

# 食品生物化学电子教材

## ● 糖类

### 一、概述

#### 1. 分类 Classification

(1) 根据其水解程度分类

**单糖**：指凡不能被水解为更小单位的糖类物质，如葡萄糖、果糖等；

**低聚糖（寡糖）**：凡能被水解成为少数（2-6 个）单糖分子的糖类物质，如蔗糖、乳糖、麦芽糖等；

**多糖**：凡能水解为多个单糖分子的糖类物质，如淀粉、纤维素、半纤维素、果胶等。

(2) 根据多糖的组成分类

**均多糖**：指只有一种单糖组成的多糖，如淀粉，纤维素等

**杂多糖**：指由两种或两种以上的单糖组成的多糖，如香菇多糖等。

(3) 根据是否含有非糖基团

**纯粹多糖**：不含有非糖基团的多糖，也就是一般意义上的多糖；

**复合多糖**：含有非糖基团的多糖，如糖蛋白、糖脂等

(4) 根据多糖的生物学功能来分类

**结构多糖**：组成生物体的多糖。纤维素、糖蛋白、糖脂等。

**贮存多糖**：淀粉、糖原

**抗原多糖**：指具有抗原性的多糖类。在多数情况下，多糖类属不完全抗原；但在免疫及试管内反应方面有作为完全抗原而起作用的事实。

#### 2. 食品中的糖类化合物

陆地植物和海藻干重的四分之三由糖类化合物构成。谷物、蔬菜、果实和可供食用的其他植物都含有糖类化合物。

大多数植物只含少量蔗糖，大量膳食蔗糖来自经过加工的食品。

淀粉是植物中最普通的糖类化合物，甚至树木的木质部分中也存在淀粉，而以种籽、根和块茎中含量最丰富。天然淀粉的结构紧密，在低相对湿度的环境中容易干燥，同水接触又很快变软，并且能够水解成葡萄糖。

市场上销售的水果一般是完全成熟之前采收的，果实有一定硬度利于运输和贮藏。在贮藏和销售过程中，淀粉在酶的作用下生成蔗糖或其他甜味糖，水果经过这种后熟作用而变甜变软。这种后熟现象和谷粒、块茎及根中的糖转变为淀粉的过程正好相反。

# 食品生物化学

表 2-1 水果及蔬菜中的游离糖

水果	D-葡萄糖	D-果糖	蔗糖	水果	D-葡萄糖	D-果糖	蔗糖
苹果	1.17	6.04	3.78	生梨	0.95	6.77	1.61
葡萄	6.86	7.84	2.26	樱桃	6.49	7.38	0.22
桃子	0.91	1.18	6.92	草莓	2.09	2.40	1.03
蔬菜	D-葡萄糖	D-果糖	蔗糖	水果	D-葡萄糖	D-果糖	蔗糖
甜菜	0.18	0.16	6.11	洋葱	2.07	1.09	0.89
花椰菜	0.73	0.67	0.42	菠菜	0.09	0.04	0.06
胡萝卜	0.85	0.85	4.24	甜玉米	0.34	0.31	3.03
黄瓜	0.87	0.86	0.06	甘薯	0.33	0.30	3.37
莴苣	0.07	0.16	0.07	番茄	1.12	1.34	0.01

动物产品所含的糖类化合物比其他食品少，肌肉和肝脏中的糖原是一种葡聚糖，结构与支链淀粉相似，以与淀粉代谢相同的方式进行代谢。乳糖存在于乳汁中，牛奶中含 4.8%，人乳中含 6.7%，市售液体乳清中为 5%。工业上采取从乳清中结晶的方法制备乳糖。

### 3. 食品中碳水化合物的作用

提供人类能量的绝大部分

提供适宜的质地、口感和甜味（如麦芽糊精作增稠剂、稳定剂）

有利于肠道蠕动，促进消化（如纤维素被称为膳食纤维，低聚糖可促小孩肠道双歧杆菌生长，促消化）

## 二、糖类化合物结构

### 1. 单糖

#### 1. 特征：

含有手性碳原子，即不对称碳原子

连接 4 个不同的原子或基团

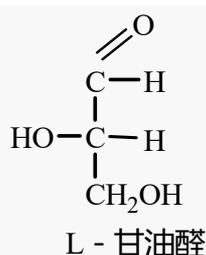
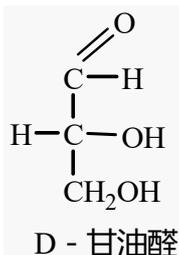
在空间形成两种不同的差向异构体

立体构型呈镜面对称

#### 2. 结构

##### (1) 链式结构

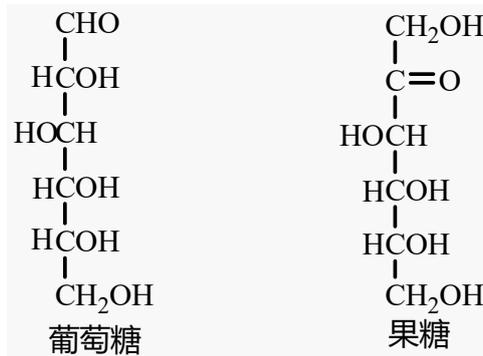
1) 按不对称碳原子分为：D-型、L-型，天然存在的单糖多为 D-型。



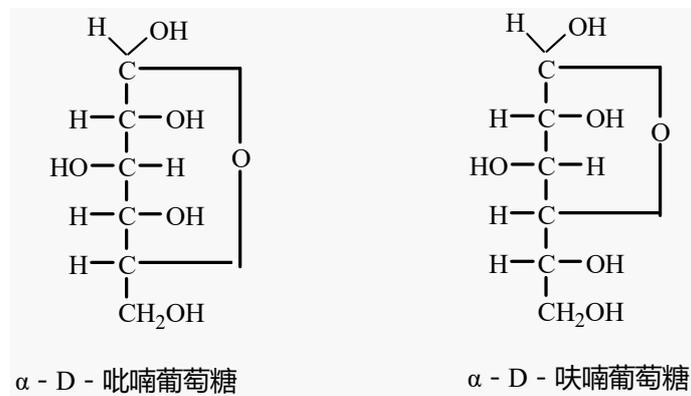


# 食品生物化学

2) 按官能团分为： 醛糖和酮糖



(2) 环式结构 Fisher 投影式活泼羰基容易受羟基氧原子亲核攻击生成半缩醛，半缩醛的羟基进一步与醇的羟基反应（缩合）生成缩醛，酮羰基具有相似的反应。

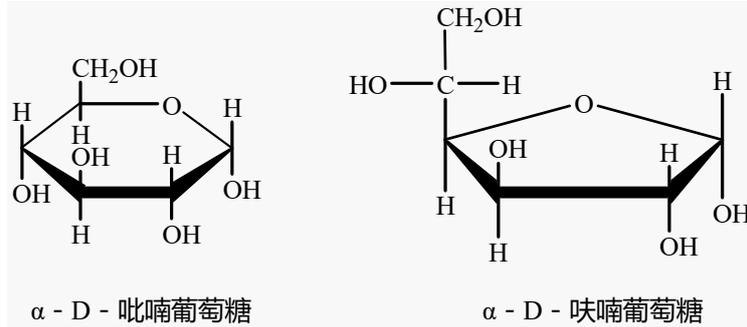


(3) 哈沃斯 (Haworth) 透视式

五元环— 呋喃环(furanoses)

六元环— 吡喃环(pyranoses)

# 食品生物化学



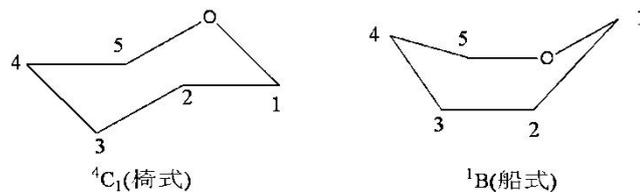
## (4) 己糖构象

构象是由原子基团围绕单糖旋转一定位置而形成的。己糖可以形成呋喃型和吡喃型。

己糖一般由船式和椅式两种构象。

天然存在的葡萄糖是 D 异构系列。

天然存在的糖环实际上并不像哈沃斯表示的投影式平面图，吡喃糖有椅式和船式两种构象：



## 2.单糖的作用及功能

### (1) 甜味剂

蜂蜜和大多数果实的甜味主要取决于蔗糖 (sucrose)、D-果糖 D (-fructose)、葡萄糖 (glucose) 的含量。

#### ①甜度定义

甜度是一个相对值，以蔗糖作为基准物，一般以 10%或 15%的蔗糖水溶液在 20℃时的甜度



# 食品生物化学

为1。

## ②甜度

果糖>蔗糖>葡萄糖>麦芽糖>半乳糖

## ③糖的相对甜度

糖	溶液的相对甜度	结晶的相对甜度
$\beta$ -D-果糖	<b>100-150</b>	<b>180</b>
蔗糖	<b>100</b>	<b>100</b>
$\alpha$ -D-葡萄糖	<b>40-79</b>	<b>74</b>
$\beta$ -D-葡萄糖	小于 $\alpha$ 异构体	<b>82</b>
$\alpha$ -D-半乳糖	<b>27</b>	<b>32</b>
$\beta$ -D-半乳糖		<b>21</b>
棉子糖	<b>23</b>	
水赤木糖		<b>10</b>

## ④糖醇的相对甜度

糖醇	相对甜度
木糖醇	90
山梨糖醇	63
半乳糖醇	58
麦芽糖醇	68
乳糖醇	35

### (2) 亲水功能(吸湿性或保湿性)

糖分子中含有羟基，具有一定的亲水能力具有一定的吸湿性或保湿性。

吸湿性顺序 果糖>葡萄糖

保湿性顺序 葡萄糖>果糖

例如：

面包、糕点、软糖应选吸湿性大的果糖或果葡糖浆。

硬糖、酥糖及酥性饼干应选吸湿性小的葡萄糖。

### 3.糖苷(Glycosides)

由单糖或低聚糖的半缩醛羟基和另一个分子中的-OH、-NH<sub>2</sub>、-SH(巯基)等发生缩合反应而得的化合物。

#### (1) 组成

由糖和配基(非糖部分)组成。

糖苷中的糖部分称为糖基，非糖部分称为配基。醛糖或酮糖均可形成糖甙，

# 食品生物化学

例如：

D-葡萄糖溶解于微酸性乙醇中，半缩醛或半缩酮形式的糖和醇反生成糖甙；

D-甘露糖可形成缩醛，D-果糖可形成缩酮。

形成糖苷的配基不只是醇基，例如，糖和硫醇 RSH 反应能够得到硫糖苷，与胺 (RNH<sub>2</sub>) 反应生成氨基糖苷。

## (2)性质

无变旋现象

无还原性

酸中水解，碱中可稳定存在

吡喃糖苷环比呋喃糖苷稳定

## (3)生物活性

许多糖苷仅存在于植物中，表现出一定的生物活性。

例如：

黄豆苷（大豆，葛根中含有）可以促进血液循环，提高脑血流量，对心血管疾病有显著疗效，治冠心病，脑血栓。

银杏中的有效成分：银杏黄酮醇苷，具有扩张冠状血管，改善血液循环。

## (4)糖苷的毒性

某些生氰糖苷在体内转化为氢氰酸，使人体中毒。如：苦杏仁苷，在酶作用下水解成 HCN 等杏、木薯、马利豆等。

## 2、低聚糖

### 1.麦芽糖、蔗糖、乳糖结构

麦芽糖 (maltose)

麦芽糖化合态存在于淀粉、糖原中；非还原糖。

蔗糖(sucrose) (  $\alpha$ -D-G -1, 2 -  $\beta$ -D-F )：非均匀低聚糖；具有还原性。

乳糖(lactose) (  $\beta$ -D-Gla-1, 4-  $\alpha$ -D-G )：具有还原性。

### 2. 环状糊精

分子量更大的低聚糖。Cyclodextrin (CD) 又名沙丁格糊精 (Schardinger Dextrin)，由环状 $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖苷构成。聚合度为 6、7、8，分别成为 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ -环状糊精。饴糖和玉米糖浆中的麦芽糖低聚物（聚合度 DP 或单糖残基数为 4~10），以及被称为沙丁格糊精 (schardinger dextrans) 或环状糊精 (cyclodextrin) 的 6~12 单位环状 $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖基低聚物。它是淀粉在 $\alpha$ -淀粉酶的作用下降解为麦芽糊精，然后由软化芽孢杆菌得到的葡聚糖转移酶（仅裂解 $\alpha$ -1, 4 键）作用于麦芽糊精，使葡萄糖基转移至麦芽糊精的非还原末端，则得到具有 6~12 个吡喃葡萄糖单位的非还原性环状低聚糖，主要产物为含有 7 个葡萄糖单位的 $\beta$ -环状糊精。



# 食品生物化学

	$\alpha$ -环状糊精	$\beta$ -环状糊精	$\gamma$ -环状糊精
葡萄糖残基	6	7	8
分子量	972	1135	1297
水中溶解度 (g/mol 25? )	14.5	8.5	23.2
旋光度 $[\alpha]$	+150.5	+162.5	+174.4
空穴内径 C	4.5	7.8	8.5
孔穴高 A	6.7	7.0	7.0

## (1)物理性质

### (2) 制备工艺

淀粉调浆→液化→转化→终止反应→脱色、过滤→离交法盐→真空浓缩→喷雾干燥→干粉

环状糊精（沙丁格糊精 schardinger dextrans）为中空圆柱形结构，可包埋与其大小相适的客体分子，起到稳定缓释，提高溶解度，掩盖异味的的作用。

### (3) 应用

#### ①医学

如用环状糊精包接前列腺素的试剂、注射剂，卞基青霉素- $\beta$ -环糊精

#### ②农业

应用在农药上

#### ③食品行业

做增稠剂，稳定剂，提高溶解度（做乳化剂），掩盖异味等。

##### A.食品保鲜

将C D和其它生物多糖制成保鲜剂。涂于面包、糕点表面可起到保水保形的作用。

##### B.除去食品的异味

鱼品的腥味，大豆的豆腥味和羊肉的膻味，用C D包接可除去。

C.作为固体果汁和固体饮料酒的载体。

#### ④化妆品

作乳化剂，提高其稳定性，减轻对皮肤的刺激作用。

#### ⑤其它方面

香精包含在环状糊精制成的粉末，而混合到热塑性塑料中，可制成各种加香塑料（玩具及工艺品）。如 tide（汰渍）洗衣粉留香，可经C D包接香精后添加到洗衣粉中。

### (4) 专题:C D在食品工业中的应用

#### ①保持食品香味的稳定

# 食品生物化学

食用香精和稠味剂用 C D 包接，用于烤焙食品，速溶食品，速食食品，肉食及罐头食品，可使之留香持久，风味稳定。如食用香精玫瑰油，茴香脑等易挥发，易氧化，用 C D 包接后香味的保持得到改善。

②保持天然食用色素的稳定

如：虾黄素经 C D 的包接，提高对光和氧的稳定性。

## 3. 低聚糖的功能

(1) 赋予风味

褐变产物赋予食品特殊风味。如，麦芽酚、异麦芽酚、乙基麦芽酚。

(2) 特殊功能

增加溶解性：如环状糊精，麦芽糊精；

稳定剂：糊精作固体饮料的增稠剂和稳定剂。

(3) 保健功能

低聚糖可促进小孩肠道双歧杆菌生长，促消化。

## 4. 单糖在食品贮藏与加工中的化学反应

(1) 脱水反应

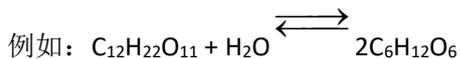
在酸、热条件下的反应。在室温下，稀酸对单糖的稳定性无影响。当酸的浓度大于 12% 的浓盐酸以及热的作用下，单糖易脱水，生成糠醛及其衍生物。

例如：3-脱氧-D-葡糖松-3, 4 烯环化和脱水形成羟甲基呋喃醛（见图 3-32）；大量糖以及分子间或分子内的脱水反应生成脱水糖。

(2) 复合反应

单糖受酸和热的作用，缩合失水生成低聚糖的反应称为复合反应。

是水解反应的逆反应。



# 食品生物化学

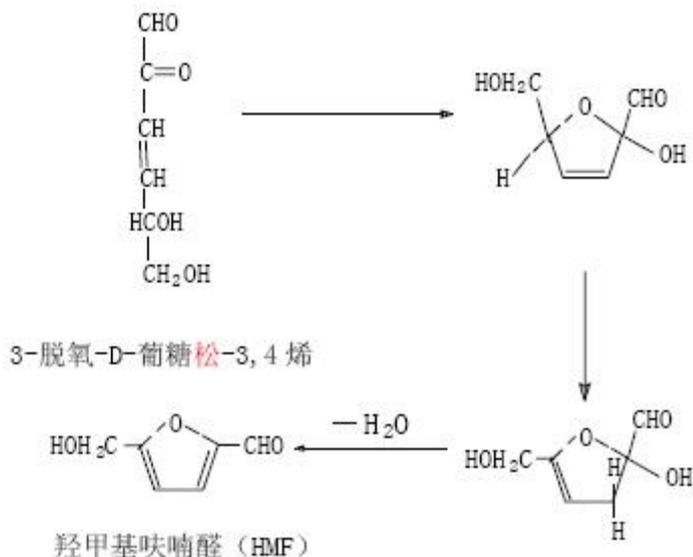


图 3-32 3-脱氧-D-葡糖松-3,4 烯环化和脱水形成羟甲基呋喃醛

### (3) 变旋现象

糖类，特别是还原糖通常用环形结构表示，但实际上仍然有少量以开链形式存在，链状形式是某些反应所要求的存在形式，例如不同大小环形结构的转变、变旋和烯醇化等反应。

葡萄糖溶液经放置一段时间后的旋光值与最初的旋光值不同的现象。酸或碱可作为一种催化剂，使变旋速度大大加快。

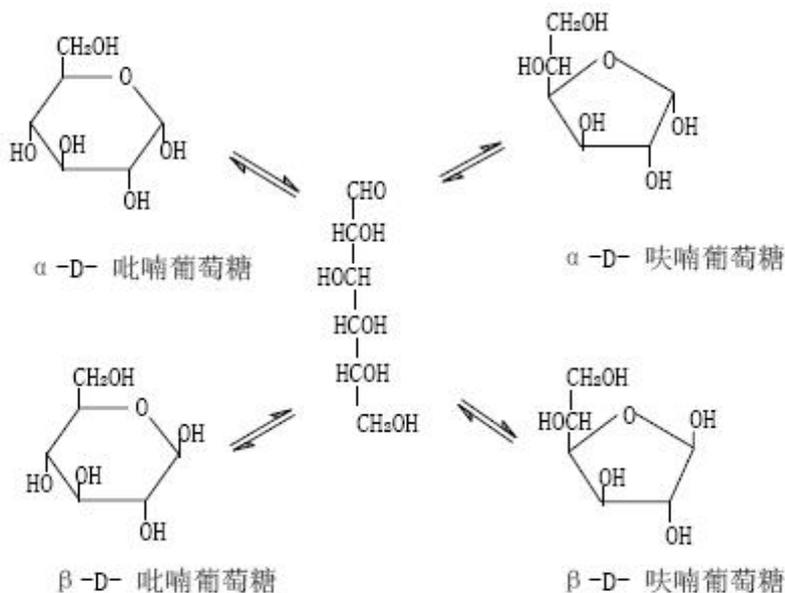


图 3-25 D-葡萄糖水溶液中存在的 5 种异构体

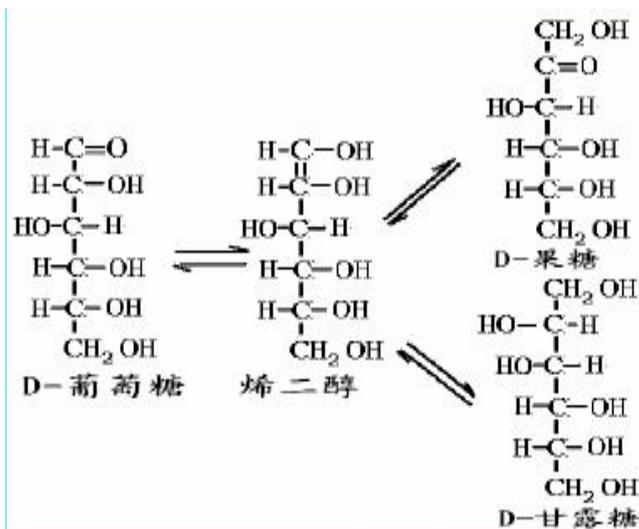
### (4) 烯醇化

当酸或碱的浓度超过还原糖变旋作用所要求的浓度时，糖便发生烯醇化。这

# 食品生物化学

是由于碱的催化作用使糖的环状结构变为链式结构。

大多数还原糖在 pH3~4 范围内是稳定的。



以 D-葡萄糖为例加以说明，当 D-葡萄糖溶于水时，溶液中有五种异构体存在：

- (1)  $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖
- (2)  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖
- (3)  $\alpha$ -D-呋喃葡萄糖
- (4)  $\beta$ -D-呋喃葡萄糖
- (5) 开链的醛型葡萄糖

## (5) 褐变反应

食品褐变反应分为氧化褐变和非氧化褐变两种。氧化褐变或酶促褐变是多酚氧化酶催化酚类和氧之间的反应，这是苹果、香蕉、梨及莴苣在切开时所发生的普通褐变现象，这种反应与糖类化合物无关。非氧化褐变和非酶褐变反应是食品中常见的一类重要反应，如焦糖化反应和美拉德反应。

### ① 焦糖化现象

在无水（或浓溶液）条件下加热糖或糖浆，用酸或铵盐作催化剂，生成焦糖的过程，称为焦糖化。

#### A. 焦糖化反应产生色素的过程

糖经强热处理可发生两种反应：分子内脱水和环内缩合或聚合。

分子内脱水：

向分子内引入双键，然后裂解产生一些挥发性醛、酮，经缩合、聚合生成深色物质。生成焦糖或酱色

环内缩合或聚合：

裂解产生的挥发性的醛、酮经—缩合或聚合—产生深色物质。

#### B. 反应条件



# 食品生物化学

催化剂：铵盐、磷酸盐、苹果酸、延胡索酸、柠檬酸、酒石酸等。

无水或浓溶液，温度 150-200℃。

C.性质

焦糖是一种黑褐色胶态物质，等电点在 pH3.0-6.9,甚至低于 pH3，粘度 100-3000cp,浓度在 33-38 波美度 pH 在 2.6-5.6 较好。

D.三种色素及用途

NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 催化：耐酸焦糖色素（可用于可口可乐）

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 催化：啤酒美色剂

加热固态焙烤食品用焦糖色素

## ②Maillard Reaction

对非氧化褐变或非酶褐变的麦拉德反应至今还没有一个确切的定义，已知麦拉德反应必须有极少量氨基化合物存在，通常是氨基酸、肽、蛋白质、还原糖和少量水作为反应物。麦拉德反应生成可溶和不溶的高聚物等，由于有还原酮和荧光物质形成，因而体系的还原能力和滴定酸度增高。产物的检测方法一般是在波长 420nm 或 490nm 比色定量测定所形成的黄色或棕色色素，用色谱法分离鉴定产物，测定释放出的二氧化碳含量，以及紫外、红外光谱分析测定等。

A.反应机理（过程）：反应分为三个阶段

开始和引发阶段：

- a. 氨基和羰基缩合
- b. Amadori 分子排叠

中间阶段：

- c. 糖脱水
- d. 糖裂解
- e. 氨基酸降解

后期：

f. 醇、醛缩合 g. 胺-醛缩合  
产生褐色色素。

B. 条件：氨基酸和还原糖及少量的水参与

C. 产物：色素（类黑精）；风味化合物：如麦芽酚，乙基麦芽酚，异麦芽酚。

D.特点：

随着反应的进行，pH 值下降（封闭了游离的氨基）。

还原能力上升（还原酮产生）。

420nm-490nm 处有吸收。

褐变初期，紫外线吸收增强，伴随有荧光物质产生。

添加亚硫酸盐，可阻止褐变，但在褐变后期加入不能使之褪色。

E. 影响 Maillard 反应因素

糖的种类及含量

- a. 五碳糖>六碳糖
- b. 单糖>双糖
- c. 还原糖含量与褐变成正比



# 食品生物化学

## 氨基酸及其它含氮物种类

- a. 含 S-S, S-H 不易褐变
- b. 有吡啶, 苯环易褐变
- c. 碱性氨基酸易褐变
- d. 氨基在ε-位或在末端者, 比α-位易褐变

温度: 升温易褐变。

水分: 褐变需要一定水分。

pH 值: pH4—9 范围内, 随着 pH 上升, 褐变上升当 pH≤4 时, 褐变反应程度较轻微 pH 在 7.8—9.2 范围内, 褐变较严重金属离子和亚硫酸盐

氧 (间接因素)

Ca 处理抑制 Maillard 反应

F. Maillard 反应对食品品质的影响

不利方面: 营养损失, 特别是必须氨基酸损失严重; 产生某些致癌物质。

有利方面: 褐变产生深颜色及强烈的香气和风味, 赋予食品特殊气味和风味。

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 SiO<sub>2</sub> 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;

冷藏库中马铃薯加工时回复处理(Reconditioning)。

钙处理: 如马铃薯淀粉加工中, 加 Ca(OH)<sub>2</sub> 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

控制温度:

葡萄糖+ 缬氨酸: 100-150 °C 烤面包香味; 180 °C 巧克力香味。

木糖-酵母水解蛋白: 90 °C 饼干香型; 160 °C 酱肉香型

不同加工方法	土豆	大麦
水煮	125 种香气	75 种香气
烘烤	250 种香气	150 种香气

③斯特勒克降解反应

在褐变反应中有二氧化碳的放出:

二氧化碳产生的原因 (过程):

# 食品生物化学

在二羰基化合物存在下,氨基酸可发生脱羧、脱氨作用,成为少一个碳的醛,氨基则转移到二羰基化合物上(该反应称为斯特勒克降解反应)。

通过同位素示踪法,发现斯特勒克降解反应在褐变反应体系中即使不是唯一的,也是主要的产生二氧化碳的来源。

## 3、多糖

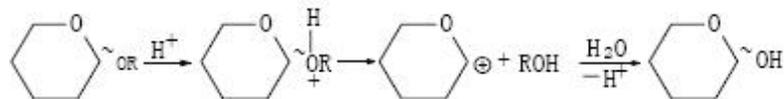
多糖广泛且大量分布于自然界,在食品加工和贮藏过程中有着重要的意义,它是构成动植物基体结构骨架的物质,如植物的纤维素、半纤维素和果胶,动物体内的几丁质、粘多糖。某些多糖还可作为生物代谢储备物质而存在,像植物中的淀粉、糊精、菊糖、动物体内的糖原。有的多糖则具有重要的生理功能,如人参多糖、香菇多糖、灵芝多糖和茶叶多糖等,有着显著的增强免疫、降血糖、降血脂、抗肿瘤、抗病毒等药理活性。多糖另一个重要作用是水的结合物质,例如琼脂、果胶和海藻酸以及粘多糖都能结合大量的水。多糖甚至在经过加工的食品中也仍能保持原有的功能。例如作为骨架物质和同化营养物质。食品加工中利用的多糖有天然的或改性的产物,作为增稠剂、胶凝剂、结晶抑制剂、澄清剂、稳定剂(用作泡沫、乳胶体和悬浮液的稳定)、成膜剂、絮凝剂、缓释剂、膨胀剂和胶囊剂等。

### 1 多糖的化学性质

#### (1) 水解反应

低聚糖,糖苷及多糖在酸或酶的作用下,可水解生成单糖或低聚糖。

大多数糖苷键在碱性介质中是相当稳定的,只有在剧烈的碱性条件下才会不稳定。但在酸性介质中容易断裂,其水解反应历程可表示如下:



上述反应中,失去 ROH 和产生共振稳定碳鎓离子(正碳离子)是决定反应速率的一步。由于某些碳水化合物对酸敏感,所以在酸性食品中不稳定,特别在高温下加热更容易发生水解。

糖苷的水解速率随温度升高而急剧增大,符合一般反应速率常数的变化规律。异头物的水解速率因种类而异, $\beta$ -D-糖苷的水解速率小于 $\alpha$ -D 异头物。在低聚糖和多糖中,由于结构的差异和缔合度的不同可引起水解速率的变化,多糖的水解速率随多糖分子间的缔合度增加而明显的成比例降低。

#### (2) 酶水解

在食品加工中常利用酶作催化剂水解多糖,例如果汁加工、果葡糖浆的生产等。从二十世纪 70 年代开始,工业上采用 $\alpha$ -淀粉酶和葡萄糖糖化酶水解玉米淀粉得到近乎纯的 D-葡萄糖。然后用异构酶使 D-葡萄糖异构化,形成由 54%D-葡萄糖和 42%D-果糖组成的平衡混合物,称为果葡糖浆。这种廉价甜味剂可以代替蔗糖。据报道,美国市场每年销售蔗糖约 110 亿 kg,目前销售量下降,其中 25%左右为果葡糖浆所代替。我国也生产这种甜味剂,并用于非酒精饮料、糖果和点心类食品的生产。

# 食品生物化学

## (3) 影响水解反应的因素

### A. 结构:

$\alpha$ -异头物水解速度> $\beta$ -异头物  
呋喃糖苷水解速度> 吡喃糖苷  
 $\alpha$ -D 糖苷水解速度>  $\beta$ -D 糖苷

糖苷键的连接方式:

$\alpha$ -D: 1→6 < 1→2 < 1→4 < 1→3

$\beta$ -D: 1→6 < 1→4 < 1→3 < 1→2

聚合度 (DP) 大小:

水解速度随着 DP 增大而明显减小

### B. 环境

温度:

温度提高, 水解速度急剧加快。

酸度:

单糖在 pH3~7 范围内稳定; 糖苷在碱性介质中相当稳定, 但在酸性介质中易降解。

## 3.5 淀粉

淀粉是大多数植物的主要储备物, 在种子、根和茎中最丰富。是许多食品的组分之一, 也是人类营养最重要的碳水化合物来源。淀粉生产的原料来源为玉米、小麦、马铃薯、甘薯等农作物, 此外粟、稻和藕也用作淀粉生产的原料。

淀粉一般由二种葡聚糖即直链淀粉和支链淀粉构成。普通淀粉含约 20%~39%的直链淀粉, 有的新玉米品种可达 50%~85%, 称为高直链淀粉玉米, 这类玉米淀粉不易糊化, 甚至有的在温度 100℃以上才能糊化。有些淀粉仅由支链淀粉组成, 例如糯玉米、糯大麦、梗稻和糯米等。它们在水中加热可形成糊状, 与根和块茎淀粉(如藕粉)的糊化相似。直链淀粉容易发生“老化”, 糊化形成的糊化物不稳定, 而由支链淀粉制成的糊是非常稳定的。

从淀粉浆中分离直链淀粉可采用在有  $MgSO_4$  存在下结晶, 或用极性溶剂(正丁醇、辛酸或癸酸等低级脂肪酸使之沉淀), 后一种方法是利用极性溶剂与直链淀粉生成包含物促使其沉淀。

淀粉具有独特的化学和物理性质及营养功能, 主要存在于谷物、面粉、水果和蔬菜中, 淀粉消耗量远远超过所有其他的食品亲水胶体。在食品工业中, 淀粉是重要的增稠剂、粘合剂, 在水果、蔬菜加工中常用于外层涂布和防止发粘及稳定剂。大量用于布丁、汤汁、沙司、色拉调味汁、婴儿食品、饼馅、蛋黄酱等。

### 1 淀粉粒的特性

淀粉在植物细胞内以颗粒状态存在, 故称淀粉粒。

(1) 形状: 圆形、椭圆形、多角形等。

(2) 大小: 0.001~0.15 毫米之间, 马铃薯淀粉粒最大, 谷物淀粉粒最小。

(3) 晶体结构: 用偏振光显微镜观察及 X-射线研究, 能产生双折射及 X 衍射现象。

# 食品生物化学

## 2 淀粉的结构

由直链淀粉（Amylose）和支链淀粉（Amylopectin）组成。

淀粉是由葡萄糖组成的多糖，糖残基之间存在两种不同的连接方式，即直链淀粉和支链淀粉。直链淀粉是由 $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖残基以1 $\rightarrow$ 4键连接而成的线型聚合物（图3-45），分子量为106左右。大多数分子链上还存在很少量的 $\alpha$ -D-（1 $\rightarrow$ 6）键分支，有的支链很长，有的则很短，然而支链和支链之间的距离相隔很远，平均每180~320个糖单位有一个支链，支链约占直链淀粉的0.3%~0.5%，因此，直链淀粉的性质基本上同线型大分子一样。

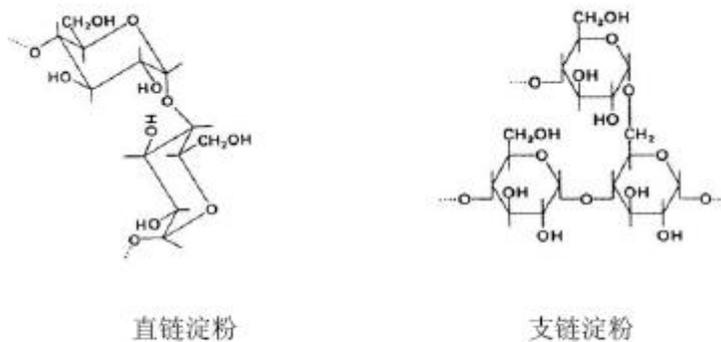


图3-45 直链淀粉和支链淀粉的结构单元

直链淀粉的分子是一个右手螺旋或螺旋型构象，螺旋的内部仅含氢原子，具有亲脂性，所有羟基分布在线圈的外侧。X-射线衍射分析表明，天然淀粉粒有三种结晶衍射图，即A、B和V（图3-46）。谷物淀粉通常是A型；马铃薯，链玉米淀粉和“老化”淀粉为B型；马铃薯和玉米淀粉的混合物，以及豆类淀粉显示V型结晶结构。A型和B型都是双螺旋结构，每个螺旋含有6个葡萄糖残基，螺旋的轴向是在1 $\rightarrow$ 4键耦合的赤道方向。

支链淀粉是一种非常大的、支化度很高的大分子（图3-47）。葡萄糖通过 $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4)糖苷键连接构成主链，支链通过 $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6)糖苷键与主链连接，支链部分占总淀粉的4%~5%。在支链淀粉中将含有末端还原基的线型主链称为C链，与A链或另外的B链相连的支链定义为B链，支链淀粉分子的A链是没有分支的。支链淀粉具有平行排列的双螺旋分支而成簇状，因此，很可能淀粉粒的主要结晶部分是由支链淀粉形成的，例如蜡质玉米淀粉同样存在结晶区。支链淀粉的分子量很大，为107~5 $\times$ 108。

## 3 淀粉的物理性质

白色粉末，在热水中溶胀；纯支链淀粉能溶于冷水中，而直链淀粉不能，直链淀粉能溶于热水。

## 4 化学性质

无还原性；遇碘呈蓝色，加热则蓝色消失，冷后呈蓝色；酶水解和酸水解。

## 5 淀粉的糊化（Gelatinization）

### （1）糊化

# 食品生物化学

淀粉粒在适当温度下，在水中溶胀，分裂，形成均匀的糊状溶液的过程被称为糊化。其本质是微观结构从有序转变成无序。

## (2) 糊化温度

指双折射消失时的温度。糊化温度不是一个点，而是一段温度范围。

## (3) 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。

## (4) 淀粉糊化性质的应用

“即食”型方便食品；

“方便面”、“方便米饭”：应糊化后瞬时干燥。

## 6 淀粉的老化(Retrogradation)

### ①老化

淀粉溶液经缓慢冷却或淀粉凝胶经长期放置，会变为不透明甚至产生沉淀的现象，被称为淀粉的老化。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。

### ②影响淀粉老化的因素

温度

2-4℃，淀粉易老化。

>60℃或<-20℃，不易发生老化。

含水量

含水量 30-60%，易老化。

含水量过低（10%）或过高均不易老化。

结构

直链淀粉比支链淀粉易老化（粉丝）。

聚合度 n 中等的淀粉易老化。

淀粉改性后，不均匀性提高，不易老化。

共存物的影响

# 食品生物化学

脂类和乳化剂可抗老化，多糖（果胶例外）、蛋白质等亲水大分子，可与淀粉竞争水分子及干扰淀粉分子平行靠拢，从而起到抗老化作用。

## 7 变性淀粉及其应用

### (1) 变性淀粉

天然淀粉经适当的化学处理、物理处理或酶处理，使某些加工性能得到改善，以适应特定的需要，这种淀粉被称为变性淀粉。

### (2) 变性淀粉种类：

#### 物理变性

只使淀粉的物理性质发生改变。如 $\alpha$ -淀粉，将糊化后淀粉迅速干即得。

$\alpha$ -淀粉应用：家用洗涤剂，鳗鱼饲料。

化学变性：利用化学方法进行变性。

氧化淀粉：淀粉分子中的羟基能够被次氯酸钠、双氧水、臭氧等氧化物氧化为羧基。

优点：粘度低，不易凝冻。

用途：做增稠剂和糖果成型剂。

酸降解淀粉：用  $H_2SO_4$ 、 $HCl$ ，使淀粉降解。

优点：粘度低、老化性大、易皂化。

用途：用于软糖、果冻、糕点生产。

淀粉衍生物（淀粉脂、淀粉醚、交联淀粉）

淀粉脂：如淀粉磷酸酯（磷酸淀粉）；

淀粉醚：如羟甲基淀粉（ $CMS$ ）；

交联淀粉：淀粉在交联剂（甲醛）作用下结合成更大分子。

淀粉的接枝共聚物：淀粉可以与聚乙烯，聚苯乙烯，聚乙烯醇共混制成淀粉塑料。

淀粉塑料有一定的生物降解性，对解决塑料制品造成的“白色污染”有很大的意义。

## 3.6 非淀粉多糖

### 1 纤维素

纤维素是植物细胞壁的主要结构成分，对植物性食品的质地影响较大。

#### ①结构

由 $\beta$ -（1-4）-D-吡喃葡萄糖单位构成。为线性结构，由无定型区和结晶区构成。

#### ②性质

不溶于水；无还原性；水解比淀粉困难得多，需用浓酸或稀酸在一定压力下长时间加热水解；人体不能产生分解纤维素的酶。一些食草动物可以消化纤维素。③改性纤维素：羧甲基纤维素(CMC)；甲基纤维素；微晶纤维素。

#### (1) 羧甲基纤维素(CMC)

可与蛋白质形成复合物，有助于蛋白质食品的增溶，在馅饼、牛奶、蛋糊及布丁中作增稠剂和粘接剂。由于羧甲基纤维素对水的结合容量大，在冰淇淋和其它冷冻食品中，可阻止冰晶的形成。防止糖果，糖浆中产生糖结晶，增加蛋糕等烘烤食品的体积，延长食品的货架期。

#### (2) 甲基纤维素

优点：热胶凝性、保湿性好。

# 食品生物化学

用途：保湿剂、增稠剂、稳定剂。

## (3) 微晶纤维素 (Microcrystalline cellulose)

用稀酸处理纤维素,可以得到极细的纤维素粉末,称为微晶纤维素。  
在疗效食品中作为无热量填充剂。

## 2 半纤维素(Hemicellulose)

一些与纤维素一起存在于植物细胞壁中的多糖物质总称。

构成半纤维素单体的有：葡萄糖，果糖，甘露糖，半乳糖，阿拉伯糖，木糖，鼠李糖及糖醛酸。

## 3 果胶物质(Pectin Substance)

### (1) 结构

D-吡喃半乳糖醛酸以 $\alpha$ -1, 4 苷键相连,通常以部分甲酯化存在,即果胶。

### (2) 分类

以酯化度分类：原果胶；果胶；果胶酸。

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。

### 1) 原果胶(protopectin)

高度甲酯化的果胶物质。只存在于植物细胞壁中,不溶于水。未成熟的果实和蔬菜中,它使果实,蔬菜保持较硬的质地。

### 2) 果胶 (Pectin)

部分甲酯化的果胶物质。存在于植物汁液中。

### 3) 果胶酸(Pectic acid)

不含甲酯基,即羟基游离的果胶物质。

甲酯化程度：原果胶>果胶>果胶酸。

### (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

#### 1) 条件

脱水剂(蔗糖,甘油,乙醇)含量 60—65%, pH2—3.5, 果胶含量 0.3—0.7%, 可以形成凝胶。

#### 2) 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。

### (5) 影响凝胶强度的因素

1) 凝胶强度与分子量成正比

2) 凝胶强度与酯化程度成正比

a) 酯化程度越大,凝胶强度越大。

# 食品生物化学

- b)完全酯化的聚半乳糖醛酸的甲氧基含量为 16.32%，以此作为 100% 酯化度。  
 c)甲氧基含量>7，称为**高甲氧基果胶**。  
 d)甲氧基含量≤7，称为**低甲氧基果胶**。(或果胶酯)。

## (6) 四种不同酯化程度果胶形成凝胶条件

名称	甲酯化度（甲氧基含量）	形成凝胶的条件
全甲酯化聚半乳糖醛酸	100%（16.32%）	只要有脱水剂即可形成
速凝果胶	70%（11.4%）	加糖，加酸（pH3.0-3.4）
慢凝果胶	50-70%（8.2-11.4%）	加糖，pH2.8-3.2
低甲氧基果胶	≤50%（≤7%）	利用加糖，酸无效。只有加羧基交联剂（Ca <sup>2+</sup> ,AB <sup>2+</sup> ）才形成。

## 4 植物胶质

按来源分类：

植物树胶：阿拉伯胶、黄芹胶、刺梧桐胶；

按来源分类种子胶：魔芋胶、瓜尔豆胶、豆角胶和罗望子胶；

海藻胶：琼胶（脂）、鹿角藻胶和褐藻胶。

## 5 魔芋胶

(1) 组成：由 D-甘露糖与 D-葡萄糖通过β-1, 4 糖苷键连接而成。

(2) 性质：能溶于水，形成高黏度的假塑性溶液，经碱处理脱乙酰后形成弹性凝胶，是一种热不可逆凝胶。

当魔芋葡甘露聚糖与黄原胶混合时，形成热可逆凝胶。魔芋葡甘露聚糖与黄原胶的比值为 1: 1 时，得到的强度最大。凝胶的熔化温度为 30℃ -63℃，与其比值和聚合物总浓度无关，但凝胶强度随聚合物浓度的增加而增加，随盐浓度的增加而减少。

## 6 阿拉伯胶

(1) 组成：70%是由不含 N 或少量 N 的多糖组成，另一成分是具有高相对分子量的蛋白质结构，多糖是以共价键与蛋白质肽链中的羟脯氨酸相结合。

(3) 性质：易溶于水，溶解度高，溶液黏度低，是一种好的乳化剂，又是一种好的乳状液稳定剂，且与高聚糖具有相容性。

## 7 瓜尔胶（GG）与刺槐豆胶（LBG）

都是半乳甘露聚糖。

主要组分：半乳糖和甘露糖，主链由β-D-吡喃甘露糖通过 1, 4 糖苷键连接而成，在 1-6 位连接α-D-吡喃半乳糖侧链。

瓜尔胶（GG）：商品胶中黏度最高的一种胶，易于水合产生很高的黏度。

刺槐豆胶（LBG）：分子具有长的光滑区，能与其他多糖如黄原胶和卡拉胶的双螺旋相互作用，形成三维网状结构的黏弹性凝胶。

## 8 海藻胶

(1) 来源：褐藻中提取。

(2) 组成：β-1, 4-D 甘露糖醛酸和α-1, 4-L 古洛糖醛酸组成的线形高聚物。

# 食品生物化学

性质：海藻酸盐分子链中 G 块（L 古洛糖醛酸）很易与  $\text{Ca}^{2+}$  作用，两条分子链 G 块间形成一个洞，结合  $\text{Ca}^{2+}$  形成“蛋盒”模型。形成的凝胶是热不可逆的。凝胶强度同海藻酸盐分子中的 G 块的含量以及  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度有关。海藻酸盐凝胶具有热稳定性，脱水收缩较少。海藻酸盐还可与食品中其他组分如蛋白质或脂肪等相互作用。

## 9 琼脂

- (1) 来源：红藻类的各种海藻。
- (2) 组成：琼脂糖和琼脂胶。
- (3) 琼脂糖：由  $\beta$ -D-吡喃半乳糖（1-4）连接 3, 6-脱水  $\alpha$ -L-吡喃半乳糖基单位构成。
- (4) 琼脂胶：重复单位与琼脂糖相似，但含 5%-10% 的硫酸脂、一部分 D-葡萄糖醛酸残基和丙酮酸酯。

性质：当温度大大超过凝胶起始温度时仍然保持稳定。

## 10 微生物多糖：葡聚糖（右旋糖酐）；黄杆菌胶；蛭酶胶；环状糊精；黄原胶。

### (1) 黄杆菌胶

1) 组成：黄杆菌胶（xanthan gum）是 D-葡萄糖通过  $\beta$ （1-4）糖苷键连接的主链和三糖侧链组成的生物高分子聚合物，该聚合物是由甘蓝黑病黄杆菌发酵产生的一种杂多糖，也称黄单孢杆菌胶。

2) 性质：是一种非胶凝的多糖，易溶于水。具有很高的黏度。黏度受温度变化影响不大。

### (2) 黄原胶

1) 组成：D-葡萄糖，D-甘露糖，D-葡萄糖醛酸。

2) 性质：黄原胶溶液在  $28^{\circ}\text{C}$ - $80^{\circ}\text{C}$  以及广泛 PH 1-11 范围内黏度基本不变，与高盐具有相容性。黄原胶与瓜儿豆胶具有协同作用。与 LBG 相互作用形成热可逆凝胶。

能溶于冷水和热水，低浓度时具有高的黏度，在宽广的范围内（ $0$ - $100^{\circ}\text{C}$ ），溶液黏度不变，与盐具有相容性，在酸性食品中保持溶解与稳定，具有良好的冷冻与解冻稳定性。

### (3) 氨基酸多糖

1) 粘多糖：透明酯酸；硫酸软骨素；肝素。

2) 壳聚糖：几丁质；甲壳素。

## 11 壳聚糖

又称几丁质、甲壳质、甲壳素。

①来源：主要存在于甲壳类（虾、蟹）等动物的外骨壳中。

②组成：N-乙酰-D-氨基葡萄糖或 D-氨基葡萄糖以  $\beta$ -1, 4 糖苷键连接起来的氨基多糖。其基本结构单元是壳二糖。

③性质：甲壳素脱去分子中的乙酰基后变为壳聚糖，其溶解性增加，称为可溶性的壳多糖。因其分子中带有游离氨基，在酸性溶液中易形成盐，呈阳离子性质。

### ④保鲜剂

A. 保鲜力强：兼具杀菌保鲜和气调保鲜功能，因此，对呼吸特征较强的果蔬（如桃类、杏类、浆果类水果），保鲜效果特别明显，

B. 无毒、安全：是一种具有保健效果的氨基多糖，其安全性与蔗糖相同，因此，对保鲜



## 食品生物化学

对象非但不会造成任何化学污染，而且对人体有益。

C.成本低廉：使用到果蔬上，每公斤果蔬的保鲜成本仅仅约 3 分钱，可以大范围推广。

D.应用范围广泛：用于果蔬和新鲜肉类的保鲜。

### ⑤保健功能

A. 减肥作用--利用 $\beta$ -甲壳素中的带正电的离子与食物中带负电的脂肪相结合阻断脂肪分解酵素的作用,使得脂肪在人体内不被吸收而直接排出体外，从而达到身体定型和减肥效果；

B. 改善消化功能，强化人体的免疫功能；

C. 天然无毒性抗癌效果，能抑制恶性肿瘤扩散与转移；

D. 控制胆固醇，预防动脉硬化和心血管疾病；

E.甲壳素与食盐中的氯离子结合成不被肌体吸收的聚合物排除体外，抑制过量摄入食盐导致高血压；

F. 减少人体内重金属的积蓄；

G.被人体吸收的 $\beta$ -甲壳素中带正电的离子和人体血液中带负电的脂肪中和排除体外，降低血脂的含量；

H.在胃部形成粘膜，保护胃部创伤不受胃酸的侵蚀，并且其准阳离子对细菌有很好的灭杀作用， 促进胃伤的愈合，对胃溃疡和胃炎很好的治疗作用。