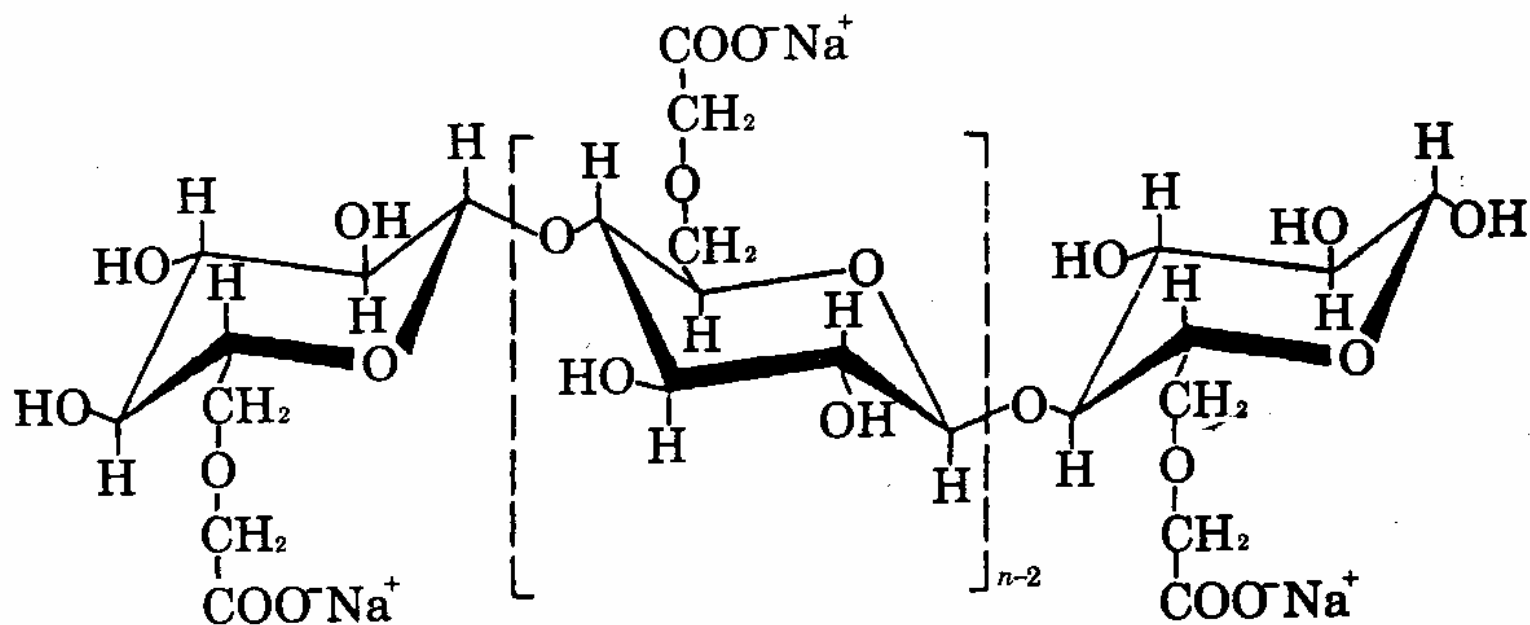


# 一、甲基纤维素（MC） 与羟丙基甲基纤维素（HPMC）

- 非离子纤维素醚
- 功能性质
  - 增稠
  - 表面活性
  - 成膜性
  - 形成热凝胶（冷却时熔化，50~70℃胶凝）
- 用于油炸食品（阻油，降低脂肪用量）

## 二、羧甲基纤维素

结构式



羧甲基纤维素(CMC)



# CMC的特性

- 钠盐CMC溶于水
- 一般，假塑性流体
- 高DP低DS，触变性
- 带负电的长链棒状分子，高度伸展
- 溶液稳定，粘度高
- 高温、酸性条件下降解
- 酸性条件下稳定蛋白质体系  
与带正电的蛋白质作用

# 3.4.4 果胶

## 果胶物质的化学结构

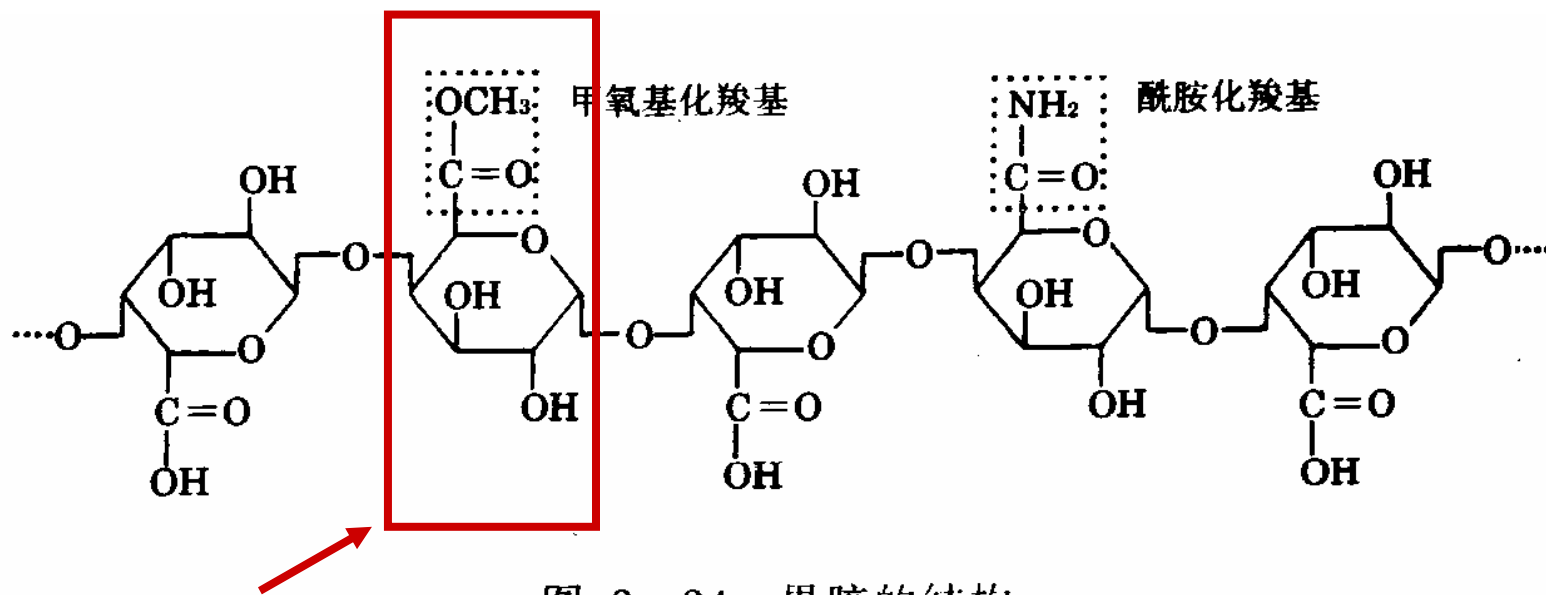


图 3-34 果胶的结构

$\alpha$ -D-半乳糖醛酸基

$\alpha$ -1,4 糖苷键

# 分子结构

- 均匀区： $\alpha$ -D-吡喃半乳糖醛酸
- 毛发区： $\alpha$ -L-鼠李半乳糖醛酸

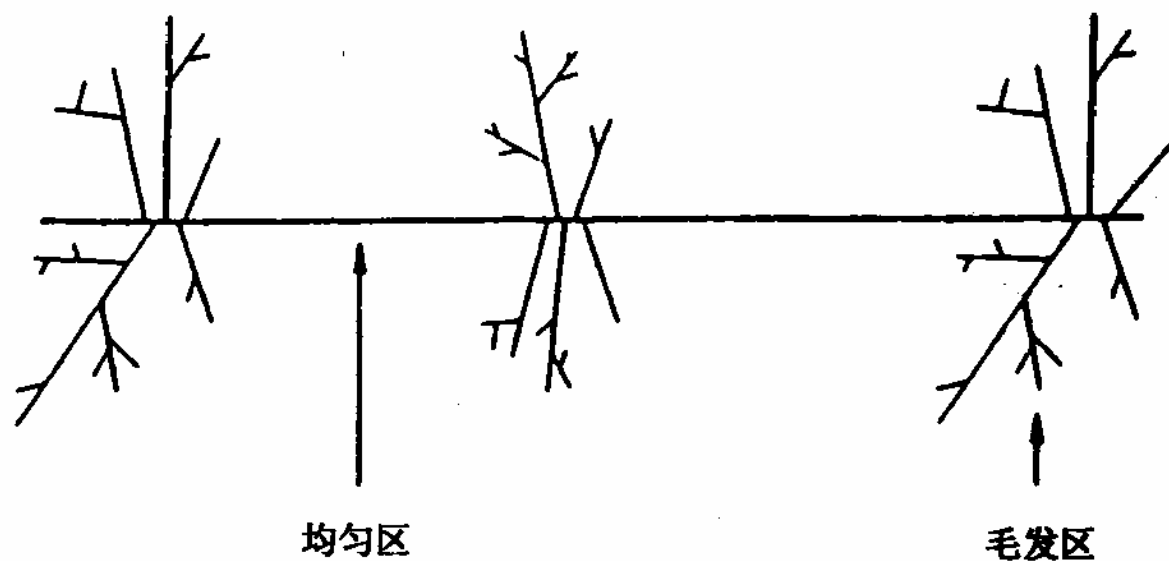


图 3-35 果胶分子结构示意图





# 果胶的分类

- 部分羧基被甲醇酯化
- 羧基酯化的百分数称为酯化度 (DE)
- HM高甲氧基果胶:  $DE > 50\%$
- LM低甲氧基果胶:  $DE < 50\%$



# HM果胶胶凝机理

- 糖-酸果胶凝胶（糖  $> 55\%$ ，pH 2.0~3.5）
- pH足够低时，分子间斥力下降，分子缔合形成接合区
- 糖与分子链竞争水，溶剂化程度大大下降，有助于链间相互作用
- 形成三维网状结构，凝胶强度高



# 影响因素

- 酯化度影响胶凝温度，进一步分类
- 酯化度也影响胶凝所需的pH
  - 快速胶凝~pH高
  - 慢速胶凝~pH低
- 固形物含量与pH
  - 固形物含量↑，pH↓，较高温度下胶凝

# LM果胶胶凝机理

- 二价阳离子 ( $\text{Ca}^{2+}$ )
- 均匀区形成分子间接合区
- 蛋盒模型
- 与温度、pH、离子强度、 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度有关

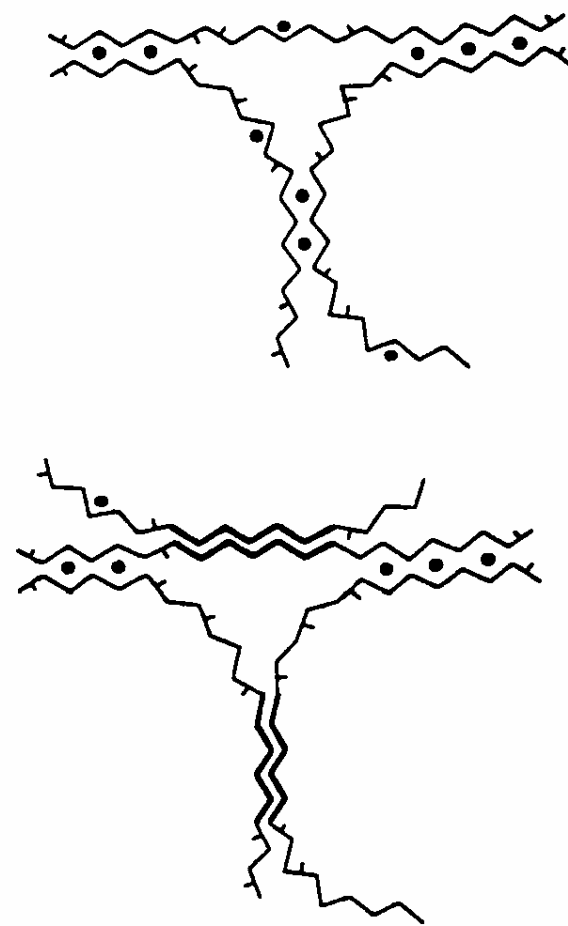



图 3-36 LM果胶胶凝模型  
(低甲氧基果胶模型为半乳糖  
醛酸残基间离子相互作用)  
(• 为 $\text{Ca}^{2+}$ )



# 果胶的主要用途：

- 果酱与果冻的胶凝剂
- 制造凝胶糖果
- 酸奶的水果基质（LM）
- 增稠剂和稳定剂
- 乳制品（HM）