

糖果水分 和 水分活度

~朱肇阳~

影响糖果货架寿命有多方面因素，其中水分则是支配糖果品质变化的基本因素。长期以来糖果工业把成品含水量作为质量控制的重要指标之一。但是，各种糖果的水分应控制在什么范围？如何以及为什么控制在一定范围？并非十分清楚。食品科学工作者至今仍在探索和揭示水分在各种糖果中的状态、作用和影响。

一、糖果的水分

糖果通常都含有相当高的干固物和比较低的水分，因为工业化生产的食品必须具有较长的货架保存期，在一定时间内保持各种糖果应有的形态、色泽、风味和质构等商品特征。不适当的水分含量将有损于糖果的商品价值，从而缩短糖果的货架寿命。

数以千计的糖果为了显示和保持各自的品质特征，在长期生产实践中都确定了各自的水分范围。李斯(R. Lees)和杰克逊(B. Jackson)对一些典型糖果的水分确定了以下的标准。

从表列各类糖果的标准水分可以看出其差异相当大，正是由于这种差异性才形成各类糖果基体不同浓度、密度、粘度和结构之间的不同特征。水分在4%以下的糖果大多具有透明、坚硬、脆裂、致密、光滑和溶化缓慢等质构特征，习惯上称这类糖果为硬糖。水分在14%以上的糖果大多具有柔软、脆嫩、粘稠、韧密、弹性和可咀嚼等质构特征，习惯上称这类糖果为软糖。介于两者之间水分的糖果则属于半软糖，其质构特征复杂而多变。当然，糖果的质构特性并不完全取决于水分，糖果的其他组成和加工方法也是重要条件并互有关连。

然而在货架保存期中糖果品质的变化则常常受水分这一基本因素的制约。

表一 各类糖果的标准水分

糖果类型	标准水分(%)
巧克力(Chocolates)	1.0
粉片糖(Tablets)	1.0
粉胶糖(Lozenges)	1.5
硬糖(High boiled sweets)	2.0
奶油硬糖(Butter scotch)	3.5
太妃糖(Toffees)	7.0
福奇糖(Fudges)	7.0
卡拉蜜尔糖(Caramels)	8.0
方登糖(Fondants)	12.0
砂性棉花糖(Marshmallow grined)	12.0
软酪糖(Creams)	14.0
淀粉胶糖(Starch gums)	15.0
淀粉软糖(Starch Jellies)	18.0
棉花糖(Marshmallow Cast)	18.0
甘草膏糖(Liquorice Paste)	18.0
土耳其软糖(Turkish delight)	20.0
果胶软糖(Pectin Jellies)	22.0
明胶软糖(Gelatin Jellies)	22.0
琼脂软糖(Agar Jellies)	24.0

二、水分对糖果的作用和影响

大部分糖果都以水为主要拼料，水在糖果工艺过程中起着溶剂和分散介质的物理作用，糖果基本工艺中的溶化(Solvation)、水合(Hydration)、脱水(Dehydration)、转化(Inversion)、结晶(Crystallisation)、乳化(Emulsion)、充气(Aerafion)、焦糖化(Caramelisation)等重要理化作用都是在水的参予下才能实现，最终的残留水分则成为糖果的化学组成。

水作为一种溶剂在糖果中发挥以下的基本

作用:

1.水能把糖类碳水化合物和其他物质溶化到一定程度;

2.糖类碳水化合物和其他物质被溶化于水时,溶液内的液相部分的蒸汽压降低;

3.糖类碳水化合物和其他物质被溶化于水时,溶液内液相部分的粘度大大增加。

在不同温度下,以上几种物理性质的量度有明显变化,水分所产生的这些作用常常直接影响糖果的外观、形态、稠度、流变性、结构和风味等品质,而最终结果将影响糖果的保存能力。

典型的硬糖基体是一种透明或半透明的无定形固体,从化学角度可以看作是一种过冷的过饱和溶液,其中蔗糖和其他糖类在常温下处于过饱和状态,这种现象使硬糖成为亚稳性物质。由于水分很低,硬糖的蒸汽压总是大大低于大气的蒸汽分压,倾向于吸收外界水汽而求得平衡相对湿度(Equilibrium relative humidity, ERH)的暂时稳定。

汉斯(R.Heiss)的研究结果指出,硬糖水分和外界水分的不断交换导致贮存期内硬糖的“发烊”(Stickiness)和“返砂”(Graining),从而最终损害硬糖的商品特性。

控制硬糖的水分是工艺的基础,硬糖的硬度、脆度和光泽性与水分含量密切相关。当水分超过4%,硬糖产生明显的柔软性甚至粘齿,硬糖的硬度是随水分降低而增加,水分在1.5%时硬度最高,继续降低则硬度变化不明显,可见硬糖控制过低水分并无必要。在硬糖中添加一定数量奶油,保留较多水分对乳化性和风味是有利的。经过机械拉伸作用的丝光或拷花硬糖一般水分都较低,有利于提高糖体的脆性和光泽。因此,硬糖的水分应按产品特性予以控制,而包装条件和贮存条件的选择,无疑是对硬糖水分的活跃性起抑制作用的重要因素。

从胶体化学的角度考察半软性糖果,大多属于多相分散体系。蔗糖和各种糖浆组成连续相,分散相则包含有微小的脂肪球、糖的微晶体、细密的气泡、粉状或粒状的填充料等,由

此形成各种复杂而多变的物态体系,产生不同的质构和风味特征。水分在半软糖内起着溶剂和分散介质的物理作用,水分的多少直接影响糖果的口感和保存能力,对糖果的商品价值影响很大。

过低的水分将使半软性糖果变得过分坚硬而丧失各种应有的特性:柔软性、疏松性、细腻性、咀嚼性、弹性、香味释放性等,因而使制品难以接受。此外,水分损失意味着产品收得率降低,可见合理的水分既可提高糖果的品质,也可增加经济效益。

提高半软性糖果的水分应当和产品应有的保存能力紧密联系,过高的水分将影响糖果的形体稳定性、持水性、持油性、结晶性和气泡稳定性等,因此,过高的水分显然也不利于糖果的贮存稳定性。

砂性半软糖由于ERH值较高,倾向于自身水分向外界的转移和扩散,其结果使糖果易于干缩、变硬、变粗和风味降低。而韧性半软糖则相反,如太妃糖的ERH值较低,倾向于从外界吸收水汽而导致发粘、软化、变形、变粗和风味降低。因此,针对糖果的不同特性,应当采取合适的包装条件和贮存条件。

软糖是包含水分最多的一类糖果,大量水分依靠不同的亲水性胶体(Hydro-Colloid)的吸持作用而形成一种三维网络结构(Three dimensional network)的基体,这类糖果的稳定性既取决于水分和胶体结合的性质、状态和程度,也和基体内糖类碳水化合物的组成密切相关。水在软糖所起的水合作用极为重要,水化的胶体才能和一定浓度的糖浆形成均一的连续相,凝结后变成类似固体的凝胶体(Gels),具有一定的凝胶强度(Gel strength),即使在外界较大压力下也不易将吸持的水分重复析出,也不易崩坏变形。

当软糖含有较多水分,其质构特征为柔软和脆嫩,并有一定弹性。含有较少水分,质构特征变得粘稠和紧密,有一定的咀嚼性。当软糖含有较多还原糖,或在软糖内添加果泥、果酱和果块,其持水能力将相应降低,水分析出

导致“出汗”(Sweating)的变质现象。一般软糖具有较高的ERH值,倾向于水分迁移而向外界扩散,造成商品干缩、变硬和返砂。琼脂软糖在贮存期内因水分高而霉变。

巧克力含有很低水分。水分的存在将使巧克力酱料变得粘稠,带来加工的麻烦和困难。成品的水分过高将使巧克力失去光泽、结构变粗、硬度和脆度降低、风味变劣等。巧克力表面吸收外界水汽后会产生“糖霜”(Sugar bloom)变质现象。

水分在巧克力糖果中是一个复杂问题,水分高的糖果和水分低的巧克力外衣成为一体时,水分的转移和交换常常损害制品应有的品质和贮存稳定性。尤其是糖果芯子由不同水分的多种糖果组成,水分不仅影响芯子本身的品质,同时也将影响外层巧克力的品质,其结果是,巧克力制品的外观变得灰暗和发花、表面出现裂缝、组织结构疏松而粗糙,有时还出现干缩、穿破和软化变形等质变,至于虫蛀和霉变更是这类产品常见的变质现象。

综上所述,不难看出水在糖果工艺过程中一方面起着极为重要的作用,另一方面,残留在糖果内的水分仍在不断地支配着商品品质的变化。

三、糖果水分活度

糖果水分虽可显示成品最终残留的水量,但并不足以说明水分在糖果所处的状态和性质。例如太妃糖和福奇糖具有相似的组成和含水量,而在贮存期内却发生不同的变化,前者易吸收外界水汽而发粘软化;后者倾向于向外界释放水分而干硬变粗。再如含水量高的凝胶软糖可比含水量低的软酪糖或方登糖有长得多的货架寿命。水分很低的硬糖和巧克力在贮存期内也经常发生变质现象。由此可见水分的含义对糖果生产和保藏均缺少科学的指导作用。

为了揭示水分在食品中的作用,现代食品科学的研究结果表明,食品更重要的有效标准是水分活度—— A_w 值(Water activity Value),通过水的活性概念来说明糖果生产实践中的很多问题,同样具有重要意义。

拉乌尔定律(Raoult's law)指出,当溶质溶于水,水分子与溶质分子变成定向关系而熵减少,水分子从液相进入蒸汽相而减少水的自由逸失性,并使溶液的蒸汽压降低,这一相对关系在一般情况下可表示为:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{N_0}{N_0 + N}$$

式中: P 为溶液的水蒸汽分压, P_0 为纯水的蒸汽压, N_0 和 N 分别为溶剂和溶质的分子数。

在一摩尔溶液内,以上关系又可表示为:

$$A_w = \frac{P}{P_0}$$

A_w (水分活度)可近似地表示为溶液中水蒸汽分压与纯水蒸汽压之比值。

摩奈(R.W.money)和庞(R.Born)根据以上定律对一些具有溶液性质的糖果进行系统的实验,证实糖果组成中溶质和溶剂的摩尔数和糖果蒸汽压之间存在一定的相对关系,摩奈和庞提出关于糖果的平衡湿度(Equilibrium humidity, EH)的经验式为:

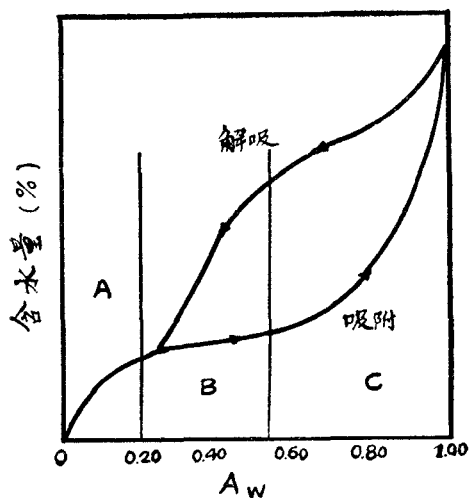
$$EH = [N_0 / (N_0 + 1.5N)] \times 100$$

从糖果已知组成的蔗糖和糖浆的摩尔数可按上式计算出各种糖果的EH值。糖果EH值和大气相对湿度达到平衡可表示为%RH,也即ERH值。 A_w 和ERH的相对关系可表示为:

$$A_w = \frac{P}{P_0} = \frac{ERH}{100}$$

根据上式如已知糖果的ERH值,即可换算出 A_w 值。例如一种糖果的ERH值为75%,计算结果:糖果 A_w 值应为0.75。关于糖果ERH值的计算和测定方法在威兰脱斯(E.Willettes)在论述“糖果的平衡相对湿度因素”一文内作了详细的介绍。

拉布萨(T.P.Labuza)在总结食品稳定因素和 A_w 的相互关系阐明了食品水分和 A_w 间存在着内在的相关性,从图一的等湿吸湿曲线(Water sorption isotherm curve)可以看出水分在食品中的几种物理状态,按食品的 A_w 可分为三个区段。在A区段中,食品的 A_w 最低,在0~0.25之间,以单层水(monolayer

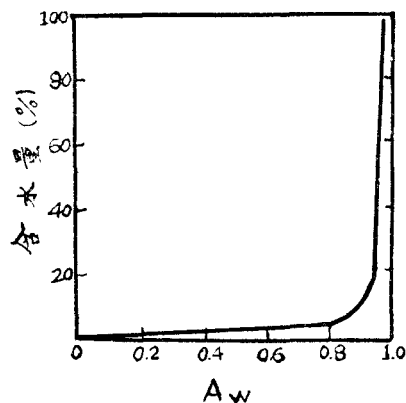


图一 等温吸湿曲线

water) 分子与溶质紧紧吸附, 结合力最强。在B区段中, 食品的 A_w 在0.25~0.8之间, 以结合水 (Bound water) 的多层水分子接近溶质, 彼此以氢键结合, 也包括一部分直径小于1微米 (μm) 的毛细管水, 结合力较强。在C区段中, 食品的 A_w 在0.8~0.99之间, 在此状态下为游离水 (Free water), 以物理截留方式凝聚在食品中直径大于1微米的较大毛细管和纤维上, 结合力较弱。

水的这一活性概念同样适用于糖果, 从不同的 A_w 值可以看出水分在不同糖果中的物理状态和结合方式。凯克勃莱特 (S.H.Cakebread) 指出, 在一种饱和的与过饱和的糖溶液内, 一个蔗糖分子可束缚住8个水分子, 其 A_w 约为0.85。随着糖果的不同组成和加工方法, 不同糖果具有不同的 A_w , 其范围也相当宽广。糖果在保存期内的品质变化还可用图一曲线中水分吸附和解吸的规律性予以说明, 而不同糖果与外界水分不断交换和平衡的基本原因就在于产品本身的水分活度, 这一基本因素支配着整个保存期中糖果质构和风味的微妙变化。

食品含水量和 A_w 之间存在着一定的关系, 从图二曲线上可以看出含水量高的食品, 其 A_w 接近于1.0, 近似理想溶液, 只有纯水的 A_w 为1.0。随着食品含水量降低, A_w 也相应降低。同时, 当食品含水量处于较低水平时, 少量的



图二 含水量和 A_w 的关系

水分含量变动即可引起 A_w 的较大变动。这一现象也适用于糖果, 糖果通常是一类水分较低的食品, A_w 在0.6~0.8之间, 硬糖和太妃糖的 A_w 可低于0.5, 一般软糖的 A_w 也低于0.8, 无疑, 这就是糖果易于保存的主要原因。

四、水分活度和糖果保存

水分活度对糖果的保存能力起着以下作用:

(一) 水分活度和微生物作用

作为一种食品的保存能力首先在于保存期内抑制微生物生长的作用, 一般糖果不是在无菌条件下加工和包装, 因微生物活动引起糖果败坏变质同样是不能接受的。

对微生物的研究早已发现食品水分是促进其生长繁殖的重要因素, 一般规律是含水量高的食品比含水量低的食品更易产生微生物变质现象。但是, 一些含水量相当高的凝胶软糖在一般条件下能保存一年以上, 而水分较低的方登糖、软酪糖和巧克力糖果则常因微生物作用而败坏变质。

食品微生物学指出, 微生物能利用的是食品的游离水分, 即有效水分。因此, 以食品的 A_w 来说明这一关系将更为清楚。表二说明 A_w 值低于0.9时, 细菌几乎已不能生长。 A_w 值低于0.88, 酵母被抑制。 A_w 值低于0.80时, 大多数霉菌也失去生长能力。只有干性霉菌和耐渗透压酵母在较低 A_w 值仍能发育良好。

绝大部分糖果的 A_w 都低于0.80, 即使含水量很高的糖果也不例外, 这一特性对糖果保

微生物类群生长的最低 A_w 值范围 表二

微生物类群	最低 A_w 范围
大多数细菌	0.99~0.94
大多数酵母	0.94~0.88
大多数霉菌	0.94~0.73
大多数耐盐细菌	0.80~0.75
耐干燥霉菌	0.75~0.65
耐渗透压酵母菌	0.65~0.60

存非常有利，经测定致病细菌是不能生长的，大多数酵母和霉菌也受到有力的抑制。只有耐干燥霉菌和耐渗透压酵母在小部分 A_w 较高的糖果仍有发现，因而产生发酵作用和霉变作用，使糖果品质发生变化，损害食品的价值。只有在严格加工和恰当保存的条件下才能阻止一切微生物的变质现象，无疑，控制和降低糖果的 A_w 是指导生产和提高产品保存能力的极为重要的基本因素。

(二) 水分活度和水分迁移作用

当具有不同含水量和不同 A_w 的糖果结合时，随即发生水分的迁移(migration)现象，其结果使产品质构和风味产生变化，从而降低糖果的保存能力，这种现象在多层型芯子的巧克力涂层制品中尤其明显。

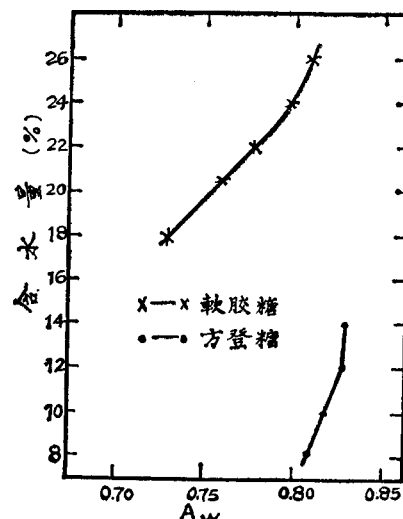
凯克勃莱特指出：糖果的水分是随着高蒸汽压向低蒸汽压移动而向低位迁移的，在此过程中系统的总能减少。不同的糖果处于封闭的同一系统，随着水分迁移，高的 A_w 转向低的 A_w ，最后达到平衡的同一水平。

表三和图三所示是一种巧克力涂层制品水

方登糖和软胶糖的水分和 A_w 表三

糖果类型	水分 (%)	A_w 值
方登糖 (Fondant)	8	0.81
	10	0.82
	12	0.83
	14	0.83
软胶糖 (Jelly)	18	0.73
	20.52	0.76
	22	0.78
	24	0.80
	26	0.81

分迁移的实验结果。芯子是方登糖和软胶糖的结合体，方登糖在底层，软胶糖在顶层，外层涂布深色巧克外衣。分别测定的分析结果为：方登糖和软胶糖的水分：12%和20.52%； A_w 值：0.83和0.76。



图三 糖果含水量和 A_w 的关系

按一般情况，含水量高的软胶糖应向含水量低的方登糖迁移水分，直到水分平衡。而实验结果是方登糖的水分向软胶糖迁移，由于水分迁移，软胶糖经微膨胀而方登糖收缩，结果导致巧克力薄层外衣开裂。实验结果：方登糖的水分减少至8%，糖体显得干燥，而软胶糖的水分却增加至23~24%。

以上实验结果表明，糖果水分的迁移作用并不取决于水分含量，却受到 A_w 值的支配。开始阶段方登糖的 A_w 为0.83；软胶糖的 A_w 为0.76，因此，水分迁移是从高的一方向低的一方移动，最后达到平衡。实验结果还表明，不同组成的糖果在达到 A_w 值平衡，两者的 A_w 值之差不应超过0.02。由此可以看出，糖果的水分活度支配着保存期内糖果水分的变化，控制糖果的活性作用对糖果的生产工艺和提高产品保存的稳定性同样具有重要意义。

(三) 水分活度和平衡相对湿度

每种糖果都有其自己的ERH值。不同水分的糖果暴露在大气影响下或将不同类型的糖

果放置一起，都会释放或吸收水分，直到糖果本身和外界的蒸汽压相等为止。当达到糖果的ERH值时，糖果就不再吸收或释放水分。

糖果的ERH取决于以下一些因素：

1.糖果组成中蔗糖、非结晶糖类和水的比率；

2.糖类以外可溶性物质（如酸、盐等）的存在；

3.各种可溶性干固物对水分分子量比值的总和。

应用前面提到的“money和Born”方程式可简便地推算出糖果的EH值和ERH值。也可通过一定的方法直接测量出糖果的ERH值，从糖果的ERH值即可得到糖果的 A_w 值。

表四是一些糖果的ERH值和 A_w 值。

糖果的ERH值和 A_w 值 表四

糖果类型	ERH值(%)	A_w 值
硬 糖	小于30	小于0.30
卡拉密尔糖	45~50	0.45~0.50
软 酪 糖	80~85	0.80~0.85
方 登 糖	75~80	0.75~0.80
福 奇 糖	65~75	0.65~0.75
软 胶 糖	60~76	0.60~0.76
棉 花 糖	64~72	0.64~0.72
巧 克 力	45~50	0.45~0.50

在达到糖果平衡相对湿度的过程中，各种糖果常会出现发粘、发烊、返砂、变粗、变硬、收缩、软化、脱水、析油等品质变化，同时也会带来风味降低和败坏变质等问题。但是

如果能考虑到水分活度的作用、影响和结果，从而在糖果组成的配合、加工技术条件的控制、包装材料和方式的选择、贮存条件的安排等方面作出妥善处理，那么，糖果在贮存期中的稳定性将获得可靠的保证，从而最大限度地延长糖果的货架寿命。

参 考 文 献

- [1] R. Lees, B. Jackson, (1973) Sugar Confectionery and Chocolate manufacture.
- [2] R. Heiss, (1958) Food Tech. (8), 433.
- [3] J. A. Troller, J. H. B. Christian, (1978) Water activity and Food
- [4] R. W. money, R. Born, (1951) J. Sci. Food Agric., 2, (4), 180.
- [5] R. S. Norrish, (1964) Conf. Prod., 30 (10) 769.
- [6] E. Willettes, (1964) Conf. Prod., 30 (12) 941.
- [7] S. H. Cakebread, (1976) Conf. Prod., (4), 172.
- [8] S. H. Cakebread, (1976) Cont. Prod., (5), 226.
- [9] T. P. Labuza, (1968) Food Tech., 22, 263.
- [10] J. S. Hilker, (1976), Compendium of methods for the microbiological examination of food.
- [11] 无锡轻工业学院, 天津轻工业学院合编 (1981) 食品生物化学。
- [12] 无锡轻工业学院, 天津轻工业学院合编 (1980) 食品微生物学。

（上接第50页）

脏疾病有缓解作用。

（4）异构化乳糖是一种非消化性糖类，与食用植物纤维相似有整肠作用，可以预防直肠癌。

（5）降低唾液 pH 值，防止产生龋齿。

由于异构化乳糖安全可靠，并且有上述一些药效，因此不仅可以作为一种甜味剂广泛应用于饮料、糕点、果酱、调味品以及婴幼儿食品中，而且可以作为某些疾病的治疗药供慢性病人长期服用。

（张惠孙译）