

第一章 绪 论

一、食品化学研究的内容

食品化学是用化学的理论和研究方法研究食品本质的科学，是食品科学，也可以说是应用化学的一个重要分支。它通过对食品的营养价值、质量、安全性和风味特征的研究，阐明食品的组成、性质、特征、结构和功能，以及食品成分在贮藏加工过程中的化学和生物化学变化，乃至食品成分与人体健康和疾病的相关性。以上这些构成了这门学科的主要内容。

食品的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、膳食纤维与水等，它们提供人体正常代谢所必需的物质和能量。此外，食品除了应具有足够的营养素外，还必须具有刺激人食欲的风味特征和期望的质地，同时又是安全的。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许多问题，特别是对食品中单一成分和微量化学物质的反应本质和分离鉴定。自二十世纪 60 年代以来，随着现代实验技术的发展，特别是分离技术、色谱技术以及光谱分析技术等先进实验手段的不断发展和完善，以及分子生物学在食品科学领域的应用，不仅实现了对食品中生物活性成分、微量和超微量物质的分离、鉴定、结构分析和微观作用本质的研究，而且推动了现代食品化学的迅速发展。

食品从原料生产，经过贮藏、运输、加工到产品销售，每一过程无不涉及到一系列的化学和生物化学变化。例如水果、蔬菜采后和动物宰后的生理变化；食品中各种物质成分的稳定性随环境条件的变化；贮藏加工过程中食品成分相互作用而引起的化学和生物化学变化，以及引起这些变化的原因和机制，这些都是食品化学和食品贮藏加工中人们共同关心的问题。

阐明食品成分之间的化学反应历程、中间产物和最终产物的化学结构，及其对食品的营养价值、感官质量和安全性的影响，控制食物中各种生物物质的组成、性质、结构、功能和作用机制，研究食品贮藏加工的新技术，开发新产品和新的食品资源等，构成了食品化学的重要研究内容。食品化学与化学、生物化学、生理化学、植物学、动物学、预防医学、临床医学、食品营养学、食品安全、高分子化学、环境化学、毒理学和分子生物学等学科有着密切和广泛的联系，其中很多学科是食品化学的基础。

食品在贮藏加工过程中发生的化学变化，一般包括食品的非酶褐变和酶促褐变；水活性和分子滴度改变引起食品质量变化；脂类的水解、自动氧化和光敏氧化、热降解和辐解；蛋白质水合过程中的分子簇效应和蛋白质变性、交联和水解、

空间构象变化与降解；食品中多糖的合成和化学修饰反应，低聚糖和多糖的水解；食品中大分子的结构与功能特性之间的变化；水溶液中水和多糖的分子簇效应与自卷曲；维生素的降解和损失；营养补充剂和食品添加剂的作用和影响；食品香气化合物的产生及其反应机理；酶在食品加工和贮藏过程中引起的食品成分变化和催化降解反应；食品中致癌、致突变物的来源及其产生途径；包装材料特别是人工合成高分子化合物的降解产物、单体和增塑剂向食品中的迁移与毒性产生，以及环境污染给食品带来的安全性问题等。

氧化是食品变质的最重要原因之一，它不仅造成营养损失，而且使食品产生异味、变色、质地变坏或其他损害。当食品中天然存在的物质发生氧化时，产生大量自由基和有害化合物，例如胆固醇氧化产物中的胆固醇环氧化物和氢过氧化物，均可引起致癌和致突变。这说明食品成分氧化生成的有害物质不仅损害食品的品质，而且长期摄入这类食品还会损害人体健康或引起多种疾病发生。食品本身和人体内存在着多种抗氧化损伤的天然化合物和酶，例如维生素 E、原花青素、 β -胡萝卜素、抗坏血酸、半胱氨酸以及体内的许多抗氧化酶等，它们都是很强的抗氧化剂。金属螯合剂抑制金属催化氧化过程，同样对抗氧化损伤起着十分重要的作用。超氧化物歧化酶、过氧化氢酶和谷胱甘肽过氧化物酶可分别阻止由超氧阴离子、过氧化氢和有机氢过氧化物等活泼物质对机体所造成的损伤。食品化学研究食品中各种活泼物质及其在不同条件下的反应机制，从而达到有效的控制它们的目的。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、鉴定的研究已取得了显著进展，这无疑将有助于新的食品贮藏加工技术的发展。

脂类氧化是食品中最主要的一种氧化反应，食品的货架期与这种反应有着重要的联系。脂类不饱和脂肪酸含量愈高的食品愈容易氧化，脂类经自动氧化生成的自由基，与其他化合物结合，生成过氧化物，或交联过氧化物与环氧化物，并向食品体系中释放出氧，不仅引起必需脂肪酸的破坏，而且造成维生素和色素的破坏。脂类产生异味的主要原因，是由于油脂中不饱和脂肪酸氧化生成的氢过氧化物，进一步分解时产生了醛、醇、酮、酸等小分子化合物。此外，过氧化物与多糖、食品蛋白质或酶作用可产生不良的影响。近十几年临床医学的观察表明，油脂氧化后生成具有毒性、致癌、致突变等作用的化合物。油脂氧化并不限于富含动植物油脂的食品，而且还包括新鲜的或经过加工的豆类、谷物和某些蔬菜等低脂类食品。

食品中天然产物的自由基化学，无论对研究天然产物的自动氧化，还是对研究食品贮藏加工过程，都是十分重要的。电子自旋共振(ESR)的分析表明，氧化产生的自由基有 $\text{ROO}\cdot$ (烷过氧自由基)、 $\text{RO}\cdot$ (烷氧自由基)、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ (超氧阴离子

自由基)和 $\cdot\text{OH}$ (羟基自由基)。通过脉冲辐解和激光光解途径研究模拟体系所得到的结果与实际体系非常接近。动植物中存在的低浓度自由基来源于正常的生理反应,例如花生四烯酸合成固醇、硫醇化合物的氧化、或通过直接的或酶催化途径引起的单电子还原。食品在光、辐射和热等的作用下可产生高浓度自由基,光使自由基通过中间激发态和单重态氧发生光敏氧化,一旦自由基大量进入人体内,将会导致DNA损伤并危及生存。

近年来,辐射保藏食品已在我国一些地区采用,含水食品在允许剂量射线的辐照下,例如以1000krad剂量照射时,每100kg食品可生成3~6mmol自由基。

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。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。

在研究食品自动氧化的过程中,对酚型和胺型化合物抗氧化剂研究较多,目前世界各国对安全性高的天然抗氧化剂研究十分重视。胡慰望、谢笔钧等报道了几茶素和原花青素抗氧化效果及其抗氧化机理,同时美国、日本、欧洲等国亦在这方面进行了大量研究。

食品在催化条件下产生的化学反应是一个非常值得注意的问题,催化包括酶和金属离子催化两大类。金属离子催化的化学反应又分为两类:一类是金属离子与具有Lewis碱性质的有机化合物官能团配位,导致这些官能团的极化和分子内邻近位点活化;另一类是金属离子从高氧化态向低氧化态,或从低氧化态向高氧化态转变的电子传递反应,从而可以使那些被金属离子所配位的有机化合物发生相应的氧化或还原反应。金属离子催化有机化合物出现初始变化之后,接着发生与化合物的结构有关的另一些反应,包括分子重排、消去电负性基团、与体系中其他分子进行反应,甚至碳-碳键的裂解。例如食品中酯类、肽和酰胺的水解、酮酸脱羧、抗坏血酸、维生素E和 β -胡萝卜素的氧化、儿茶酚氧化、不饱和脂肪酸和氨基酸氧化等。食品中发生的另一大类催化反应是由酶引起的,这些酶包括氧化还原酶、转移酶、裂合酶、异构酶、水解酶和连接酶。在食品贮藏加工中,与产品质量有密切关系的是氧化还原反应和水解反应。其中多酚氧化酶、脂肪氧化酶、过氧化物酶、黄嘌呤氧化酶、葡萄糖氧化酶、醇脱氢酶和醛脱氢酶是比较重要的酶。

食品的麦拉德褐变反应,是食品在热加工或长期贮藏中发生的重要反应,它包括起始阶段醛(通常是还原糖)和胺(一般是氨基酸和蛋白质)发生的羰胺反应,生成风味、香气化合物和对紫外吸收的物质,同时还产生深颜色聚合物,并使营

养价值降低。对麦拉德反应，尽管进行了将近 70 年之久的研究，但是对反应的全过程仍不完全了解。这种反应一般是在单糖、氨基酸或其他有机胺类组成的模拟体系中进行研究。

蛋白质是食品中的重要营养成分，并具有许多重要生理功能和加工特性。蛋白质分子体积较大并具有能产生多种反应的复杂结构，所以在生物物质中占有特殊的地位。食品中的蛋白质与其他食品成分主要通过氢键、疏水相互作用和离子键形成非共价键结合，蛋白质的空间构象将影响其活性和功能作用。蛋白质的许多不可逆反应可导致食品变质，或产生有害的化合物，使蛋白质的营养价值造成损失。此外，动、植物或微生物来源的活性多肽，特别是海洋和水生物中的环肽，以及近年来从人们关注的正电性抗菌肽（CAP）已成为食品化学研究中的一个重要方面。

糖类食品是人类食品中热量的主要来源，在食品加工中必须重视糖类的结构和加工特性。近 20 年来，在这方面的研究非常活跃，例如淀粉糊化和淀粉的化学修饰，以及多糖的空间结构和三维立体形貌对其性能的影响等。低聚糖的生理功能和非淀粉多糖的重要生物活性愈来愈引起科学工作者的极大关注。多糖在水溶液中的分子簇效应乃成为现今研究的重要课题。

维生素是由多种不同结构的有机化合物构成的一类营养素。目前，对许多维生素的一般稳定性已经了解，但是对于复杂食品体系中维生素保存的影响因素尚不十分清楚，例如，食品贮藏加工的时间和温度，维生素降解反应与其浓度和温度的关系，氧浓度、金属离子、氧化剂和还原剂等对稳定性的影响等。

食品的风味，除新鲜水果、蔬菜外，一般是在加工过程中由糖类、蛋白质、脂类、维生素等分解或相互结合所产生的需宜或非需宜的特征。新鲜水果和蔬菜的风味来自脂类，通过被酶氧化，生成小分子化合物如醇、醛、酮和酸类。与此同时，多酚类天然色素也可以使食品产生异味，色泽变坏；大分子交联会引起食品质地、营养发生变化。因此，控制食品的贮藏加工条件，使之产生需宜的风味，防止非需宜风味的形成，进一步对风味化合物的分离、组成、结构及其反应机理进行研究，并在此基础上研究风味酶的作用机制和合成天然风味化合物，以上这些构成了食品化学中风味化学的内容。

食品中的有毒物质包括食品中存在的天然毒物、加工和贮藏过程中产生的有毒物质、以及外源污染物。例如蛋白酶抑制剂、红细胞凝集素、过敏原、植物抗毒素、生物碱、硫葡萄糖甙氰化物、亚硝酸盐、真菌毒素和食物中毒毒素、有机农药和重金属污染等。这些物质的快速灵敏分析，对食品安全性的影响和作用机制，以及在各种食品中的分布和存在状况，都是食品化学必须的重要的研究内容。

二、食品化学的发展历史

食品化学是 20 世纪初随着化学、生物化学的发展以及食品工业的兴起而形成的一门独立学科。它与人类生活和食物生产实践密切相关。我国劳动人民早在 4 千年前就已经掌握酿酒技术，1200 年前便会制酱，在食品保藏加工、烹调等方面也积累了许多宝贵的经验。公元 4 世纪晋朝的葛洪已经采用含碘丰富的海藻治疗瘰病，公元 7 世纪已用含维生素丰富的猪肝治疗夜盲症。我国人民在世界早期食品科学的发展中做出了重要贡献。

食品化学作为一门学科出现可追溯到 18~19 世纪。当时，食品的化学本质成为化学家研究的一个方面，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。这为食品化学的发展奠定了基础。著名的瑞典化学家的 Scheele (1742~1786) 分离出乳酸并研究了其性质，还用乳糖制成粘酸；从柠檬酸和醋栗中分离出柠檬酸；从苹果中分离出苹果酸；对 12 种水果中的柠檬酸和酒石酸进行了检验。他还对动、植物中新发现的一些成分作了定量分析。因此，被认为是食品化学定量研究的先驱。法国化学家 (1743~1794) 对食品化学的贡献，是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。此后，法国化学家 Nicolas 在 Lavoisier 工作的基础上，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 Gay-Lussac 和 Thenarde 提出植物材料中碳、氢、氧、氮四种元素的定量测定方法。此外，英国化学家 Davy (1778~1829) 撰写的《农业化学原理》也论述了有关食品化学的内容。

在 18 世纪，食品掺假事件在欧洲时有发生，迫切要求有关部门建立可靠的食品检验方法，这无疑对普通分析化学和食品检验方法的发展起了很大的促进作用。直到 1920 年，世界各国相继颁布了关于禁止食品掺假的法规，并建立了相应的检验机构和制定出严格的检验方法，从而使食品掺假逐渐得到控制。

到 20 世纪 50 年代末，食品工业有了较快的发展，特别是在欧美等工业发达国家。为了改善食品的感官质量和品质，或有利于改进食品加工处理以及延长货架期，在食品贮藏加工过程中，逐渐使用天然的或人工合成的化学物质，作为食品添加剂，并得到政府法律的认可，另一方面，由于农业生产中广泛应用农药，给食物带来不同程度的污染。因此，食品安全性问题，自 20 世纪代 60 年代以来，特别是近 10 年，已成为食品化学、临床医学、毒理学、预防医学等学科普遍关心的重要问题。

色谱和质谱联用等现代分析技术的出现，分子生物学研究的快速发展，以及结构化学理论的结合，使食品化学在理论和应用研究方面都获得显著的进展。如

研究食品在贮藏加工过程中各种化学或生物化学的反应历程和反应机制，食品各组分的性质、结构和功能，以及食品贮藏加工新技术、新产品的开发，食品资源的利用，这些都为食品科学技术和食品工业的发展创造了有利条件。

为了适应人类宇航事业的需要，科学家们开始研究如何在太空飞船的有限空间实现食品元素和食品物质的小规模循环，做到主要食物的自给供应。随着仿生学和分子生物学的发展，人们将可以简化这些复杂物质分子，或模拟代谢中间产物的结构，通过人工合成食品的方法，开辟出一条新的途径。

三、食品化学的研究方法

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，一般是从模拟体系或简单体系开始，将所得实验结果应用于食品体系，以确定食品组分间的相互作用，及其对食品营养、感官品质和安全性造成的影响。这种方法使研究的问题过于简单化，因此并非都是成功的。

食品化学研究的内容包括四个方面：确定食品的组成、营养价值、安全性和品质等重要特性；食品贮藏加工过程中各类化学和生物化学反应的步骤和机制；在上述研究的基础上，确定影响食品品质和安全性的主要因素；研究化学反应的热力学参数和动力学行为及其环境因素的影响。

1、食品的品质和安全性

营养是食品的基本特征，它是保证人体生长发育和从事劳动的物质基础。利用现代分析技术、现代营养学的观点对食品的营养进行评价，乃是食品化学最基本的任务。食品的安全性也是食品的重要特征，供给人类需要的食品不应含有任何有害的化学成分或有害微生物，例如黄曲霉毒素、亚硝胺、苯并芘、农药、有害重金属化合物等。

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不良影响有如下几方面：

- (1) 质地变化：食品组分的溶解性、分散性和持水量降低，食品变硬或变软。
- (2) 风味变化：酸败(水解或氧化)，产生蒸煮味或焦糖味及其他异味。
- (3) 颜色变化：变暗、褪色或出现其他色变。
- (4) 营养价值变化：维生素、蛋白质、脂类等降解，矿物质和其他重要生物活性成分的损失。
- (5) 安全性的影响：产生有毒物质或形成有害健康物质。

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。

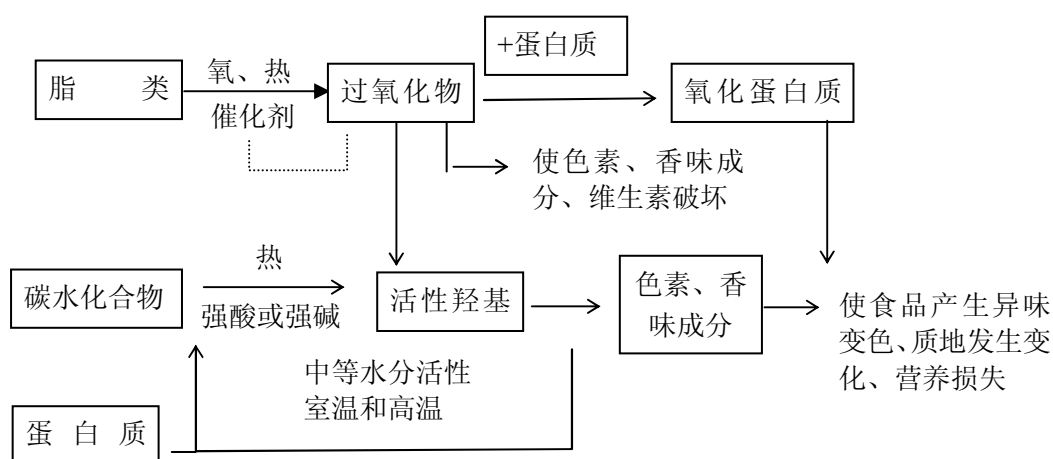
质和安全性。这些反应包括非酶褐变、酶促褐变、脂类水解和氧化、蛋白质变性、蛋白质交联和水解、低聚糖和多糖的水解、多糖的合成和酵解、以及维生素和天然色素的氧化与降解等。反应的类型一般取决于食品的种类、贮藏和加工条件，各反应之间相互影响和竞争，使食品化学研究变得十分复杂。因此，简化食品体系或采用模拟体系进行研究，是食品化学研究方法上的一个显著特点。

3、各类反应对食品品质和安全性的影响

食品的各类反应除了引起食品品质变坏，出现食品安全性问题外，有的反应则有利于食品品质的改良，如多糖或蛋白质的化学修饰和衍生物的合成。因此，在生产实践中，可以根据实际需要来控制 and 利用上述各种反应。

食品变质一般是由一系列初级反应引起组分的分子结构发生变化，然后导致肉眼可见或其他感官能感觉的变化，产生对人体有害甚至致癌的物质。

食品中主要成分的反应和相互作用可用下述解说明：



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、食品的组成、水活性、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 为温度 T 时的速率常数； A 为作用物分子间的撞频率； ΔE 反应活化能； R 为气体常数； T 为温度。可见温度是影响食品贮藏加工中化学变化的主要变量。在高温或低温下，上述方程会出现偏差。因为高温或低温可使酶失去活性；反应途径改变或出现竞争；体系物理状态改变；反应消耗增加，引起 1 个或多个反应物欠缺。这些都是反应方程出现偏差的原因。

时间是影响食品贮藏加工中各种变化的第二个变量。特别在食品的贮藏中需要了解不同食品在特定质量水平的保藏期，以及各种化学和微生物反应随时间变化的规律和变化速率常数。此外，保藏过程中各种反应的相互影响、竞争和共同

作用都将影响食品的质量。

pH 值、水活性都将影响许多化学反应和酶催化反应的速率。当在极端 pH 时，微生物生长和酶促反应能够受到极大程度的抑制。然而较小的 pH 变化可能导致食品品质的显著改变。中等水分含量的食品，无论是化学、生物化学或酶促反应，乃至许多微生物反应的速率都是较大，在低水分活度时，大多数反应的速率相对减慢，其中脂类的氧化和类胡萝卜素的降解脱色却是特例，不符合此规律。

食品的成分决定参加反应的类型，因此各类反应的活化能和碰撞频率依赖于组成物质的性质和结构。此外，环境的气体组成，包装材料等都会影响到食品成分之间的各类反应。只有了解和掌握各种成分对食品质量的贡献，变质反应的敏感性，以及影响这些反应类型和速率的因素，才能发现食品生产、加工和贮藏过程中常出现的各种问题，并提出解决这些问题的有效的方法和途径。