

## 第三章 碳水化合物

### 一、概述

#### 1 碳水化合物的定义与来源

碳水化合物是多羟基的醛类和多羟基酮类化合物及其缩合物和某些衍生物的总称。碳水化合物广泛存在于各种生物有机体内,是绿色植物经过光合作用形成的产物,一般占植物体干重的 80%左右。动物没有能力制造碳水化合物,因此人类膳食的能源物质碳水化合物主要是由植物性食品提供的,如淀粉。

#### 2 碳水化合物的分类

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;

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。

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。

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

根据多糖的生物学功能来分类

构成多糖:组成生物体的多糖。

功能多糖:在生物体中起信号传导、生物信息识别等功能的多糖。糖工程,多糖时代。

#### 3 碳水化合物在食品体系中的功能

(1) 从食品工艺学的角度看

赋予食品香甜味;饼干、面包。

增加食品体系的粘稠性;饮料。

改善和维持食品体系的质地稳定性;果胶、果汁。

改善食品体系的香味和色泽。

(2) 从食品生物化学的角度讲

作为人类活动的能源物质;

构成机体或食品体系;

转化形成生命必需物质,蛋白质和脂类。

### 二、单糖、双糖在食品应用方面的物理性质

#### 1 甜度

各种单糖或双糖的相对甜度为：蔗糖 1.0，果糖 1.5，葡萄糖 0.7，半乳糖 0.6，麦芽糖 0.5，乳糖 0.4。

## 2 溶解度

常见的几种糖的溶解度如下：果糖 78.94%，374.78g/100g 水，蔗糖 66.60%，199.4g/100g 水，葡萄糖 46.71%，87.67g/100g 水。实在室温下葡萄糖的溶解度较低，其渗透压不足以抑制微生物的生长，贮藏性差，工业上一般在较高温度下 55（70%），不会结晶，贮藏性好。一般说来糖浓度大于 70%就可以抑制微生物的生长。果汁和蜜饯类食品就是利用糖作为保藏剂的。

## 3 结晶性

就单糖和双糖的结晶性而言：蔗糖>葡萄糖>果糖和转化糖。淀粉糖浆是葡萄糖、低聚糖和糊精的混合物，自身不能结晶并能防止蔗糖结晶。在生产硬糖是不能完全使用蔗糖，当熬煮到水分含量到 3%以下时，蔗糖就结晶，不能得到坚硬、透明的产品。一般在生产硬糖时添加一定量的（30%-40%）的淀粉糖浆。

在生产硬糖时添加一定量淀粉糖浆的优点是：（1）不含果糖，不吸湿，糖果易于保存；（2）糖浆中含有糊精，能增加糖果的韧性；（3）糖浆甜味较低，可缓冲蔗糖的甜味，使糖果的甜味适中。

## 4 吸湿性和保湿性

吸湿性：糖在空气湿度较高的情况下吸收水分的情况。

保湿性：指糖在较高空气湿度下吸收水分在较低空气湿度下散失水分的性质。对于单糖和双糖的吸湿性为：果糖、转化糖>葡萄糖、麦芽糖>蔗糖。

对于生产硬糖要求生产材料的吸湿性低，如蔗糖；对于生产软糖的材料要求吸湿性要高，如转化糖和果葡糖浆。

## 5 渗透性

相同浓度下（只哦量百分浓度）下，溶质分子的分子质量越小，溶液的摩尔浓度就越大，溶液的渗透压就越大，食品的保存性就越高。对于蔗糖来说：50%可以抑制酵母的生长，65%可以抑制细菌的生长，80%可以抑制霉菌的生长。

## 6 冰点降低

当在水中加入糖时会引起溶液的冰点降低。糖的浓度越高，溶液冰点下降的越大。相同浓度下对冰点降低的程度，葡萄糖>蔗糖>淀粉糖浆。生产糕点类冰冻食品时，混合使用淀粉糖浆和蔗糖，可节约用电（淀粉糖浆和蔗糖的混合物的冰点降低较单独使用蔗糖小），利用低转化度的淀粉糖浆还可以促进冰晶细腻，粘稠度高，甜味适中。

## 7 抗氧化性

糖类的抗氧化性实际上是由于糖溶液中氧气的溶解度降低而引起的。

## 8 粘度

对于单糖和双糖，在相同浓度下，溶液的粘度有以下顺序：葡萄糖、果糖<蔗糖。<淀粉糖浆，且淀粉糖浆的粘度随转化度的增大而降低。与一般物质溶液的粘度不同，葡萄糖溶液的粘度随温度的升高而增大，但蔗糖溶液的粘度则随温度的增大而降低。根据糖类物质的粘度不同，在产品中选用糖类时就要加以考虑，如清凉型的就要选用蔗糖，果汁、糖浆等则选用淀粉糖浆。

### 三、单糖、双糖在食品应用方面的化学性质

#### 1 水解反应——转化糖的形成



蔗糖在酶或酸的水解作用下形成的产物叫做转化糖。所谓转化是指水解前后溶液的旋光度从左旋转化到右旋。产用于转化糖生产的水是盐酸，酶是  $\alpha$ -葡萄糖苷酶和  $\beta$ -果糖苷酶。

#### 2 碱作用

糖在碱性环境中不稳定，易发生变旋现象（异构化）和分解反应。这个反应受溶液温度、糖种类及浓度、碱的种类及浓度，以及作用的时间等因素。

上述异构化反应称为 Lobryde-Bruyn-Van Erensteins 重排。所以可以用碱处理淀粉糖浆，使葡萄糖部分异构化生成果糖，从而形成果葡糖浆（人造蜂蜜），此产物与蜂蜜的风味极为相似，但维生素的含量不及蜂蜜。果葡糖浆的强吸湿性使其可以作为面包、糕点的保湿剂，是其质地松软，但这类产品不宜使用于酥脆食品和硬糖中。在生产甜酒和黄酒时，常在发酵液中添加适量的果葡糖浆，以加速酵母对糖的利用速度。用碱法生产果葡糖浆时，碱的浓度不宜过高，否则会引起糖转化生成糖醛酸，并发生分解。

#### 3 酸的作用

在室温下稀酸对单糖的稳定性无影响。酸对糖的作用与酸的种类、浓度、反应温度紧密相关。在不同条件下可发生如下反应：

复合反应：如  $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \xrightarrow{\text{酸}} \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{12} + \text{H}_2\text{O}$ ，不同酸对此反应的催化程度依次为盐酸>硫酸>草酸，在工业上用酸水解淀粉产生葡萄糖时，产物往往含有 5%左右的异麦芽糖和龙胆二糖，影响糖的结晶性和风味。

防止或尽量降低其含量的措施：（1）严格控制加酸量和淀粉乳液的浓度，0.15% 盐酸，35Be 的淀粉乳液是比较合适的。（2）控制液化温度；（3）控制液化时间。

脱水反应：戊糖（加热和酸性条件）糠醛；己糖（加热和酸性条件）5-羟基糠醛（分解）甲酸等（聚合）有色物质。麦芽酚和异麦芽酚具有特殊的气味（焦糖香型），他们可增强其他风味，如增强甜味等。麦芽酚可以使蔗糖的阈值浓度降低一半，而异麦芽酚作为甜味的增强剂时，它所产生的效果相当于麦芽酚的 6 倍。

### 四、多糖在食品应用方面的性质

## 1 淀粉的物理性质

淀粉根据其分子形状可分为直链淀粉和支链淀粉，支链淀粉是由  $\alpha$ -1,4 葡萄糖苷键连接的线性葡聚糖，支链淀粉是由  $\alpha$ -1,4 和  $\alpha$ -1,6 糖苷键连接的具有分支结构的葡聚糖。直链淀粉在水溶液中并不是线性分子，而在分子内氢键的作用下分子链卷曲成螺旋状，每个螺旋含有 6 个葡萄糖残基。在显微镜下，淀粉都是形状和大小不同的透明颗粒，其形状有圆形、卵形（椭圆形）、多角形等三种。不同淀粉的淀粉粒的形状不相同，马铃薯淀粉粒的形状为卵形，玉米淀粉粒的形状为圆形和多角形，稻米淀粉粒的形状为多角形。不同淀粉粒不仅颗粒形状不一样，其大小也不相同，不同淀粉粒平均颗粒大小为：马铃薯淀粉粒  $65\mu\text{m}$ ，小麦淀粉粒  $20\mu\text{m}$ ，甘薯淀粉粒  $15\mu\text{m}$ ，玉米淀粉粒  $16\mu\text{m}$ ，稻米淀粉粒  $5\mu\text{m}$ 。就同一种淀粉而言，淀粉粒的大小也不均匀，如玉米淀粉粒中最大的为  $26\mu\text{m}$ ，最小的为  $5\mu\text{m}$ 。在常见的淀粉中马铃薯淀粉的颗粒最大，稻米淀粉的颗粒最小。支链淀粉易分散在冰水中，而直链淀粉不易分散在冰水中。天然淀粉粒完全不溶于冷水。在  $68-80^\circ\text{C}$  时，直链淀粉在水中溶胀而形成胶体，支链淀粉则仍为颗粒，但是，一旦支链淀粉溶解后冷却则不易析出。

## 2 淀粉的化学性质

**与碘反应：**直链淀粉与碘反应呈棕蓝色，而支链淀粉与碘反应呈蓝色，糊精与碘的反应随分子质量的减小，溶液呈色依次变化为：蓝色-紫色-橙色-无色。但淀粉、糊精与碘的反应并不是化学反应，是一个物理过程。是由于碘在淀粉分子螺旋中吸附而引起的。在淀粉分子的每一个螺旋中能吸附一分子的碘，吸附的作用力为范德华力，这种作用力改变了碘的原有色泽。对于糊精来说，聚合度为 4-6 与碘呈无色，聚合度为 8-20 与碘呈红色，聚合度为大于 40 与碘呈蓝色。支链淀粉一般与碘呈紫色，因为其支链的长度一般为 20-30。

**水解反应：**工业上常通过淀粉水解来生产各种化工原料，根据淀粉的水解程度的不同可得到糊精、淀粉糖浆、果葡糖浆、麦芽糖浆、葡萄糖等，常用的生产方法有酸法和酶法。

(1) 酸法：用无机酸作为催化剂使淀粉发生水解反应转变成葡萄糖，这个工序在工业上称为“糖化”。淀粉在酸性条件下加热除发生糖化反应形成葡萄糖外，还有其他副反应发生，如发生复合反应形成异麦芽糖和龙胆二糖，发生脱水反应生成环状糊精或双键。影响淀粉水解反应的因素有：A 淀粉的种类：不同淀粉的可水解难易程度不一样，由难到易依次为马铃薯淀粉-玉米、高粱等谷类淀粉-大米淀粉。B 淀粉的形态：无定性的淀粉比结晶态的淀粉容易被水解。C 淀粉的化学结构：直链淀粉比支链淀粉易于水解， $\alpha$ -1,4 糖苷键比  $\alpha$ -1,6 糖苷键易于水解。D 催化剂：不同的无机酸对淀粉水解反应的催化效果不一样，在相同浓度下，催化强弱顺序为：盐酸>硫酸>草酸。E 温度。

(2) 酶法：酶法对淀粉的水解包括糊化、液化和糖化三个工序。常用于淀粉水解的酶有  $\alpha$ -淀粉酶、 $\beta$ -淀粉酶和葡萄糖淀粉酶。 $\alpha$ -淀粉酶用于液化淀粉又称为液化酶， $\beta$ -淀粉酶和葡萄糖淀粉酶用于淀粉糖化，又称为糖化酶。 $\alpha$ -淀粉酶：是一种内切酶，只能水解  $\alpha$ -1,4 糖苷键，不能水解  $\alpha$ -1,6 糖苷键，但可越过  $\alpha$ -1,6 糖苷键水解  $\alpha$ -1,4 糖苷键，但不能

水解麦芽糖中的  $\alpha$ -1,4 糖苷键,利用  $\alpha$ -淀粉酶对淀粉进行水解,产物中含有葡萄糖、麦芽糖、麦芽三糖。 $\alpha$ -淀粉酶:是一种外切酶,从淀粉的还原端开始对淀粉进行水解,能水解  $\alpha$ -1,4 糖苷键,不能水解  $\alpha$ -1,6 糖苷键,且不能越过  $\alpha$ -1,6 糖苷键水解  $\alpha$ -1,4 糖苷键,利用  $\beta$ -淀粉酶对淀粉进行水解,产物中含有  $\beta$ -麦芽糖和  $\beta$ -极限糊精。葡萄糖淀粉酶:是一种外切酶,从淀粉的非还原端水解  $\alpha$ -1,4,  $\alpha$ -1,6 和  $\alpha$ -1,3 糖苷键,最终产物为葡萄糖。

### 淀粉的糊化和老化

-淀粉:指具有胶束结构的生淀粉;

-淀粉:指不具有胶束结构的淀粉,也就是处于糊化状态的淀粉;

膨润现象:淀粉颗粒因吸水,体积膨胀数十倍,生淀粉的胶束结构即行消失的现象。

(1) **糊化**:生淀粉在水中加热至胶束结构全部崩溃,淀粉分子形成单分子,并为水所包围而成为溶液状态。由于淀粉分子是链状或分支状,彼此牵扯,结果形成具有粘性的糊状溶液,这种现象称为糊化。淀粉糊化温度必须达到一定程度,不同淀粉的糊化温度不一样,同一种淀粉,颗粒大小不一样,糊化温度也不一样,颗粒大的先糊化,颗粒小的后糊化。影响淀粉糊化的因素有:A 淀粉的种类和颗粒大小;B 食品中的含水量;C 添加物:高浓度糖降低淀粉的糊化,脂类物质能与淀粉形成复合物降低糊化程度,提高糊化温度,食盐有时会使糊化温度提高,有时会使糊化温度降低;D 酸度:在 pH4-7 的范围内酸度对糊化的影响不明显,当 pH 大于 10.0,降低酸度会加速糊化。

(2) **老化**:经过糊化后的淀粉在室温或低于室温的条件下放置后,溶液变得不透明甚至凝结而沉淀,这种现象称为淀粉的老化。影响淀粉老化的因素有:A 淀粉的种类:直链淀粉比支链淀粉更易于老化;B 食品的含水量:食品中的含水量在 30%-60%淀粉易于老化,当水分含量低于 10%或者有大量水分存在时淀粉都不易老化;C 温度:在 2-4℃ 淀粉最易老化,温度大于 60℃ 或小于 -20℃ 颠覆你呢都不易老化;D 酸度:偏酸或偏碱淀粉都不易老化。淀粉老化在早期阶段是由直链淀粉引起的,而在较长的时间内,支链淀粉较长的支链也可以相互发生缔合而发生老化。防止淀粉老化的方法:将糊化后的淀粉在 80℃ 以上高温迅速去除水分使食品的水分保持在 10%以下或在冷冻条件下脱水。

### 化学改性淀粉:

(1) 预糊化淀粉,糊化后在干燥滚筒上快速干燥;

(2) 淀粉磷酸酯:淀粉在碱性条件下与磷酸盐在 120-125℃ 下的酯化反应,可以提高淀粉的增稠性、透明性,改善在冷冻-解冻过程中的稳定性

(3) 交联淀粉:噁安分与含有双键或多功能团的试剂反应所生成的衍生物,产用的交联试剂有:三磷酸钠,表氢醇,醋酸等。

## 3 果胶

果胶是指不同长呢高度酯化和中和的  $\alpha$ -半乳糖醛酸以 1,4-苷键形成的聚合物。。果胶

的酯化度=果胶中酯化的半乳糖醛酸的残基数/果胶中总半乳糖醛酸的残基数。

在果蔬成熟过程中，果胶由 3 种形态：**原果胶**：高度甲酯化的多聚半乳糖醛酸；**果胶**：中等度甲酯化的多聚半乳糖醛酸；**果胶酸**：未甲酯化的多聚半乳糖醛酸。**果胶形成凝胶的条件**：糖含量 60-65%，pH2.0-3.5，果胶含量 0.3%-0.7%。

影响果胶形成凝胶的因素：

(1) 果胶分子量：凝胶的强度与果胶的分子量呈正比；

(2) 酯化度：酯化度在 30-50 时，凝胶形成时间随酯化度的增大而增加，酯化度在 50-70 时，凝胶形成时间随酯化度的增大而减小。酯化度 (DE) 小于 50 的果胶称为低甲氧基果胶，低甲氧基果胶形成凝胶不需要糖，但必须有多价离子存在，如钙离子、铝离子等。

(3) pH 的影响：果胶一般在 pH2.7-3.5 形成凝胶，最适 pH3.2，低甲氧基果胶在 pH2.5-6.5 形成凝胶。

(4) 温度。