БИОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 543.3:544.35

С. С. Ветохин, доцент (БГТУ); И. В. Ненартович, мл. науч. сотрудник (БГТУ); А. А. Галиновский, ассистент (БГТУ); И. В. Подорожняя, магистрант (БГТУ); Д. Н. Лепехо, аспирант (БГТУ)

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ИЗМЕРЕНИЙ НА ВЕЛИЧИНУ АКТИВНОСТИ ВОДЫ

Данная статья посвящена рассмотрению вопросов, связанных с изучением факторов, которые прямо или косвенно влияют на величину активности воды. В работе приводятся физические основы понятия «активность воды», указаны соответствующие формулы, также описаны процессы, происходящие в пористых наполнителях, показана формула, отражающая влияние на активность воды формы и размера капилляров в пищевых продуктах, показан способ расчета активности воды на основании измерения поверхностного натяжения. Проведены исследования по изучению влияния на величину активности воды таких факторов, как температура окружающей среды и вид пористого наполнителя.

The article is devoted to consideration of the factors, which directly or indirectly influence on the value of water activity. The physical basic of the concept of the «activity of water» is given. The expression calculation is given. Also, the processes occurring in porous substances are described, the formula, which reflects the influence of the form and the size of capillaries in foodstuff on water' activity is shown. The method of water activity calculation based on the measurement of surface tension is developed. The results of the influence of ambient temperature and a kind porous study on water activity value are described.

Введение. Как отмечалось в предыдущих работах [1, 2], активность воды (*Aw*) имеет важное значение при контроле качества пищевой продукции. Контроль данного показателя предусмотрен в СанПиГН 11-63.

Сегодня созданы приборы, позволяющие проводить измерения активности воды в образцах путем измерения точки росы на охлаждаемом зеркале. Основным преимуществом таких приборов являются быстродействие, точность, легкость в использовании. Однако имеются и некоторые недостатки и особенности измерений активности воды пищевых продуктов. В частности, есть некоторые недостатки и недоработки методики измерений, не учтены и недостаточно изучены все влияющие величины. Поэтому целью исследований было изучение факторов, оказывающих влияние на значение активности воды (вид пористого наполнителя, используемый для жидких образцов, температуры пробы и окружающей среды).

Основная часть. Понятие активности воды выводится из фундаментальных принципов термодинамики и физической химии. В равновесном состоянии химический потенциал μ, Дж · моль$^{-1}$, выражается следующей формулой:

$$\mu = \mu_0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{f}{f_0}, \qquad (1)$$

где μ_0 – химический потенциал чистого вещества при температуре T (К); R – газовая постоянная (8,314 Дж·моль$^{-1}$· К$^{-1}$); f – летучесть (коэффициент летучести) или способность вещества к испарению (улетучиванию); f_0 − способность чистого вещества к улетучиванию.

Г. Левис и М. Рендал предложили следующее определение термодинамической активности: «Активность − отношение при данной температуре фугитивности f вещества к его фугитивности f_0 в каком-либо состоянии, которое для удобства принято за стандартное», при этом фугитивность рассматривается как способность вещества к улетучиванию и присуща материалам, давление паров которых в той или иной степени отклоняется от случая идеального газа. Если отклонение от свойств идеального газа не слишком велико, f можно заменить измеренной величиной давления пара. В отношении воды дело обстоит именно так.

При определении активности воды под стандартным состоянием системы обычно понимают пары воды над поверхностью чистого дистиллята при 25°С, находящегося под внешним давлением p^0 = 0,1 МПа (при данной температуре давление насыщенных паров воды p_w составляет 0,0031663 МПа). Поэтому уравнение (2) можно записать в следующем виде:

$$\ln f^0 \approx \ln p^0 - \frac{\alpha \cdot p_w}{RT} \Rightarrow f_w^0 = p_w^0 \exp\left(\frac{\alpha \cdot p_w^0}{RT}\right). \qquad (2)$$

Если разложить (2) в ряд и ограничиться только первыми двумя членами (это приближение справедливо, если давление мало), то получим:

$$f_w^0 = p_w^0 \cdot \left(1 - \frac{\alpha \cdot p_w^0}{R \cdot T}\right) = \frac{\left(p_w^0\right)^2}{p_{\text{ideal}}^0}, \qquad (3)$$

где p_w – парциальное давление насыщенных паров воды; p^0_{ideal} – давление паров воды представляемых как идеальный газ.

При более высоких давлениях необходимо учитывать межмолекулярное взаимодействие и применять при расчетах и третий член разложения, что приводит к выражению:

$$f_w^0 = p_w^0 \cdot \left(1 - \frac{\alpha \cdot p_w^0}{R \cdot T} + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\alpha \cdot p_w^0}{R \cdot T}\right)^2\right). \qquad (4)$$

Подставляем значение:

$$\alpha = \frac{R \cdot T}{p - V} = R \cdot T \cdot \frac{p_{\text{ideal}} - p}{p \cdot p_{\text{ideal}}}, \qquad (5)$$

где p_{ideal} – давление идеального газа, занимающего объем V, и получаем окончательно:

$$f_w^0 = \frac{p_w^0}{2} \cdot \left(1 + \left(\frac{p_w^0}{p_{\text{ideal}}^0}\right)^2\right). \qquad (6)$$

Очевидно, учет поправки следует делать, когда p_w / p_{ideal} существенно отличается от единицы.

Для жидких сред в качестве стандартного принимается состояние, обеспечиваемое чистым растворителем. Для идеальных газов и жидкостей этот случай описывается законом Рауля, в соответствии с которым:

$$Aw = \frac{p_1}{p_0} = \frac{n_1}{n_1 - n_2}, \qquad (7)$$

где p_1 и p_0 – парциальное давление паров над раствором и растворителем; n_1 и n_2 – количество молей растворенного вещества и растворителя в растворе.

При наступлении термодинамического равновесия активность воды образца равна относительной влажности воздуха, окружающего образец в герметичной (замкнутой) измерительной камере. Умножение величины активности воды Aw на 100 дает равновесную относительную влажность ERH, %

$$Aw = \frac{p_1}{p_0} = \frac{ERH}{100}. \qquad (8)$$

Следуя уравнениям (7, 8), значение Aw должно быть равно молярной доле воды в растворе. Однако на практике имеют место отклонения от этой «идеальной» ситуации. По мнению М. Карелл, эти отклонения вызваны следующими причинами: не вся вода в продукте является растворителем, не все растворенное вещество находится в реальном растворе (часть его может быть связана с другими компонентами, например, белки могут быть связаны с солями или сахарами), взаимодействия между молекулами растворенного вещества могут вызывать отклонение от идеальной ситуации [3].

Для изучения влияния вида пористого наполнителя на значение активности воды необходимо разобраться с процессами, которые происходят в пористых наполнителях.

О распределении пор в пищевых продуктах по размерам известно мало. Доказано, что большинство пор имеют размер более 10 мкм. Однако по мере удаления воды при $Aw < 0{,}5$ большая ее часть находится в капиллярах менее 0,1нм. По значениям γ и θ для чистой воды можно найти, что достоверное снижение Aw происходит только в этих мелких капиллярах. При 100 нм равновесная Aw составляет еще 0,99, при 10 нм Aw = 0,91, при 1 нм Aw = 0,89. Однако снижения Aw не наступает до тех пор, пока вода не удаляется в такой степени, что возникает поверхность раздела фаз жидкость – пар, а в капиллярах содержится количество воды, достаточное для образования мениска. В результате этого возникает эффект гистерезиса: при десорбции капилляр удерживает воду и снижает Aw в большей степени, чем это происходит при адсорбции, когда капилляры не заполнены.

По мере роста кривизны вогнутой поверхности жидкости давление пара над ней уменьшается. Это означает, что над водными менисками пар становится насыщенным при $p < p_s$ (p_s – давление насыщенного пара), т. е. в капиллярах конденсация пара протекает при более низких давлениях пара по сравнению с его давлением над жидкостью, имеющей плоскую поверхность.

В пищевом продукте имеет значение также трехмерная структура поверхностей для связывания воды путем снижения давления пара. Это чисто физическое влияние формы и размера капилляров в системе. Снижение Aw в этом случае регулируется уравнением Кельвина:

$$Aw = e^{-\frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos\theta \cdot vm}{r \cdot R \cdot T}}, \qquad (9)$$

где γ – поверхностное натяжение жидкости; θ – угол контакта жидкости со стенкой капилляра; R – газовая константа; T – температура, К; r – радиус капилляра; vm – молярный объем жидкости.

Обнаружено, что поверхностное натяжение в пищевом продукте очень мало [4, 5].

Установлено, что между показателем активности воды и поверхностной энергией существует аналитическая зависимость.

Работа адсорбции (Дж/моль) определяется формулой Лэнгмюра:

$$A = R \cdot T \cdot \frac{\Gamma}{\delta \cdot C}, \qquad (10)$$

где Г − удельная адсорбция, моль/м^2; δ − толщина поверхностного слоя, м; С − концентрация ПАВ в растворе, моль/м^3.

С учетом формул (9) и (10), и принимая во внимание то, что $\frac{d\sigma}{dC}$ − поверхностная активность, Дж · м/моль получим формулу расчета показателя активности воды:

$$Aw = \frac{1}{\delta \cdot R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC}. \qquad (11)$$

Формула (11) применима в том случае, когда растворенное вещество понижает поверхностное натяжение, т. е. адсорбция положительна, в этом случае показатель активности воды положительная величина.

Формула взаимосвязи с учетом теории размерности, исходя из позиции, что работа измеряется в Дж/моль:

$$-\frac{\sigma}{\delta \cdot C} = R \cdot T \cdot \ln Aw, \qquad (12)$$

где σ − поверхностное натяжение, Дж/м^2; С − концентрация ПАВ в растворе, моль/м^3.

Знак минус в формуле (12) показывает понижение поверхностного натяжения при увеличении температуры продукта. Преобразовывая формулу (12), получим расчетное выражение показателя активности воды:

$$Aw = \exp\left[-\frac{\sigma}{\delta \cdot C \cdot R \cdot T}\right], \qquad (13)$$

где σ − поверхностное натяжение, Н/м; δ − толщина поверхностного слоя, м; С − концентрация ПАВ в растворе, моль/м^3; R − универсальная газовая постоянная, Дж/моль · К; T − термодинамическая температура, К.

Отношение σ / T есть температурный коэффициент поверхностного натяжения, мДж/(м^2 · К).

Величины поверхностного натяжения и коэффициенты температурного натяжения можно получить экспериментально. Таким образом, вся сложность расчета показателя активности воды сводится к определению толщины поверхностного слоя δ и концентрации ПАВ в растворе. При установившемся процессе можно считать δ и С постоянными величинами, тогда показатель активности воды экспоненциально зависит от температурного коэффициента поверхностного натяжения. Увеличение температуры приводит к снижению поверхностного натяжения молочного продукта [6].

Таким образом, определить значение активности воды пищевых продуктов можно и расчетным путем. Рассмотрев основные процессы в пористых наполнителях, и принимая во внимание, что за счет смачивания поверхности твердого тела жидкость способна подниматься по капиллярным сосудам, нами были проведены исследования влияния вида наполнителя на величину активности воды.

Экспериментальная часть работы была направлена на определение наиболее подходящего заменителя для целлита (пористого наполнителя для проведения измерений активности воды *Aw* методом фиксации «точки росы» на зеркальном датчике). Эта необходимость была обусловлена тем, что экспресс-метод определения активности воды с помощью прибора «Roremeter RM-10» не позволяет проводить измерения непосредственно в жидких образцах, и для измерения активности воды в жидкостях ими пропитывают стандартную матрицу (инертный пористый наполнитель). Для проведения многочисленных опытов требуется, соответственно, большое количество целлита, рекомендуемого заводом-изготовителем в качестве наполнителя для данного прибора.

Целлит представляет собой кобольтхром-молибденовый, никелевый сплавы, который по минералогическому составу представлен в основном гематитом. Благодаря своим инертным свойствам, он довольно широко используется в стоматологии (в частности, для изготовления зубных протезов). Производство данного сплава является энергоемким процессом, что обусловливает его высокую стоимость.

Именно эта причина вынуждает нас заменить целлит более доступным и дешевым пористым наполнителем, что позволит провести более тщательные и доскональные исследования. Нами были проанализированы следующие виды наполнителей: порошок целлита; фильтровальная бумага; натуральные ткани (хлопчатобумажная, лен, батист, шерсть); синтетические ткани (искусственный шелк, гризутен, трикотин); смешанные ткани (30% шерсти и 70% PAN).

Данные виды тканей были выбраны исходя из их доступности и стоимости. Все образцы измельчали до порошкообразного состояния. В качестве стандартных жидких растворов использовали насыщенный раствор NaCl и дистиллированную воду. Результаты проведенных исследований представлены в таблице.

В качестве контроля было взято значение активности воды для насыщенного раствора

NaCl с порошком целлита. Все данные сравнивались с табличным значением активности воды насыщенного раствора NaCl (от Aw = = 75,47 ± 0,14 при 20°С Aw = 75,40 ± 0,13 при 22°С). Полученные результаты согласуются с табличными значениями активности воды.

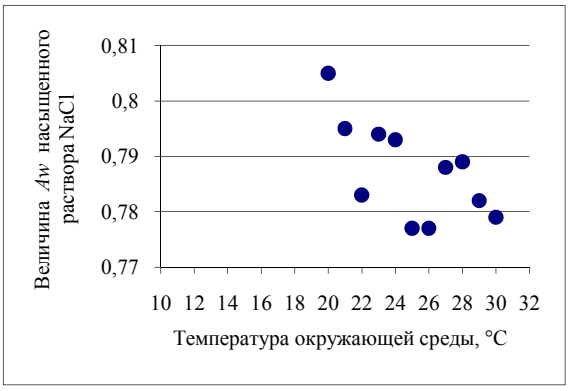
Таблица

Значение активности воды насыщенного раствора NaCl для разных наполнителей

Вид наполнителя	Активность воды, Aw
1. Порошок целлита	0,760
2. Лен	0,751
3. Фильтровальная бумага	0,758
4. Искусственный шелк	0,749
5. Батист	0,752
6. Хлопчатобумажная ткань	0,760
7. Трикотин	0,754
8. Гризутен	0,744
9. Смешанная ткань	0,758
10. Натуральная шерсть	0,748

Также из таблицы видно, что при использовании в качестве наполнителя фильтровальной бумаги, смешанной и хлопчатобумажной тканей были получены наиболее близкие значения активности воды в сравнении с использованием в качестве наполнителя порошка целлита. Также в ходе эксперимента была обнаружено, что натуральные ткани хуже всех смачивались раствором NaCl.

В ходе эксперимента было обнаружено также, что вследствие нагрева прибора и других случайных факторов, стабилизировать температуру окружающей среды с точностью до 0,1°С не представляется возможным при проведении рутинных измерений. Поэтому были проведены эксперименты по изучению влияния на активность воды образца температуры окружающей среды. Результаты измерений представлены в виде диаграммы разброса значений на рисунке.



Зависимость показателя «активность воды» насыщенного раствора NaCl от температуры окружающей среды

При проведении исследований измеряли один и тот же образец на протяжении 6 ч. Температура окружающей среды при этом изменялась от 21°С до 28°С.

При исследовании в качестве жидкой среды дистиллированной воды были получены аналогичные зависимости.

Заключение. Установлено, что имеется возможность определения значения активности воды жидкостей косвенным методом: путем измерений и расчета поверхностного натяжения и коэффициента температурного натяжения.

В ходе проведения эксперимента также было обнаружено, что в качестве инертного пористого наполнителя вместо порошка целлита есть возможность применять более дешевые наполнители (ткани), которые дают сопоставимые результаты.

Подтверждено влияние на значение параметра активности воды температуры окружающей среды.

Литература

1. Ветохин, С. С. Метод точки росы при измерении активности воды в жидкостях / С. С. Ветохин, И. В. Ненартович // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. − Вып. XVII. − С. 236−238.

2. Баранов, Б. А. Теоретические и прикладные аспекты показателя «активность воды» в технологии продуктов питания: автореф. дис. … д-ра техн. наук: 05.18.60 / Б. А. Баранов; СПбТЭИ. − СПб., 2000. − 42 с.

3. Изучение активности воды в жирных молочных продуктах: отчет о НИР (промежут.) / Белорус. гос. технол. университет; рук. темы С. С. Ветохин. – Минск, 2009. – 51 с. – № ГР 20091078.

4. Вода в пищевых продуктах / под. ред. Р. Б. Дакуорта; пер. с англ. − М.: Пищевая пром-сть, 1980. − 376 с.

5. Шершавина, А. А. Физическая и коллоидная химия. Методы физико-химического анализа: учеб. пособие / А. А. Шершавина. − М.: Новое знание, 2005. − 800 с.

6. Лисин, П. А. Аналитический метод расчета показателя «активность воды» молочных продуктов / П. А. Лисин // Перспективы производства продуктов питания нового поколения: сб. материалов 2-й Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 75-летию фак. технологии молочных продуктов Омского гос. аграрного ун-та, Омск, 22–23 сент., 2005 г. / Омский гос. аграрный ун-т. − Омск, 2005. − С. 82−86.

Поступила 26.03.2010