

МЕТОД ТОЧКИ РОСЫ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ АКТИВНОСТИ ВОДЫ В ЖИДКОСТЯХ

The article is dedicated to the analysis of the actual problem of water activity determination in meals. The parameter provides the most accurate information on the free water sample humidity for microbiological, chemical and ferment stability determination of soon-rotting products. The survey of available methods of water activity measurement is given. The most prospective methods are emphasized. The dew point method, which is very popular in the modern devices, is analyzed in more details. Some of its disadvantages are shown when it is applied for liquid samples testing. The available way of their disposal is displayed.

Введение. Активность воды (A_w) является одним из наиболее важных факторов при определении качества и безопасности пищевых продуктов. Значение A_w оказывает воздействие на их срок хранения, безопасность, структуру, вкус и запах. Хотя температура, pH и другие факторы также могут влиять на то, будут ли и как быстро будут расти микроорганизмы в продукте, значение активности воды может дать объяснение процессам их развития во многих случаях. Параметр A_w обеспечивает более точную информацию по сравнению с результатами измерения общей влажности в отношении микробиологической, химической и ферментной стабильности скоропортящихся веществ [1].

Основная часть. Понятие активности воды выводится из фундаментальных принципов термодинамики и физической химии. При определении активности воды на основе термодинамического принципа должны выполняться некоторые требования, в частности термодинамическое равновесие системы. При этом для чистой воды $A_w = 1,0$.

Как известно, в равновесном состоянии химический потенциал, т. е. термодинамическая активность или энергия на моль вещества, двухфазной парогазовой системы составляет:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{f}{f_0}, \quad (1)$$

где μ_0 – химический потенциал чистого вещества при температуре T_0 , Дж · моль⁻¹; R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж · моль⁻¹ · К⁻¹; f – летучесть или способность вещества к испарению; f_0 – способность чистого вещества к улетучиванию.

Для практических целей при большинстве условий, в которых находятся пищевые продукты, коэффициент летучести с хорошим приближением пропорционален давлению паров воды над испаряющей поверхностью, поэтому:

$$A_w = \frac{f}{f_0} \approx \frac{p}{p_0}, \quad (2)$$

где p – давление паров воды над поверхностью вещества; p_0 – давление паров чистой воды в тех же условиях.

При достижении равновесия в системе величина химического потенциала μ становится одинаковой во всех ее компонентах, в том числе в ее жидкой и паровой фазах. Поэтому химический потенциал воды в образце, а следовательно, и активность воды в нем могут быть определены путем измерения химического потенциала паров воды над поверхностью.

Однако измерение парциального давления паров воды над образцом в общем случае представляет собой непростую техническую задачу. В этой связи на практике пользуются данными для особой точки равновесия двух фаз – точкой росы. Для герметически изолированного объема отношение давлений p / p_0 в данной точке соответствует равновесной относительной влажности H , %:

$$A_w = \frac{p}{p_0} = \frac{H}{100}. \quad (3)$$

При кажущейся простоте описанного подхода корректные определения активности должны учитывать значительное количество дополнительных факторов. Например, коллигативные эффекты растворенных веществ (например, соли или сахара) проявляются во взаимодействии с молекулами воды посредством диполь-дипольных, ионных сил и образования водородных связей и ведут к снижению значения активности. Капиллярные эффекты приводят к уменьшению давления паров воды над искривленным мениском жидкости по сравнению с существующим над ровной поверхностью.

Значительную роль играют иные поверхностные явления, в которых вода взаимодействует с химическими группами на недиссоциирующих ингредиентах (например, молекулах крахмала и белков) посредством диполь-дипольных сил, ионных связей (H_3O^+ или OH^-), ван-дер-ваальсовых сил (гидрофобные связи) и водородных связей. В пищевом продукте обнаруживаются все указанные выше факторы, которые снижают энергию воды и таким образом уменьшают относительную влажность паров над поверхностью образца. Вода оказыва-

ется замаскированной нехимическими связями, а ее состояние описывается уже не двумя основными фазами, а некоторым континуумом состояний. Часто эти факторы объединяют в две широкие группы осмотических и матричных эффектов.

С учетом этих взаимодействий и их влияния на давление паров и измеренное значение активности воды последнюю можно рассматривать как долю «свободной» или «доступной» воды в системе. Некоторая искусственность этих терминов оказывается, тем не менее, вполне оправданной: даже слабосвязанные в соответствии с указанными выше механизмами молекулы воды становятся менее доступными для микробиологических объектов.

Активность воды зависит также от температуры образца, поскольку тепловые колебания «матрицы» молекул воды ведут к разрушению механизмов связей и освобождению ранее недоступной их части. Для некоторых продуктов активность воды повышается с увеличением температуры, у других – снижается. У большинства продуктов с высоким содержанием влаги значение A_w незначительно меняется с температурой. В этой связи предсказание значения A_w в пищевых продуктах, как правило, не точны, а определение активности воды в них должны проводиться экспериментально [2].

Современные способы определения содержания воды можно разбить на следующие группы: химические, гравиметрические, манометрические и гигрометрические (равновесные), теплофизические и электрофизические, методы разделения, спектрофотометрические, методы ЯМР, радиохимические. Многообразие перечисленных способов измерения влажности можно классифицировать на основе двух основных принципов:

- прямые методы определения влажности, к которым относятся химические, гравиметрические, манометрические способы и методы разделения;

- косвенные способы, основанные на измерении физической характеристики, зависящей от влажности материала, например термические и электрофизические методы, инфракрасные (ИК), ЯМР и др.

Значительные перспективы имеет применение метода ЯМР, который дает возможность определить не только содержание воды, но и исследовать ее связь с сухим скелетом материала или с другими веществами в растворе. Этот способ основан на поглощении энергии радиочастотного электромагнитного поля ядрами атомов водорода воды в скрещенном магнитном поле. При заданных условиях, определяемых связями обладающих магнитным моментом ядер с окружающими молекулами, происходит резонансное поглощение энергии.

По расположению и ширине (для спектроскопии низкого разрешения) этих линий можно судить и о содержании, и о типе связей воды в образце.

Применение метода ИК-спектроскопии основано на использовании свойства гидроксильной группы в соединениях сильно поглощать электромагнитную энергию в ИК-области. Поэтому по полосам поглощения ИК-излучения можно судить о содержании воды.

Ранее для определения равновесной относительной влажности продуктов применяли тензиметрический метод Ван-Бамелена. Это статический способ, согласно которому образцы материала с заранее определенным влажностным содержанием выдерживаются в эксикаторах над водным раствором серной кислоты или различных солей. Известной концентрации растворов соответствует при данной температуре определенное парциальное давление пара, т. е. определенное значение A_w . Образцы периодически взвешиваются на аналитических весах до достижения постоянной массы, при которой влажность их соответствует равновесной. Этот метод остается эталонным и в настоящее время, несмотря на его высокую трудоемкость и продолжительность анализа.

Для многих пищевых продуктов равновесие наступает через значительное время, что не только усложняет опыт, но и может привести к порче продукта. Поэтому распространение получили динамические методы, при которых применяли продувку кондиционированной среды над слоем продукта или через него. Недостатком ускоренных способов является то, что при продувке может происходить унос легкого дисперсного продукта. Было предложено использовать вакуум, как в статических установках, так и в установках динамического типа [3].

Сегодня созданы приборы, позволяющие проводить измерения активности воды в образцах путем измерения точки росы на охлаждаемом зеркале. Основным преимуществом таких приборов являются быстрдействие, точность, легкость в использовании.

В приборе, использующем этот метод, образец пребывает в равновесии с воздушной прослойкой измерительной камеры, в которой находится зеркало и устройство, обнаруживающее конденсацию влаги на нем. В равновесном состоянии относительная влажность воздуха в камере в соответствии с выражением (3) имеет такое же значение, как и активность воды образца. Температура зеркала точно контролируется термоэлектрическим датчиком. Момент появления первой конденсации на зеркале фиксируется фотоэлементом, который распознает изменение интенсивности отраженного от зеркала светового пучка. Соответствующая

этому моменту температура зеркала отображается на дисплее.

Однако для достижения равновесного состояния фаз измерения точки росы прибор повторяет многократно. С целью ускорения процесса достижения равновесия внутри камеры устраивается циркуляция воздуха. Во избежание образования капель жидкости и их оседания на зеркале метод не применяют для измерения активности воды в растворах со свободной поверхностью. Вместо этого ведут измерения активности системы в насыщенном целлите или в смоченной фильтровальной бумаге. Этот метод измерения активности воды используется в приборах «AquaLab 3», «AquaLab 3TE», «AquaLab 4TE» и «AquaLab 4TEV», «Rometter RM-10» [1].

Применение описанного метода для жидких продуктов может оказаться некорректным из-за влияния инертного наполнителя (целлита, бумаги), способного изменить состояние поверхности раздела фаз измеряемой системы. Кроме того, изготовители не дают точной рекомендации о количестве порошка целлита, которое необходимо для измерения активности воды в жидких образцах. Применяемое в инструкциях понятие «не чрезмерно увлажненный» довольно субъективно и требует уточнения путем проведения дополнительных исследований.

При использовании фильтровальной бумаги следует принимать меры предосторожности, так как при ее чрезмерном измельчении и небольшом увлажнении возможно загрязнение зеркала частичками бумаги и волокнами, переносимыми циркулирующим воздухом.

В результате изучения влияния количества порошка целлита на величину активности воды мы получили, что при увеличении массовой доли целлита происходит заметное уменьшение (несколько процентов) величины активности воды (табл. 1). Значения A_w , достаточно близкие к единице, при этом не были достигнуты, а дальнейшее снижение массовой доли наполнителя оказалось невозможным из-за появления свободной жидкости в кювете. В то же время влияние инертного наполнителя на активность воды в насыщенном растворе поваренной соли фактически не было обнаружено (табл. 2).

В этих опытах при использовании вместо целлита фильтровальной бумаги, в которой капиллярные явления проявляются в большей степени, чем в целлите, наблюдалось более чем 1,5%-ное снижение активности. Данное обстоятельство вполне объясняется явлением капиллярной конденсации Кельвина, в результате которого логарифм

давления над искривленной капиллярной поверхностью изменяется пропорционально коэффициенту поверхностного натяжения.

Таблица 1

Значения активности дистиллированной воды в зависимости от количества инертного наполнителя

Номер образца	Вид наполнителя	Массовая доля наполнителя, %	A_w
1	Целлит	38,7	0,948
2		29,7	0,989
3	Бумага	21,8	0,971
4		15,7	0,990

Таблица 2

Значения активности воды насыщенного раствора NaCl в зависимости от количества инертного наполнителя

Номер образца	Вид наполнителя	Массовая доля наполнителя, %	A_w
1	Целлит	20,6	0,751
2		14,8	0,750
3	Бумага	21,8	0,742
4		15,7	0,744

Заключение. В результате проведенных испытаний установлено, что применение инертных наполнителей, в том числе рекомендованных изготовителем приборов, для определения активности воды в жидких пищевых продуктах методом точки росы не обеспечивает получения корректных данных, что объясняется возникновением в поглотителе дополнительных явлений, например капиллярных, способных в определенной мере оказывать воздействие на результат. Типы возможных поглотителей должны выбираться с учетом содержания в пробе жидкого пищевого продукта компонентов, изменяющих состояние границы фаз.

Литература

1. Rotronic. Анализаторы активности воды лабораторные [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ecoinstrument.ru>. – Дата доступа: 14.10.2008.
2. Wasseraktivitats messgerate [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nagy-instruments.de/aw-value.html>. – Дата доступа: 03.03.2009.
3. Гинзбург, А. С. Массовлагообменные характеристики пищевых продуктов / А. С. Гинзбург, И. М. Спаина. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1982. – 280 с.