

# 食品生物化学电子教材

## ● 水

### 2.1 概述

在人体内，水不仅是构成机体的主要成分，而且是维持生命活动、调节代谢过程不可缺少的重要物质。例如，水使人体体温保持稳定，因为水的热容量大，一旦人体内热量增多或减少也不致引起体温出现大的波动。水的蒸发潜热大，蒸发少量汗水即可散发大量热能，通过血液流动使全身体温平衡。水是一种溶剂，能够作为体内营养素运输、吸收和废弃物排泄的载体，可作为化学和生物化学反应物或反应介质，也可作为一种天然的润滑剂和增塑剂，同时又是生物大分子化合物构象的稳定剂，以及包括酶催化在内的大分子动力学行为的促进剂。此外，水也是植物进行光合作用过程中合成碳水化合物所必需的物质。可以清楚地看到，生物体的生存是如此显著的依赖于水这个无机小分子。

水是食品中非常重要的一种成分，也是构成大多数食品的主要组分，各种食品都有能显示其品质特性的含水量(表 2-1)。水的含量、分布和取向不仅对食品的结构、外观、质地、风味、新鲜程度和腐败变质的敏感性产生极大的影响，而且对生物组织的生命过程也起着至关重要的作用。水在食品贮藏加工过程中作为化学和生物化学反应的介质，又是水解过程的反应物。通过干燥或增加食盐、糖的浓度，可使食品中的水分除去或被结合，从而有效地抑制很多反应的发生和微生物的生长，以延长食品的货架期。水与蛋白质、多糖和脂类通过物理相互作用影响食品的质构，在大多数新鲜食品中，水是最主要的成分，若希望长期贮藏这类食品，只要采取有效的贮藏方法 控制水分就能够延长保藏期，无论采用普通方法脱水或是低温冷冻干燥脱水，食品和生物材料的固有特性都会发生很大的变化，然而任何企图使脱水食品恢复到它原来的状态(复水和解冻)的尝试都未获得成功。

水是唯一的以三种物理状态广泛存在的物质。

战争之源：“下一场世界大战将是对水资源的争夺”。

### 2.2 水和冰的物理特性

与元素周期表中邻近氧的某些元素的氢化物 ( $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ ) 相比较：水的熔点、沸点比这些氢化物要高得多，介电常数、表面张力、热容和相变热（熔融热、蒸发热和升华热）等物理常数也都异常高，但密度较低。

与冰比较：此外，水结冰时体积增大，表现出异常的膨胀特性。水的热导值大于其他液态物质，冰的热导值略大于非金属固体。 $0^\circ\text{C}$ 时冰的热导值约为同一温度下水的 4 倍，这说明冰的热能传导速率比生物组织中非流动的水快得多。从水和冰的热扩散值可看出水的固态和液态的温度变化速率，冰的热扩散速率为水的 9 倍；在一定的环境条件下，冰的温度变化速率比水大得多。水和冰无论是热传导或热扩散值都存在着相当大的差异，因而可以解释在温差相等的情况下，为什么生物组织的冷冻速度比解冻速度更快。

### 2.3 水和冰的结构

#### 1 水和冰的结构



# 食品生物化学

水的物理性质表明，水分子之间存在着很强的吸引力，水和冰在三维空间中通过强氢键缔合形成网络结构。

单个水分子的结构特征： $H_2O$  分子的四面体结构有对称型；H-O 共价键有离子性；氧的另外两对孤对电子有静电力；H-O 键具有电负性。

表 2-1 食品中的水分含量

食 品	含水量 (%)
<b>肉类</b>	
猪肉	53~60
牛肉（碎块）	50~70
鸡（无皮肉）	74
鱼（肌肉蛋白）	65~81
<b>水果</b>	
香蕉	75
浆果、樱桃、梨、葡萄、猕猴桃、柿子、菠萝	80~85
苹果、桃、甜橙、李子、无花果	85~90
<b>蔬菜</b>	
青豌豆、甜玉米	74~80
甜菜、硬花甘蓝、胡萝卜、马铃薯	80~90
芦笋、青大豆、大白菜、红辣椒、花菜、莴苣、西红柿、	90~95
<b>西瓜</b>	
<b>谷物</b>	
全粒谷物	10~12
面粉、粗燕麦粉、粗面粉	10~13
<b>乳制品</b>	
奶油	15
山羊奶	87
奶酪（含水量与品种有关）	40~75
奶粉	4
冰淇淋	65
人造奶油	15
<b>焙烤食品</b>	
面包	35~45
饼干	5~8
馅饼	43~59
<b>糖及其制品</b>	
蜂蜜	20
果冻、果酱	<35
蔗糖、硬糖、纯巧克力	<1

表 2-2 水和冰的物理性质

# 食品生物化学

性 质	数 值			
相对分子量	18.0153			
相转变性质				
熔点 (0.1Mpa)	0.000°C			
沸点 (0.1Mpa)	100.000°C			
临界温度	373.99°C			
临界压力	22.064MPa(218.6atm)			
三相点	0.01°C和 611.73Pa(4.589mmHg)			
熔化焓 (0°C)	6.012kJ(1.436kcal)/mol			
蒸发焓 (100°C)	40.657kJ(9.711kcal)/mol			
升华焓 (0°C)	50.91kJ(12.16kcal)/mol			
其他性质	温 度			
	20°C	0°C	0°C (冰)	-20°C
密度/(g/cm <sup>3</sup> )	0.99821	0.99984	0.9168	0.9193
粘度/(Pa·s)	1.002×10 <sup>-3</sup>	1.793×10 <sup>-3</sup>	—	—
表面张力(空气-水界面)/(N/m)	72.75×10 <sup>-3</sup>	75.64×10 <sup>-3</sup>	—	—
蒸汽压/kPa	2.3388	0.6113	0.6113	0.103
比热容/[J/(g·K)]	4.1818	4.2176	2.1009	1.9544
热导率(液体)/[W/(m·K)]	0.5984	0.5610	2.240	2.433
热扩散/(m <sup>2</sup> /s)	1.4×10 <sup>-7</sup>	1.3×10 <sup>-7</sup>	11.7×10 <sup>-7</sup>	1.8×10 <sup>-7</sup>
介电常数	80.20	87.90	~90	~98

在纯净的水中，除含普通的水分子外，还存在许多其他微量成分，如由 <sup>16</sup>O 和 <sup>1</sup>H 的同位素 <sup>17</sup>O、<sup>18</sup>O、<sup>2</sup>H 和 <sup>3</sup>H 所构成的水分子，共有 18 种水分子的同位素变体；此外，水中还有离子微粒如氢离子(以 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>存在)和氢氧根离子，以及它们的同位素变体，因此，实际上水中总共有 33 种以上 HOH 的化学变体。同位素变体仅少量存在于水中，因此，在大多数情况下可以忽略不计。

## 2 分子的缔合

### (1) 水分子的缔合作用

水分子中的氢、氢原子呈 V 字形排序，O—H 键具有极性，所以分子中的电荷是非对称分布的。纯水在蒸汽状态下，分子的偶极矩为 1.84D（德拜），这种极性使分子间产生吸引力，因此，水分子能以相当大的强度缔合。但是只根据水分子有大的偶极矩还不能充分解释分子间为什么存在着非常大的吸引力，因为偶极矩并不能表示电荷暴露的程度和分子的几何形状。水的异常性质可以推测水分子间存在强烈的吸引力以及水和冰具有不寻常结构。水分子中氧原子的电负性大，O—H 键的共用电子对强烈地偏向于氧原子一方，使每个氢原子带有部分正电荷且电子屏蔽最小，表现出裸质子的特征。

由于每个水分子具有相等数目的氢键给体和受体，能够在三维空间形成氢键网络结构，因而水分子间存在着很大的吸引力。

如果还考虑同位素变体、水合氢离子和氢氧根离子，那么水分子间的缔合机理就更加复杂了。水合氢离子因为带正电荷，它比非离子化的水有更大的氢键给体潜力，氢氧根离子带负电荷，比非离子化的水有更大的氢键受体潜力

根据水在三维空间形成氢键键合的能力，可以从理论上解释水的许多性质。例如，水的

# 食品生物化学

热容量、熔点、沸点、表面张力和相变热都很大，这些都是因为破坏水分子间的氢键需要供给足够的能量。水的介电常数也同样受到氢键键合的影响。虽然水分子是一个偶极子，但单凭这一点还不能满意地解释水的介电常数的大小。水分子之间靠氢键键合而形成的水分子簇显然会产生多分子偶极子，这将会使水的介电常数明显增大。

## (2) 水分子缔合的原因

- a H-O 键间电荷的非对称分布使 H-O 键具有极性,这种极性使分子之间产生引力。
- b 由于每个水分子具有数目相等的氢键供体和受体,因此可以在三维空间形成多重氢键。
- c 静电效应。

## 4 冰的结构

### (1) 纯冰

冰是由水分子有序排列形成的结晶。水分子之间靠氢键连接在一起形成非常稀疏(低密度)的刚性结构。

每个水分子能够缔合另外 4 个水分子即 1, 2, 3 和 W', 形成四面体结构, 所以配位数等于 4, 冰的正六方形对称结构。

早在 50 年代末期,曾有人用衍射方法研究含氘的冰结构,并确定了冰中氢原子的位置,一般认为: 1) 在邻近的两个氧原子的每一条连接线上有一个氢原子,它距离共价结合的氧为  $1\pm 0.01\text{\AA}$ , 距离氢键结合的氧为  $1.76\pm 0.01\text{\AA}$ 。这种构象如图 2-8(a)表示。2) 如果在一段时间内观察氢原子的位置,可以得到与图 2-8(a)略微不同的图形。氢原子在两个最邻近的氧原子 X 和 Y 的连接线上,它可以处于距离 X 轴  $1\text{\AA}$ 或距离 Y 轴  $1\text{\AA}$  的两个位置。这正如鲍林所预言,后来为 Peterson 等人所证实的那样,氢原子占据这两个位置的几率相等,即氢原子平均占据每个位置各一半的时间,这可能是因为除了在极低温度以外水分子是可以协同旋转的(cooperative rotation)。另外,氢原子能够在两个邻近的氧原子之间“跳动”。通常我们把这种平均结构称为半氢、鲍林或统计结构。

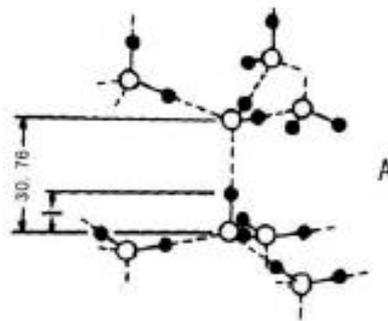


图 2-8(a) 冰结构中氢原子(●)的位置

### (2) 冰的分类(按冷冻速度和对称要素分):

- a 六方型冰晶
- b 不规则树枝状结晶
- c 粗糙的球状结晶
- d 易消失的球状结晶及各种中间体

# 食品生物化学

冰有 11 种结晶类型，普通冰的结晶属于六方晶系的双六方双锥体。另外，还有 9 种同质多晶和 1 种非结晶或玻璃态的无定型结构，在常压和温度 0℃ 时，这 11 种结构中只有六方型冰结晶才是稳定的形式。

### (3) 六方冰晶形成的条件：

在最适度的低温冷却剂中缓慢冷冻；溶质的性质及浓度均不严重干扰水分子的迁移。

冰并不完全是由精确排列的水分子组成的静态体系，每个氢原子也不一定恰好位于一对氧原子之间的连接线上。这是因为：1) 纯冰不仅含有普通水分子，而且还有  $H^+$  ( $H_3O^+$ ) 和  $OH^-$  离子以及 HOH 的同位素变体(同位素变体的数量非常少，在大多数情况下可忽略)，因此冰不是一个均匀体系；2) 冰的结晶并不是完整的晶体，通常是有方向性或离子型缺陷的。当一个水分子与另外 4 个水分子缔合并旋转时，即伴随着中性取向使质子发生位错(dislocation)，或者由于质子在两邻近水分子的连线上跳动，形成  $H_3O^+$  和  $OH^-$  而引起质子位错。前者属于方向型缺陷，后者是离子型缺陷。冰晶体中由于水分子的转动和氢原子的平动所产生的这些缺陷，可以为解释质子在冰中的淌度比在水中大得多，以及当水结冰时其直流电导略微降低等现象提供理论上的依据。

## 5 水的结构

纯水是具有一定结构的液体，但还不足以构成长程有序的刚性结构。在液态水中，水的分子并不是以单个分子形式存在，而是由若干个分子靠氢键缔合形成大分子  $(H_2O)_n$ ，因此水分子的取向和运动都将受到周围其他水分子的明显影响。

1) 液态水是一种“稀疏”(open)液体，其密度仅相当于紧密堆积的非结构液体的 60%。这是因为氢键键合形成了规则排列的四面体，这种结构使水的密度降低。从冰的结构也可以解释水密度降低的原因。

2) 冰的熔化热大，足以破坏水中 15% 左右的氢键。虽然在水中不一定需要保留可能存在的全部氢键的 85% (例如，可能有更多的氢键破坏，能量变化将被同时增大的范德华相互作用力所补偿)，实际上很可能仍然有相当多的氢键存在，因而使水分子保持广泛的氢键缔合。

温度(°C)	配位数	分子间距nm
0	4	0.276
1.5	4.4	0.290
83	4.9	0.305

3) 根据水的许多其他性质和 x-射线、核磁共振、红外和拉曼光谱分析测定的结果，以及水的计算机模拟体系的研究，进一步证明水分子具有这种缔合作用。

在室温或低于室温下，液态水中包含着连续的三维氢键轨道，这种由氢键构成的网络结构为四面体形状，其中有很多变形的和断裂的键。水分子的这种排列是动态的，它们之间的氢键可迅速断裂，同时通过彼此交换又可形成新的氢键，因此能很快地改变各个分子氢键键合的排列方式。但在恒温时整个体系可以保持氢键键合程度不变的完整网络。

### (1) 水的结构模型：

# 食品生物化学

- a 混合模型：混合模型强调了分子间氢键的概念，认为分子间氢键短暂地浓集于成簇的水分子之间，成簇的水分子与其它更密集的水分子处于动态平衡。
- b 连续模型：分子间氢键均匀地分布于整个水样，水分子的连续网络结构成动态平衡。
- c 填隙式模型：水保留在似冰状或笼状结构中，个别的水分子填充在笼状结构的缝隙中。

氢键的键合程度取决于温度，在 0℃时冰中水分子的配位数为 4，最邻近的水分子间的距离为 2.76Å，冰熔化时一部分氢键断裂(最邻近的水分子间的距离增大)，同时，刚性结构受到破坏，水分子自身重新排列成为更紧密的网络结构，这与大量氢键的扭曲变形和熔化潜热的输入有关。

随着温度上升，水的配位数增多。0℃时冰中水分子的配位数为 4，水在 1.5℃和 83℃时的配位数分别为 4.4 和 4.9。而邻近的水分子之间的距离则随着温度升高而加大，从 0℃时的 2.76Å增至 1.5℃时 2.9Å 和 83℃时的 3.05Å。显然，水的密度随着邻近分子间距离的增大而降低，当邻近水分子平均数增多时其结果是密度增加，所以冰转变成水时，净密度增大，当继续温和加热至 3.98℃时密度可达到最大值。随着温度继续上升即密度开始逐渐下降。

水的低粘度与结构有关，因为氢键网络是动态的，当分子在纳秒甚至皮秒这样短暂的时间内改变它们与邻近分子之间的氢键键合关系时，会增大分子的淌度（或流动性）。

## (2) 水分子的结构特征

- a 水是呈四面体的网状结构
- b 水分子之间的氢键网络是动态的
- c 水分子氢键键合程度取决于温度

## 2.3 食品中水的存在形式

食品中的水不是单独存在的，它会与食品中的其他成分发生化学或物理作用，因而改变了水的性质。按照食品中的水与其他成分之间相互作用强弱可将食品中的水分成结合水、毛细管水和自由水。

结合水：又称为束缚水，是指存在于食品中的与非水成分通过氢键结合的水，是食品中与非水成分结合的最牢固的水。不能被微生物利用，在-40℃下不结冰，无溶解溶质的能力，与纯水比较分子平均运动为 0。

自由水：是指食品中与非水成分有较弱作用或基本没有作用的水。

毛细管水：指食品中由于天然形成的毛细管而保留的水分，是存在于生物体细胞间隙的水。毛细管的直径越小，持水能力越强，当毛细管直径小于 0.1μm 时，毛细管水实际上已经成为结合水，而当毛细管直径大于 0.1μm 则为自由水，大部分毛细管水为自由水。能结冰，但冰点有所下降，溶解溶质的能力强，干燥时易被除去，与纯水分子平均运动接近。很适于微生物生长和大多数化学反应，易引起食物的腐败变质，但与食品的风味及功能性紧密相关。

结合水与自由水的区别：结合水在食品中不能作为溶剂，在-40℃时不结冰，而自由水可以作为溶剂，在-40℃会结冰。

食品中的结合水的产生除毛细管作用外，大多数结合水是由于食品中的水分与食品中的蛋白质、淀粉、果胶等物质的羧基、羰基、氨基、亚氨基、羟基、巯基等亲水性基团或水中的无机离子的键合或偶极作用产生的。根据与食品中非水组分之间的作用力的强弱可将结合水分成单分子层水和多分子层水。

# 食品生物化学

单分子层水：指与食品中非水成分的强极性基团如：羧基-、氨基+、羟基等直接以氢键结合的第一个水分子层。在食品中的水分中它与非水成分之间的结合能力最强，很难蒸发，与纯水相比其蒸发焓大为增加，它不能被微生物所利用。一般说来，食品干燥后安全贮藏的水分含量要求即为该食品的单分子层水。

## 2.4 水与溶质的相互作用

向水中添加各种不同的物质，不仅会改变被添加物质的性质，水本身的性质也会发生明显的变化。亲水性物质靠离子-偶极或偶极-偶极相互作用同水强烈地相互作用，因而改变了水的结构和流动性，以及亲水性物质的结构和反应性。被添加物质的疏水基团与邻近的水分子仅产生微弱的相互作用，邻近疏水基团的水比纯水的结构更为有序。这种热力学上不利的变化过程，是由于熵减小的原因引起的。为使这种热力学上不利的变化降低到最小的程度，必须尽可能使疏水基团聚集，以便让它们同水分子的接触机会减小至最低限度，这种过程称为疏水相互作用。

### 1 水与溶质相互作用的分类

水与溶质混合时两者的性质均会发生变化，这种变化与溶质的性质有关，也就是与水同溶质的相互作用有关。亲水性溶质可以改变溶质周围邻近水的结构和淌度，同时水也会引起亲水性溶质反应性改变，有时甚至导致结构变化。添加疏水性物质到水中，溶质的疏水基团仅与邻近水发生弱微的相互作用，而且优先在非水环境中发生。

### 2.水与离子基团的相互作用

由于水中添加可解离的溶质，使纯水靠氢键键合形成的四面体排列的正常结构遭到破坏。对于既不具有氢键受体又没有给体的简单无机离子，它们与水相互作用时仅仅是离子-偶极的极性结合。

离子电荷与水分子的偶极子之间的相互作用，是食品中结合最紧密的水。

影响这种作用力的因素有：基团的解离程度以及食品的酸度。

这种作用对食品体系的影响表现在：a 改变水的结构，b 改变是批哦内的介电常数，c 影响食品体系的稳定性和生物活性大分子的稳定性。

在稀水溶液中一些离子具有净结构破坏效应,这些离子大多为负离子和大的正离子，如： $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $BrO_3^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $ClO_4^-$  等。

另外一些离子具有净结构形成效应 (Net structure-forming effect), 这些离子大多是电场强度大，离子半径小的离子。如： $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $F^-$ ,  $OH^-$  等。

离子对水的效应显然不仅是影响水的结构，通过它们的不同水合能力，改变水的结构，影响水的介电常数和胶体粒子的双电层厚度，同时离子还显著地影响水对非水溶质和原介质中悬浮物的“好客”程度。因而，离子的种类和数量对蛋白质的构象和胶体的稳定性（按照 Hofmeister 或感胶离子序的盐溶和盐析）有很大的影响。

### 3 水与有氢键键合能力中性基团的相互作用

水与溶质之间的氢键键合比水与离子之间的相互作用弱。氢键作用的强度与水分子之间的

氢键相近。与溶质氢键键合的水，按其所在的特定位置可分为化合水或邻近水（第一层水），与体相水比较，它们的流动性极小。溶质周围的邻近水是否呈现比体相水流动性低或者其他性质改变，取决于溶质-水氢键的强度。凡能够产生氢键键合的溶质可以强化纯水的结构，

# 食品生物化学

至少不会破坏这种结构。然而在某些情况下，溶质氢键键合的部位和取向在几何构型上与正常水不同，因此，这些溶质通常对水的正常结构也会产生破坏。

水能与某些基团，例如羟基、氨基、羰基、酰氨基和亚氨基等极性基团，发生氢键键合。另外，在生物大分子的两个部位或两个大分子之间可形成由几个水分子所构成的“水桥”。

结晶大分子的亲水基团间的距离是与纯水中最邻近两个氧原子间的距离相等。如果在水合大分子中这种间隔占优势，这将会促进第一层水和。

在生物大分子的两个部位或两个大分子之间可形成由几个水分子所构成的“水桥”。

水分子与蛋白质的二级结构结合，不仅决定蛋白质二级结构的精细结构，而且还决定特定的分子振动。通过葡糖淀粉酶的蛋白水解片段x射线衍射数据。十个水分子链将一个 $\alpha$ -helix (helix9, 211-227) 的一端与另一个 $\alpha$ -helix (helix11, 272-285) 的中段连接起来。

## 4.水与疏水基团的相互作用

水中加入疏水性物质，疏水基团与水分子产生斥力，从而使疏水基团附近的水分子之间的氢键键合增强,结构更为有序；疏水基团之间相互聚集，从而使它们与水的接触面积减小，结果导致自由水分子增多。非极性物质具有两种特殊的性质：

- a 蛋白质分子产生的疏水相互作用
- b 极性物质能和水形成笼形水合物

### (1) 疏水水合

向水中添加疏水物质时，由于它们与水分子产生斥力，从而使疏水基团附近的水分子之间的氢键键合增强，使得熵减小，此过程成为疏水水合。

### (2) 疏水相互作用

当水与非极性基团接触时，为减少水与非极性实体的界面面积，疏水基团之间进行缔合，这种作用成为疏水相互作用。

### (3) 笼形水合物

笼形水合物是象冰一样的包含化合物，水为“宿主”，它们靠氢键键合形成想笼一样的结构，通过物理方式将非极性物质截留在笼内，被截留的物质称为“客体”。一般“宿主”由 20-74 个水分子组成，较典型的客体有低分子量烃，稀有气体，卤代烃等。“宿主”水分子与“客体”分子的相互作用一般是弱的范德华力，在某些情况下，也存在静电相互作用。此外，分子量大的“客体”如蛋白质、糖类、脂类和生物细胞内的其他物质也能与水形成笼形水合物，使水合物的凝固点降低。

### (4) 水在疏水表面的取向

在水溶液中，溶质的疏水基团间的缔合是很重要的，因为大多数蛋白质分子中大约 40% 的氨基酸含有非极性基团，因此疏水基团相互聚集的程度很高，从而影响蛋白质的功能性。蛋白质的非极性基团包括丙氨酸的甲基、苯丙氨酸的苄基、缬氨酸的异丙基、半胱氨酸的巯基、亮氨酸的仲丁基和异丁基。其他化合物例如醇类、脂肪酸和游离氨基酸的非极性基团也参与疏水相互作用。蛋白质在水溶液环境中尽管产生疏水相互作用，但球状蛋白质的非极性基团大约有 40%~50% 仍然占据在蛋白质的表面，暴露在水中，暴露的疏水基团与邻近的水除了产生微弱的范德华力外，它们相互之间并无吸引力。

疏水基团缔合或发生“疏水相互作用”，引起了蛋白质的折叠。疏水相互作用是蛋白质折叠的主要驱动力。同时也是维持蛋白质三级结构的重要因素。