

食品中水分活度的测量

郑艺华¹ 华泽钊² 马永志¹

(1. 青岛大学机电工程学院, 生物系统热科学与技术研究所 青岛 266071)

(2. 上海理工大学食品科学与工程研究所 上海 200093)

摘要 本文分析食品中水分活度, 以及与含湿量、温度、玻璃化转化温度存在的密切关系; 给出基于不同原理的测量方法, 列举一些常用的测量仪器; 指出现有测量方法、仪器待解决的问题。

关键词 食品 水分活度 测量

水是食品的主要组分, 水分存在的状态直接影响食品自身的生化过程和周围微生物的繁殖状况, 研究食品中水存在状态有助于理解食品腐败程度。水分活度指示食品中水的状态和其他组分的结合程度, 是食品稳定性和安全性的重要指标。寻求一种方便、可靠、准确、快捷的水分活度的测量方法是食品行业发展的迫切要求。

1 食品中水分活度的定义及其重要意义

研究处于绝热容器中的恒温食品(见图1), 根据相平衡热力学, 气相中水分的化学势等于食品中水分的化学势。则有:

$$\mu(\text{vapor}) = \mu(\text{food}) \quad (1)$$

食品上部空间的水蒸气和空气, 如果作为理想气体的混合物对待, 则服从理想气体方程($PV = RT$), 得到气相中水分的化学势:

$$\mu(\text{vapor}) = \mu^0 + RT \ln P_w \quad (2)$$

式中, μ^0 —食品材料的水分活度; P_w —食品材料的蒸汽压力。

考虑到水蒸气在空气中的性质不能看做理想气体, 将(2)式修正为

$$\mu(\text{vapor}) = \mu^0 + RT \ln(\gamma_w \times P_w) \quad (3)$$

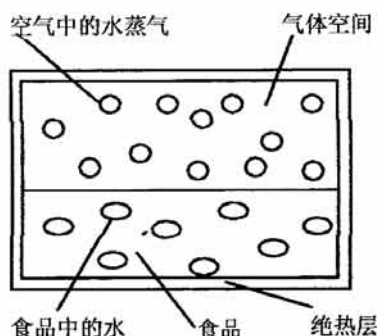


图1 处于绝热容器中的食品材料的平衡

这里 γ_w 是考虑实际气体的性质时仍能按上式计算而对压力值进行修正的校正因子, 称为逸度系

数。表1^[1]给出水蒸气的压力和逸度系数。可得, 在低于100℃温度范围内, 水逸度系数近似为1.0。

表1 与饱和液态水相平衡的水蒸气的压力和逸度系数

温度 T(℃)	压力 P _w (kPa)	逸度系数 γ _w
20.00	2.337	0.9988
60.00	19.920	0.9950
100.00	101.32	0.9855
150.00	475.96	0.9607

理想溶液的溶剂(水)服从拉乌尔定律(Raoult's Law)。其化学势可以表示为:

$$\mu = \mu^*(p, t) + RT \ln X \quad (4)$$

式中, $\mu^*(p, t)$ —纯水在一定压力、温度下的化学势; X —为溶液中水的摩尔分数。

对于食品材料(可以近似把食品材料看做溶液, 水是溶剂, 糖、蛋白质和碳水化合物作为溶质), 按类比的方法得到溶剂(水)的化学势, 表示如下:

$$\mu(\text{food}) = \mu^*(p, t) + RT \ln A_w \quad (5)$$

其中 A_w 定义为水分活度, 它是对理想溶液进行修正, 为准确反映实际溶液而引入的。

联立式(3), (5), 得到:

$$A_w = (\gamma_w \times P_w) / P_w^* \quad (6)$$

对于处于低压环境($\gamma_w \approx 1.0$), 且与环境达到相平衡的食品材料, 简化得到^[1]:

$$A_w = P_w / P_w^* = \%RH / 100 \quad (7)$$

式中, A_w —食品材料的水分活度; P_w^* —为纯水(与食品同温度)的蒸汽压力; RH —平衡相对湿度。

食品材料水分活度与含湿量、温度之间存在着密切关系(见图2)^[1]。水分的增塑作用对食品的玻璃化温度有较大的影响^[2,3]。

基于水分活度对食品保鲜的重要性, 国内外学者对水分活度与食品质量关系做大量研究^[1~5]。测定食品的水分活度对预测食品质量稳定性十分重要, 水分活度的测量要求在较短时间内方便、准确地得到结果。

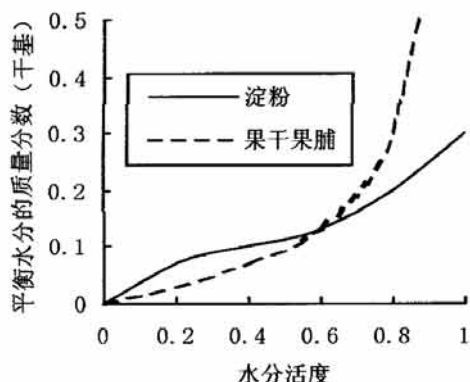


图2 一些食品材料在30℃的水分吸附等温线

2 测量水分活度的基本原理

在低压和低温的条件下,测量水分活度可以通过测量与试样相平衡的气体蒸汽压来得到。即采用公式(7)作为测量的理论依据。对食品而言,适用上述低压、低温条件。因此,现有的大多数水分活度的测量都是通过直接或间接测量蒸汽压力进行,并衍生出多种测量方法^[6~20]。

3 基于不同原理的测量方法

近几十年来,国内外学者提出多种水分活度的测量方法。

3.1 双热平衡法^[9] (Bithermal Equilibration)

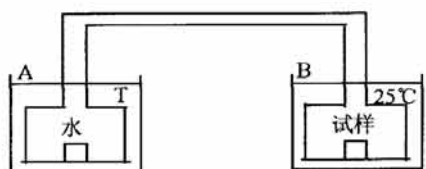


图3 双热平衡法测量水分活度示意图

采用测量试样蒸汽压力的方法确定水分活度。如图3所示,两个相互连接的容器,分别放置在不同温度的水浴中,盛有试样的容器放置在25℃的水浴B中,另一容器中为纯水,放置在温度比25℃稍低的水浴A中。精确测量平衡时的温度,得到纯水水浴A的温度T,对应此温度的纯水的蒸汽压等于与之平衡的温度25℃时试样的蒸汽压力。另外,通过烘干或分析的方法得到试样的含水量。则此状态下试样的水分活度可以由温度T和25℃时的纯水蒸汽压的比值来表示。此方法耗时长,但精确性和复现性较好。主要用来得到标准值。

3.2 压力测量法^[10] (Manometry)

直接测量试样的蒸汽压力和温度,并由公式(7)进行计算。典型的测试装置(见图4),试样被放置在右侧容器中,同时测量温度,冷冻试样并维持在-80℃的温度。抽取装置内部空气至真空。然后将试

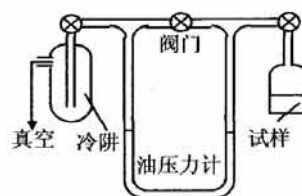


图4 压力法测量水分活度示意图

样温度逐渐上升到室温,而另一侧被维持在零压力。达到平衡后,油柱高度差的变化反映了试样的蒸汽压。其与同温度纯水的蒸汽压之比即是水分活度。这种方法具有较高的精度。但易泄露和受外界温度变化的影响。Zanoni^[11]采用电容式压力计进行测量。

3.3 图解内切法^[9] (Graphic Interpolation)

水分活度反映平衡时空气的相对湿度,在温度一定时,试样既不吸收水分又不丢失水分。此时,将试样与不同水分活度的标准盐溶液放置在密闭小室中,至少应使用四个密闭小室。待平衡后,测定试样中水的增量和减量,将变化量对标准盐溶液的水分活度值作图。即以各种盐溶液的水分活度值为横坐标,重量增减数为纵坐标作图。得到直线,此线与横坐标相交(表示水分含量的变化为零),交点的值就代表了试样的水分活度。作为标准水分活度试剂的盐溶液,常采用Li₂SO₄、NaCl等^[12]。采用此法测量时,平衡时间较长,为几小时左右。而特定的食品(米饭,油脂类等)将更需要几天时间。

3.4 冰点下降法^[8] (Freezing-point Depression)

食品被冷却冻结时的温度为冰点。按照依数性质,与纯水相比,食品的冰点有所下降,对应不同含水量的下降值不同,由此可通过测定冰点的下降值来测定水分活度。

对于理想的二元溶液,存在如下表示冰点和摩尔分数的关系^[13]:

$$d(\ln X) / dT = L_f / RT^2 \quad (8)$$

式中,X为溶液中水摩尔分数;L_f为纯水在273.15K时摩尔融化热;R为摩尔气体常数;T为冰点(K)。

考虑处于低温、低压环境($\gamma_w \approx 1.0$)的食品材料,有:

$$d(\ln a_w) / dT = L_f / RT^2 \quad (9)$$

取纯水的冰点T₀=273.15K, L_f=1435.5cal/mol, R=1.9872cal/(K·mol),积分,得到^[13]:

$$-\ln a_w = 722.37(1/T_f) - 2.644 \quad (10)$$

也可由下列推荐的关系式(11)^[8](12)^13^[14]来计算水分活度。

$$-\ln A_w = 9.6934 \times 10^{-3} (T_0 - T_f) + 4.761 \times 10^{-6} (T_0 - T_f)^2 \quad (11)$$

$$-\ln A_w = 27.622 - 528.373 (1/T_f) - 4.579 \ln T_f \quad (12)$$

$$-\log A_w = 0.004207 (T_0 - T_f) + 2.1 \times 10^{-6} (T_0 - T_f)^2 \quad (13)$$

式中, T_0 为纯水的冰点(K); T_f 为食品的冰点(K)。

这一方法在 $A_w > 0.8$ 时, 有较高的精度。可以应用在包含多挥发份的食物中。对于实际的食物来说, 其冰点的判断较困难。文献 [14] 介绍采用此方法测量肉类水分活度的装置。Esteban 等^[15] 应用此方法来测量非液态食品(干酪), 并得到了较好的结果。

3.5 湿度测量法^[8~10] (Psychrometry)

当食品与空气相平衡后, 通过测量空气的相对湿度, 根据式(7), 可以得到水分活度。根据传感器的不同, 此方法主要采用电阻, 电容, LiCl 等来探测湿度的变化, 也有采用毛发, 光纤, 干湿球的湿度计。湿度测量法是目前应用最广的方法, 在其的测量精度及稳定性等方面也做较多的研究^[16~19]。

3.6 露点测量法^[8~10] (Dew Point)

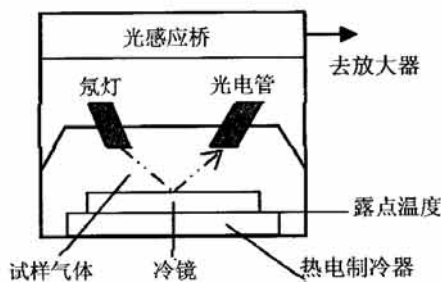


图5 自动露点测定装置原理示意图

测量蒸气压的另一个方法是精确测量水蒸气发生凝结时的温度, 即露点。试样被放置在封闭容器内, 达到相平衡时, 测量顶部空气的露点, 求得空气的相对湿度和水蒸气压力, 从而得到与之相平衡的食品的水分活度。这是 AOAC (Association of Official Agricultural Chemists 官方农业化学家协会(美)) 认可的方法。它的主要优点是快速, 可以在 5min 内完成测量。常用的是冷镜技术^[10] (见图5)。采用冷镜作为冷凝表面, 并暴露在与试样相平衡的气体中, 一束光路被冷镜反射后, 由光电管进行监测。当露点形成时, 会产生光电管能检测到的光路变化, 同时伴有电流的变化。记录此时的温度, 便是露点。这种方法的缺点是冷镜表面易污染。

3.7 等压传递法^[10] (Isopeistic Transfer)

将待测的食品和参考材料放在封闭系统中, 充分接触以达到平衡。根据参考材料含水量变化的分析, 利用参考材料的吸着等温曲线求出待测材料的水分活度。故这种方法依赖于吸着等温曲线的精度。

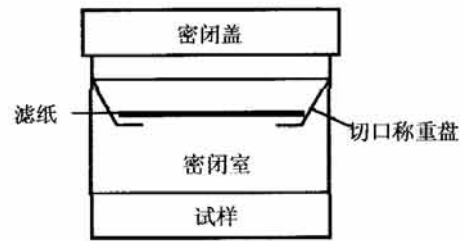


图6 等压传递法测水分活度的示意图

在参考材料被更换后, 必须重新建立曲线。在 $A_w < 0.50$ 和 $A_w > 0.90$ 时, 此法精度较差。McCune 等^[20] 采用图6所示准平衡室装置, 滤纸作为吸湿材料, 首先将滤纸在 130°C 环境加热 2h, 使水分含量减至近似为零, 称重滤纸。然后将滤纸放置于无底的切口称重盘上, 并迅速密闭平衡室。在恒定温度下, 放置 24h。取出滤纸进行称重, 得到滤纸的水分含量。最后在标准曲线上读出水活度值。

3.8 化学方法^[10] (Chemical Methods)

一些化学试剂(硫氰酸盐、氯化物、溴化钴等)在高湿环境中吸水后会发生颜色变化。将这些试剂制成试纸, 依靠试纸颜色变化得到样品水分活度大致范围。这种方法精度差、平衡时间长、但操作简便。

3.9 气相色谱法^[10] (Gas Chromatography)

当试样与密闭空间的空气达到平衡后, 蒸汽相中各组分的比例反映试样中各组分的比例。因此, 利用气相色谱仪测量蒸汽相的组分, 便可求得试样的水分活度。气相色谱仪器昂贵, 较难普及。并且其精度将受层析程度的限制。

3.10 溶剂萃取法^[10] (Solvent Extraction)

此方法首先采用苯试剂萃取试样的水分。其萃取的水量随试样的水分活度值的变化而变化, 采用卡尔费休法对萃取的水量进行测量, 并与同温度下测定纯水中萃取的水量相比, 其比值就是试样的水分活度。该方法主要用于水果、蔬菜等食品。此法对试剂要求高、需经常标定。

3.11 吸湿能力测量法^[8] (Suction Potential)

此法适用于含水量大的食物。利用液体表面张力计或土壤湿度计的原理来测量食品凝胶体的吸湿能力。

3.12 批量效应测量法^[10] (Bulk Effect Instruments)

采用此法进行测量的装置主要是 Brady Array 测量仪。其测量传感器由半导体组成, 包含一系列紧密排列的晶格结构。当水分子被晶格结构束缚时, 引起压力变化, 随束缚作用进行, 释放出能量, 导致其半导体传导率变化。在测量时, 施加给传感器一个振荡信号, 则水分子引起的半导体传导率的变化会导致振荡信号

的变化,此变化与结合的水分子数量有关,通过检波后利用电压计来测量此信号变化,从而得到水分子数量和状态,进而反映水分活度。这种装置比较昂贵,有较好的紧凑性。Labuza 等⁶介绍 Brady Array 半导体测量仪,与其他测量方法做比较。

4 便携式测量仪器

近年来,水分活度的测量仪器发展迅速。表 2 列出一些仪器生产商。对于水分活度的测量仪器,其理想特征为精确性、重复性、快速、价格便宜、便携性(在特定场合下)、易用性、耐用性。一般认为精确性和重复性是最重要的。

表 2 一些水分活度测量仪器的生产商及网址

生产商	互联网地址
LUFFT INC	www.lufft.de
NOVASINA LTD	www.novasina.ch
VAISALA GROUP	www.vaisala.com
DECAGON DEVICES INC	www.decagon.com
KETT ELECTRIC LABORATORY	www.kett.co.jp
ROTRONIC INSTRUMENT CORP	www.rotronic-usa.com
TOPAC INC	www.topac.com
OMNIMARK INSTRUMENT CORP	www.omniwww.com

图 7 为一种便携式水分活度测量仪(Decagon Devices Inc),采用湿度测量方法。试样被放入密闭小室,达到平衡后,测量多孔聚合体导电性的变化。此变化反映密闭小室空气的相对湿度,从而得到水分活度。



图 7 便携式水分活度测量仪

5 讨论

上面列出测量水分活度的主要方法及仪器。不同的方法和仪器存在不同的特点和适用范围。存在主要问题如下。①试样与周围空气平衡时间长,导致测量时间长(几个小时)。虽然快速测量仪器可以在几分钟内完成,但都是以牺牲测量精度为代价。②为保证测量准确性,需要经常对测量仪器进行校正;③各种方法的实际应用都存在各个环节的滞后(传感器等)和干扰(温度变化等),导致实际测量误差;④当食品含有较多挥发份或某些组分时,会造成

较大测量误差。并会破坏传感器;⑤各种方法都有一定的局限性,在不同测量范围和适用场合结果会存在较大的差异。

6 结语

水分活度是食品的一个重要参数,食品鲜度在较大程度上依赖于水分活度大小。根据不同食品以及精度要求,应选用与之相适应的测量方法。现有测量方法和仪器存在着一些局限,相信随测量技术发展,可研制更好地满足测量要求的方法和仪器。

参考文献

- 1 华泽钊,李云飞,刘宝林. 食品冷冻冷藏原理与设备,北京:机械工业出版社,1999
- 2 Joge C, Maia P. B. A Critical Review of Some Non-equilibrium Situations and Glass Transitions on Water Activity Values of Foods in the Microbiological Growth Range. *Journal of Food Engineering* 1995(25):531~552
- 3 Gustavo V. Barbosa Canovas J. Chanes. Food Preservation by Moisture Control: Fundamentals and Applications. Lancaster: Techno Puc Co. 1995
- 4 Anthony J. Fontana. Water Activity: Why It is Important for Food Safety. the First NSF International Conference on Food Safety, November 16-18, 1998, Albuquerque, NM
- 5 Mohamed M. Water content, water activity, water structure and the stability of foodstuffs. *Food Control* 2001(12):409~417
- 6 Labuza, T. P., et al., Water activity determination: A collaborative study of different methods. *J Food Sci* 1976(41):910~917
- 7 Sharpe, A. N., Dlotte, M. P., Duchs, I. Water activity tester suited to compliance and high Av work. *Journal of Food Protection*, 1991(54): 419~423
- 8 Rao, M. A., Rizvi, S. S. Engineering Properties of Foods. New York: 2nd ed Marcel Dekker Inc, 1995
- 9 Troller, J. A. Methods to measure water activity. *Journal of Food Protection*, 1998(46): 129~134
- 10 Troller, J. A., Christian, J. H. B. Water activity and Food. New York: Academic Press 1978
- 11 Zanoni, B., Peri, C., et al., Design and Setting up of a Water Vapour Pressure Capacitance Minometer for Measurement of Water Activity. *Journal of Food Engineering*, 1999(38):407~423
- 12 Renisk, S. L., et al. A world survey of water activity of selected saturated salt solutions used as standards at 25°C. *J Food Sci* 1984(49): 510~513
- 13 Lericci, C. R., Piva, M., Rosa, D. M. Water activity and freezing point depression of aqueous solutions and liquid food. *J Food Sci*, 1983(48), 1667~1669

- (Energetic Materials), 2000, 17
- 20 Satoshi Sugaya, Norihiko Naganami, Noboru Ishida, et al. Method and device for determination of NO_x gas (P. JP 2000-97905, 2000-04-07)
- 21 Allen B W, Coury L A, Piantadosi C A. Electrode materials, systems and methods for the electrochemical detection of nitric oxide (P. US 6280604, 2001-08-28)
- 22 Campanella L, Persi L, Tomassetti M. A new tool for superoxide and nitric oxide radicals determination using suitable enzymatic sensors (J). Sens Actuators B, 2000, B68(1~3):351~359
- 23 宋瑞金, 张根发, 姜丽娟等. 居住区大气中二氧化氮检验标准方法——改进的 saltzman 法 中华人民共和国国家标准 GB12372 - 90
- 24 杭世平. 空气中有害物质的测定方法(第二版), 北京: 人民卫生出版社, 1986
- 25 李亚栋, 李友, 应波等. 室内空气污染物的监测方法, 中国预防医学杂志, 2002, 3(3)
- 26 杭世平. 空气中有害物质的测定方法(第二版)北京: 人民卫生出版社, 1986
- 27 Ibrahim I, Canal Y and Humeira B. Analyst (J), 1996, 121: 1873
- 28 Elkad N and Huber C O. Anal Chem. Acta (J), 1996, 332: 155
- 29 国家环境保护局《空气和废气监测分析方法》编写组. 空气和废气监测分析方法 (M), 北京: 中国环境科学出版社, 1990
- 30 Gong G Q, Xia H, Wang H G. Anal Lett (J), 1995, 28(5): 909
- 31 Balasubramanian N, Kumar B S M. Analyst (J), 1991, 116(2): 207
- 32 Kumar B S M, Balasubramanian N. JAOAC International (J), 1992, 75(6): 1006

The monitoring of organic poisonous gas indoors

Zhang Lili Kou Dengmin Zhang Yuanyuan

(Catalytic Material lab Chemical Department of Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract We have spent so much on our house' decoration, in the meantime we pay more and more attentions to the air's quality indoors. Because of the intimate relationship between people' health and air' quality. Excessive existence can do harm to our bodies. It's necessary to study the methods of determination.

Key words Gas indoors Contamination Monitoring

(上接第 14 页)

- 14 Rodel, W, Scheuer, R, Wagner, R. A new method of determining water activity in meat products. Fleischwirtschaft 1990(70):906~907
- 15 Esteban, M A, Marcos, A, Salguero, J F. Cryoscopic approach to water measurement of non-liquid foods: Application to cheese. Food Chem, 1987(25): 31~39
- 16 Favetto, G J, et al. Statistical evaluation of water activity measurements obtained with the Vaisala Humicap humidity meter. J Food Sci 1983(48): 534~538
- 17 Stekelenburg, F K, Labots, H. Measurement of water activity with an electric hygrometer. Int J Food Sci and Technol 1991(26):111~116
- 18 曾庆祝, 达式奎. 食品水分活度快速准确测定法, 大连轻工业学院学报, 1998, 4(17): 21~24
- 19 Pollio, M L, Kitic, D, Favetto, G J, Chirife, J. Effectiveness of available filters for an electric hygrometer for measurement of water activity in the food industry. J Food Sci 1986(51): 1358~1359
- 20 McCune, T D, Lang, K W, Steinberg, M P. Water activity determination with the proximity equilibration cell. J Food Sci 1981(46): 1978~1979

Measurement for water activity of food

Zheng Yihua¹ Hua Zezhao² Ma Yongzhi¹

(1. Institute of Biothermal Sciences, Qingdao University, Qingdao 266071)

(2. Institute of food Science and Engineering, Shanghai University of Science and technology, Shanghai 200093)

Abstract This paper has analyzed water activity of food and close relation with moisture content, temperature, vitrification transfer temperature, provided measure methods based on different principles, listed some measure apparatus in common use, appointed to the problem existing in measure methods and apparatus in use.

Key words Food Water activity Measurement