

## 二 组分水溶液水活度简化预测法

本文介绍中等食品二组分水溶液有关浓度范围内的水活度 ( $a_w$ ) 简化预测法。水活度作为一些溶质(电解质和非电解质)重摩浓度的函数可用方程  $a_w = 1 - Km$  描述,  $K$  为常数,  $m$  是重摩浓度。这里报导了15种非电解质和8种电解质的 $K$ 值。本法预测水活度的精确性可满足食品研究的实需。

### 一、引言

近些年来, 中等水分食品(IMF) 水活度控制的需求已强烈地激励着人们致力于预测水溶液  $a_w$  的研究<sup>[1~5]</sup>。已有许多方法将单一电解质或非电解质溶液中的  $a_w$  数据关联起来, 其中与中等水分食品有关者, 已由 Chirife 和 FerroFontán<sup>[6]</sup>作了评论。

本工作目的是用一种简化法去预测中等水分食品这是最有趣范围内二组分水溶液的  $a_w$ 。

### 二、结果和讨论

电解质或非电解质二组分溶液的热力学性质已由许多学者在实验和理论上研究了50多年<sup>[7~15]</sup>。惯例以渗透系数  $\varphi$  报导其结果, 多数作者还常提出理论方程或经验式预测溶液浓度时渗透系数的影响。渗透系数与水活度有以下关系:

$$a_w = \frac{P}{P_0} = \exp(-\varphi 0.018 m v) \quad (1)$$

$\varphi$  为渗透系数,  $m$  为重摩浓度,  $v$  为动力学单位(元)的摩尔数(非电解质的  $v = 1$ )。

只要  $\varphi$  和重摩浓度之间的关系已知, 便易计算任何所需溶液浓度(重摩浓度)下的  $a_w$ 。文献中已有某些物质按这类关系所得的可用数据<sup>[10]、[14]、[16]</sup>; 不过, 这样的计算通常冗长乏味, 因数学处理量大。这里提供一种高度简

化法。

Lupin、Boeri和Moschiar<sup>[17]</sup> 证明式(1)可展开为级数

$$a_w = 1 - (\varphi 0.018 v) m + \frac{(\varphi 0.018 V)^2 m^2}{2!} - \frac{(\varphi 0.018 V)^3 m^3}{3!} + \dots$$

如果  $(\varphi 0.018 V) \ll 1$

则下式成立:

$$a_w \cong 1 - (\varphi 0.018) m$$

为满足条件(2),  $\varphi$  和/或  $V$  必须是很小的数。非电解质的  $V = 1$ , 而1-1和2-1电解质(食品中  $a_w$  控制最感兴趣的一些电解质)分别为2和3。

考查食品领域有兴趣的溶质(电解质和非电解质)在通常关心的  $a_w$  范围内渗透系数的值, 表明条件(2)是可以满足的。如 NaCl、蔗糖和葡萄糖溶液  $\cong 0.85$  (25°C) 以上时,  $(\varphi 0.018 V)$  的最大值分别近似为0.040, 0.0354, 0.027 和 0.021。渗透系数随重摩浓度而变; 若在给定重摩浓度范围内, 变化相当小, 则式(3)可写为:

$$a_w \cong 1 - km \quad (4)$$

这里,  $k = \text{常数} = \varphi 0.018 V$ ,  $\varphi$  为平均渗透系数。式(4)可吻合多种溶质(电解质和非电解质)的  $a_w$  实验数据; 与这些实验数据相吻合的最大重摩浓度相当于  $a_w \cong 0.85$  对应的或有限溶度化合物的饱和溶液。有时, 最大重摩浓度由实验数据的有效性提供。继 Benmergui 等<sup>[18]</sup> 和 Chirife 等<sup>[5]</sup>, 实验数据采自汇集 Teng 和 Lenz<sup>[19]</sup>、Robinson 和 Stokes<sup>[20]</sup>、Pitzer 和 Mayo<sup>[16]</sup>。迄今没去努力寻求  $a_w < 0.85$  范围的数据关系, 因已公认这些  $a_w$  值所对应的水合溶质浓度太高, 以致难于吻合 IMF 的可接受味觉和其他期望的生理性质<sup>[18][21]</sup>。目前人们消费所需的 IM 食品的发展趋势是较高  $a_w$  即约 0.90

下的微生物控制<sup>[22][23]</sup>。因此,本工作aw的预测限定在IMF范围。

对15种非电解质和8种电解质实验数据的斜率(K)和截距的线性复归分析吻合式(4),结果示于表1。表中也示出了关联系数、与数据吻合的最大重摩浓度,预测值与观测值间的最大绝对差以及相对均方根百分值(%RMS)。(RMS)值衡量式(4)的吻合程度,定义为

$$\%RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left[ \frac{(aw)_e - (aw)_p}{1 - (aw)_e} \right]^2}{n}} \times 100$$

该式中, n 为实验数点, (aw)<sub>e</sub> 为水活度实验值, (aw)<sub>p</sub> 为水活度预测值。

值得注意的是aw观测值和计算值间的偏差是按(1-aw)表示的而不是按aw本身。量(1-aw)表示的误差要比aw有意义得多,因它直接给出aw下降误差<sup>[24]</sup>。为此,方程(4)不适用于预测很高值的aw即aw=0.99以上,因此时按(1-aw)的相对误差很大。不过也无关紧要, Raoult 定律运用于这些高值水活量是十分令人满意的。在查测的所有情况里, (%RMS)值都相当低,证明吻合性很好。从表1还可看到有关直线的截距均极近于1,已为方程(4)所预言。

图1、2和3比较了方程(4)所预测的和观测的水活度作为一些有兴趣溶质重摩浓度的函数。可看到预测的线性行为与实验值吻合好。

可以结论,方程(4)实为预测IM食品有关

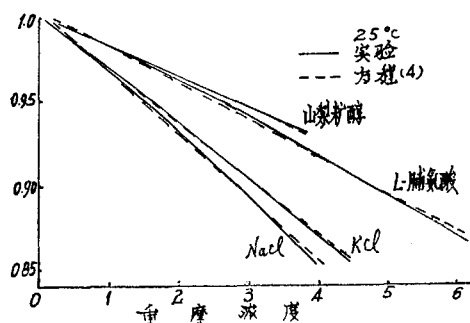


图1:比较几种单一水质溶液中观测的和方程(4)预测的水活度作为重摩浓度的函数。

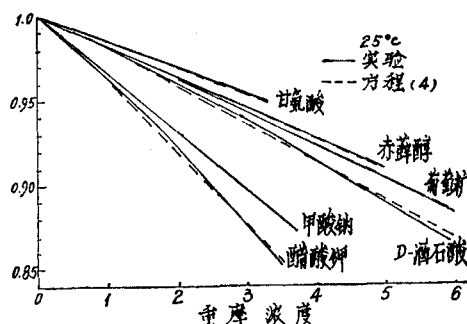


图2:几种单一溶质液中,观测的和方程(4)预测的水活度作为重摩浓度函数的比较。

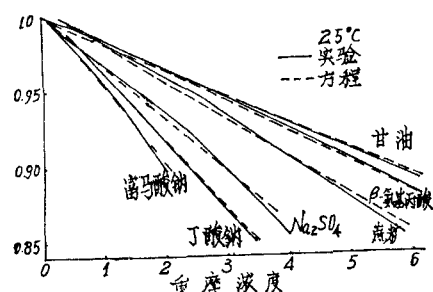


图3:几种单一溶质水溶液中,观测的和方程(4)预测的水活度作为重摩浓度函数的比较。

范围二组分溶液aw的极简单而精确性仍好的数学方法。正如表1所示,aw预测值和观测值间的最大绝对差通常小于0.005aw。此精确性足以适于食品研究,因其aw值通常测定到+0.005aw,最佳也不过+0.002aw<sup>[25,26]</sup>。

詹沛鑫译自《Journal of Food Technology》  
20(1985)631~636魏启容校

#### 参考文献

- [1] Food Technology, 29(1975), 26-30
- [2] Journal of Food Science, 41, 532-535(1976)
- [3] Journal of Food Technology, 14, 625-637(1979)
- [4] Proceedings of the 1st International Congress on Engineering and Food, Helsinki (edited by P. Linko). Pp. 337-341. London: Applied Science Pub, (1980)
- [5] Journal of Food Technology, 15, 59-70(1980)
- [6] Water Activity: Influences on Food Quality (edited by L.B. Rockland & G.F. Stewart). Pp. 1-61. New York: Academic Press, (1981)
- [7] Journal of the American Chemical Society, 60, 3061-3069(1938)

表 1: 将方程(4)用于水活度实验数据

溶 质	K(mol-1)	截 距	$r^2$	$m_{\max}^{(a)}$	$a_{w\min}^{(b)}$	$ e _{\max}^{(c)}$	(%RMC)(d)
非电解质(e)							
$\alpha$ -丙氨酸	0.01811	1.0001	0.9999	1.829	0.967	0.0001	0.43
$\beta$ -氨基丙酸	0.02048	1.0041	0.9975	6.887	0.859	0.004	4.26
$\alpha$ -氨基丁酸	0.01908	1.0005	0.9997	2.131	0.959	0.0005	0.73
赤藓醇	0.01824	1.0003	1.0000	5.459	0.900	0.0002	0.25
葡萄糖	0.01959	1.0013	0.9998	7.665	0.850	0.001	1.28
甘油	0.01723	0.99785	0.9994	8.532	0.849	0.002	3.10
对苯羟基甘氨酸	0.01523	0.99889	0.9998	3.330	0.948	0.001	1.09
苹果酸	0.01888	1.0008	0.9996	5.860	0.889	0.001	1.36
麦芽糖	0.02070	1.0012	0.9980	3.007	0.937	0.002	2.89
甘露糖醇	0.01806	1.0000	1.0000	1.288	0.977	0.001	0.16
L-脯氨酸	0.02200	1.0034	0.9986	6.892	0.848	0.003	2.83
山梨糖醇	0.01859	1.0005	0.9998	3.815	0.929	0.001	0.76
蔗糖	0.02467	1.0045	0.9958	5.931	0.851	0.006	5.09
D-酒石酸	0.02279	1.0036	0.9977	5.908	0.865	0.004	4.17
木糖	0.01840	1.0002	1.0000	3.431	0.937	0.0002	0.32
电解质							
己二酸氢钠	0.03226	0.9999	1.0000	0.736	0.976	0.0001	0.14
丁酸钠	0.04403	1.0046	0.9991	3.535	0.848	0.004	2.69
氯化钠	0.03710	1.0037	0.9982	4.013	0.851	0.004	3.04
甲酸钠	0.03465	1.0012	0.9998	3.676	0.873	0.001	1.06
延胡索酸钠	0.05133	1.0036	0.9971	2.083	0.894	0.003	4.17
硫酸钠	0.03476	1.0011	0.9944	3.960	0.854	0.009	5.88
醋酸钾	0.04283	1.0055	0.9973	3.580	0.848	0.005	4.16
氯化钾	0.03248	1.0007	0.9998	4.471	0.854	0.001	1.37

(a)与数据吻合的最大重摩浓度; (b)与数吻合的最小 $a_w$ 值; (c) $a_w$ 预测和观测值间最大绝对差;

(d)相对均方根百分数(定义见正文); (e)包括弱电解质——译者注。

- [8] Journal of Physical Chemistry, 70, 1831—1837 (1966)
- [9] Journal of Physical Chemistry, 65, 1954—1958 (1961)
- [10] Journal of Physical Chemistry, 68, 398—402 (1964)
- [11] Journal of Physical Chemistry, 70, 2126—213 (1966)
- [12] Electrolyte Solutions and edn (revised), London Butterworths Scientific Publications (1965)
- [13] Journal of Physical Chemistry, 77, 268—277 (1973)
- [14] AIChE Journal, 19, 313—320 (1973)
- [15] Activity Coefficients in Electrolyte Solutions (edited by R.M. Pytkowicz), Pp. 65—70. Florida: CRC Press Inc. (1979)
- [16] Journal of Physical Chemistry, 77, 2300—2308 (1973)
- [17] Journal of Food Technology, 16, 31—38 (1981)
- [18] Journal of Food Technology, 14, 625—637 (1979)
- [19] Canadian Journal of Chemical Engineering 52, 33 87—391 (1974)
- [20] Electrolyte Solutions and edn (revised), London, Butterworths Scientific Publications, (1965)
- [21] Journal of Food Processing and Preservation, 2, 24—339 (1978)
- [22] Lebensmittel - Wissenschaft und Technologie, 5, 321—315 (1982)
- [23] Water Activity: Influences on Food Quality (edited by L.B. Rockland & G.F. Stewart), Pp. 885—916. 6 New York: Academic Press (1981)
- [24] Journal of Food Technology, 15, 45—58 (1980)
- [25] Water Activity and Food New York, Academic Press (1978)
- [26] Journal of Food Science, 48, 534—538 (1983)