

Metódy merania aktivity vody

LUBOMÍR VALÍK - FRIDRICH GÖRNER

SÚHRN. Príspevok podáva základný prehľad metód a princípov merania aktivity vody. Z pohľadu presnosti sa uvádzajú výhody, resp. nevýhody uvedených metód, ako aj prístrojovej techniky umožňujúcej merať túto veličinu.

Aktivita vody ako parameter všeobecne reprezentujúci využiteľnosť prítomnej vody pre fyzikálne, chemické, fyzikálno-chemické, enzymatické a mikrobiálne deje poskytuje priamu informáciu o fyzikálnej, mechanickej, chemickej a mikrobiologickej stabilite (trvanlivosti) materiálov, v našom prípade potravín, ako aj o vzájomnom pôsobení látok z hľadiska ich sypanosti, hrudkovatenia, kohézie, statickej elektriny a i. V potravinárstve má aktivita vody vplyv na štruktúru potravín [1], farbu [2], chuť a zmeny arómy potravín, oxidačné zmeny lipidov, inaktiváciu vitamínov [3], aktivitu enzýmov [3,4], mikrobiálne kazenie, rast a metabolizmus choroboplodných baktérií, tvorbu mikrobiálnych toxínov [5,6,7,8].

V súčasnosti pri zvyšovaní obratu medzinárodného obchodu s potravinárskymi komoditami ako aj v rámci dôslednejšej kontroly ich akosti, je u vybraných exportovaných potravín nevyhnutné udávať ich a_w -hodnotu. Týmto sa meranie a_w -hodnoty potravín dostáva z pôdy výskumných pracovísk do praxe a nadobúda čoraz väčší význam. Preto cieľom tohto príspevku je nadviazať na publikáciu Görnera a kol. [9] a poskytnúť súčasný prehľad metód merania aktivity vody, ako aj informácie o presnosti stanovenia a_w -hodnoty, ktorú uvedené metódy a prístrojová technika dosahujú. Princípy merania aktivity vody sú priamo i nepriamo odvodené z definície tejto veličiny. Priamo je možné a_w -hodnotu skúmaného materiálu stanoviť meraním parciálneho tlaku vodnej pary manometricky [10] alebo meraním relatívnej vlhkosti (RV) vytvorenej vzorkou v uzavretom systéme vlasovým vlhkomerom [11]. K metódam na rozhraní priamych a nepriamych stanovení a_w -hodnoty

Ing. Ľubomír Valík, CSc., Prof. Ing. Dr. Fridrich Görner, DrSc., Katedra mlieka, tukov a hygieny potravín, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

sa zaraďujú viaceré komparačné systémy porovnávajúce relatívnu vlhkosť vytvorenú vzorkou s RV vytvorenou štandardnými roztokmi solí s definovanými a_v -hodnotami. Tieto systémy zahŕňujú:

- a) dvojteplotnú rovnovážnu metódu stanovenia a_v -hodnoty,
- b) interpolačnú metódu Landrocka a Proctora [12],
- c) izopiesticкую metódu [13].

Iné nepriame metódy umožňujú a_v -hodnotu stanoviť prostredníctvom merania teploty tuhnutia tekutých [14] a novšie aj tuhých materiálov [15]. Moderné elektronické prístroje využívajú na meranie hodnoty a_v princíp stanovenia rosného bodu [16,17,18] alebo elektrickú vodivosť imobilizovaných kryštálov hygroskopických solí [19].

Manometrické meranie tlaku vodnej pary

Manometrické meranie tlaku vodnej pary je podľa Labuzu a kol. [20] jedno z najlepších spôsobov stanovenia a_v -hodnoty, pretože poskytuje priame meranie tlaku vodnej pary vytvoreného skúmanou vzorkou. Aparatúru na manometrické meranie parciálneho tlaku vodnej pary popísali Taylor [10] a Benado a Rizvi [21]. a_v -hodnota skúmanej vzorky sa vypočíta z pomeru tlaku vodnej pary vytvoreného vzorkou ku tlaku vodnej pary čistej vody meraného pri tej istej teplote. Tenzia vodných pár sa meria olejovým stĺpcovým tlakomerom. Napriek výhodám priameho merania a_v -hodnoty, má táto metóda niektoré nevýhody. Pretože ide o sklenenú aparatúru, najkritickejšou je udržiavanie rovnakej teploty, ktorá má veľký vplyv na parciálny tlak vodnej pary. Presnosť merania môže byť ďalej negatívne ovplyvnená stratami vlhkosti počas prípravných evakuačných krokov a u vzoriek obsahujúcich vysoké počty mikroorganizmov aj respiračným metabolizmom prítomných baktérií alebo plesní [20].

Meranie a_v -hodnoty vlasovým vlhkomerom

Jednoduché zariadenie fmy. G. Lufft, ktorým sa stanovuje rovnovážna RV nad skúmanou vzorkou, predstavili Rödel a Leistner [11]. Prístroj využíva vlastnosť prírodného, resp. plastického vlákna, ktoré na zmenu RV reaguje zmenou svojej dĺžky. Pretože hodnota RV závisí od teploty, musí sa meranie vykonávať pri konštantnej teplote 20 alebo 25 °C. Pre iné teploty sa používajú korekčné faktory, ktoré sa odčítajú z priložených tabuliek. Prístrojom je možné merať a_v -hodnoty od $a_v = 0,70$ po 1,00. Na jeho kalibráciu sa používa nasýtený roztok KNO_3 , ktorý má hodnotu $a_v = 0,926$. Podľa Trollera a Christiana [22] tento prístroj je v porovnaní s inými menej citlivý (0,03 a_v). Odporúča sa

používať tam, kde ide len o predbežné alebo približné meranie a_v -hodnoty. Inou výhodou tohto zariadenia je jeho nízka cena.

Dvojteplotná rovnovážna metóda

Túto metódu stanovenia a_v -hodnoty je nutné spomenúť, lebo ňou sa v minulosti stanovili a_v -hodnoty väčšiny štandardných roztokov solí využívaných prakticky pri všetkých spôsoboch merania a_v -hodnoty [14,23]. Tenzia vodných pár sa u tejto metódy stanovuje spôsobom, ktorý je založený na fázovej rovnováhe vodnej pary medzi skúmaným roztokom (vzorkou) a čistou vodou pri určitej nižšej teplote. Zariadenie pozostáva z dvoch tenkostenných medených nádob (zvonov), ktoré sú navzájom horizontálne prepojené. Vzorka je umiestnená vo zvone, ktorý je ponorený do vodného kúpeľa a s teplotou 25 °C. Druhý zvon s čistou vodou je ponorený do kúpeľa s nižšou teplotou. Obe teploty vodných kúpeľov sú konštantne udržiavané. Po dosiahnutí rovnováhy medzi atmosférou nad čistou vodou pri nižšej teplote a atmosférou nad vzorkou pri 25 °C sa medeným termočlánkom stanoví rozdiel teplôt oboch kúpeľov. Ďalej, ako kontrola sa stanoví obsah vody v meranom roztoku. Tlaky vodnej pary nad čistou vodou pri 25 °C a pri 25 °C - T sa odčítajú z tabuliek a a_v -hodnota roztoku (vzorky) sa vypočíta ako pomer tlaku pary nad vodou pri nižšej teplote k tlaku pary nad vodou pri vyššej teplote (25 °C).

Táto metóda sa pre svoju časovú a inštrumentálnu náročnosť v súčasnosti používa zriedkavo. a_v -hodnoty štandardných roztokov stanovené touto metódou sa považujú za veľmi presné [14].

Rovnovážne adsorpčné metódy

Interpoláčna metóda Landrocka a Proctora [12], resp. izopiesticá metóda [13], využívajú porovnanie a_v -hodnoty skúmanej poživatiny so známymi hodnotami a_v štandardných roztokov, resp. so známou, pred meraním nastavenou a_v -hodnotou hygroskopického materiálu (mikrokryštalickej celulózy alebo kazeínatov). Skúmané vzorky poživatín v atmosfére s určitou vlhkosťou vlhkosť priberajú, alebo ju odovzdávajú. V prvom prípade je a_v -hodnota vzorky menšia a v druhom prípade je väčšia ako známa komparačná.

Pre stanovenie a_v -hodnoty vzorky metódou Landrocka a Proctora sa pripraví sada vzduchotesne uzatvárateľných fliaš (8 až 10) s roztokmi solí, ktorých a_v -hodnoty sú známe. Ako referenčné látky sa používajú nasýtené a nenásýtené roztoky solí alebo roztoky H_2SO_4 [24,25,26]. Návažky skúmanej vzorky sa umiestnia nad referenčné roztoky a a_v -hodnota vzorky sa stanoví zo zistených zmien ich hmotností pred a po dosiahnutí rovnováhy, čo pri 25 °C

trvá asi 24 až 28 h. Vyhodnotenie nameraných hodnôt sa môže vykonať grafickou interpoláciou alebo lineárnou regresnou analýzou [27].

V prípade izopiestickej metódy sa a_v -hodnota stanoví z obsahu vlhkosti referenčného materiálu, ktorú tento materiál získa po dosiahnutí rovnováhy s atmosférou vytvorenou skúmanou vzorkou v uzavretom priestore. a_v -hodnota prislúchajúca zistenej vlhkosti referenčného materiálu sa odčíta z jeho sorpčnej izotermy. Presnosť tejto metódy je limitovaná smernicou izotermy použitého referenčného materiálu. Podľa Labuzu a kol. [20], najlepšie výsledky je možné touto metódou dosiahnuť v oblasti a_v -hodnôt medzi $a_v = 0,81$ až $0,96$.

Interpoláčna metóda Landrocka a Proctora oproti izopiestickej metóde má výhodu nesporne v tom, že merania a_v -hodnoty zahrňuje naraz 8 až 10 komparácií neznámej a_v -hodnoty so známymi a_v -hodnotami odstupňovanými obyčajne po $0,01$. Navyše, meranie a_v -hodnoty touto metódou je o 24 h kratšie oproti stanoveniu a_v -hodnoty izopiesticou metódou. Karan-Djurdič a Leistner [24] dosiahli pri meraní aktivity vody metódou podľa Landrocka a Proctora relatívnu chybu merania $0,174\%$.

Stanovenie a_v -hodnoty na základe merania teploty tuhnutia

Stanovenie a_v -hodnoty na základe merania teploty tuhnutia tekutých vzoriek vyplýva zo skutočnosti, že tak ako rozpustné látky zvyšujú teplotu varu roztoku oproti teplote varu čistej vody, tak tieto látky znižujú aj jeho teplotu tuhnutia. Podľa Clausius-Clapeyronovej rovnice [28], zníženie teploty tuhnutia je úmerné koncentrácii rozpustenej látky, t.j. zvýšeniu osmotického tlaku, resp. zníženiu a_v -hodnôt. Príslušné vzťahy rozpracované Chenom [29,30,31] úzko súvisia aj z Raoultovým zákonom. Pre praktické účely je najjednoduchšia rovnica [29]:

$$2,303 \log a_v = -0,0097 \cdot t_t$$

Teplotu tuhnutia je možné merať jednoduchými kryoskopickými zariadeniami s Beckmanovým teplomerom, deleným po $0,01\text{ }^\circ\text{C}$ [14]. V súčasnosti je možné na tomto základe stanoviť a_v -hodnoty aj u tuhých požívatin. Prístroj, predstavený Rödelom, Scheuerom a Wagnerom [15], platinovým senzorom automaticky meria teplotu počas zmrazovania vzorky a zo závislosti zaznamenaných teplôt od času sa mikroprocesorom vypočíta jej a_v -hodnota, ktorá sa ďalej cez polynomicú rovnicu pretransformuje na a_v -hodnotu vzorky pri $25\text{ }^\circ\text{C}$. Pri porovnaní tohto prístroja s inými prístrojmi firiem Novasina a Rotronic, uvedení autori zistili veľmi dobré výsledky. Relatívna chyba merania a_v -hodnoty (tzv. variačný koeficient v_k v %) bola u tohto prístroja nižšia ($v_k = 0,03$ a $0,01\%$), ako u porovnávacích prístrojov.

Metóda založená na meraní rosného bodu

Relatívnu vlhkosť vzduchu, vytvorenú vyšetrovanou vzorkou v uzavretom priestore, je možné stanoviť aj pomocou teploty, pri ktorej dochádza k nasýteniu vodných pár, resp. k ich kondenzácii, t.j. k vzniku rosného bodu. Kondenzácia vodnej pary v atmosfére vytvorenej skúmanou vzorkou sa dosiahne jej postupným ochladzovaním. Zloženie atmosféry sa pritom nemení. Ochladzovanie priestoru nad vzorkou, ktorý je veľmi malý, sa vykonáva termoelektricky, na základe Peltierovho efektu. Rosný bod sa deteguje tak, že malé zlaté zrkadielko, ktoré pod určitým uhlom odráža svetelný lúč, sa postupne ochladzuje. Keď sa na ňom následkom ochladenia zrazí vodná para (nastal rosný bod), zrkadielko sa zahmlí a naň dopadajúci svetelný lúč odráža menej intenzívne, čo detekčná fotobunka zaznamená. Čez príslušné reléové zariadenie prístroj udáva momentálnu teplotu zrkadielka a tým aj teplotu rosného bodu. Na základe teploty vzduchu v komôrke na začiatku merania a nameranej teploty rosného bodu sa nájdu v tabulkách príslušné tenzie nasýtených pár. Ich podiel udáva hodnotu a_v .

$$a_v = \frac{p}{p_s}$$

p - tlak vodnej pary pri rosnom bode,

p_s - tlak nasýtenej vodnej pary po uzavretí meracej hlavice [16].

Princíp merania rosného bodu využíva elektronický prístroj CX-1 fy Decagon Devices (USA), ktorý bol preskúšaný Richardom a Labuzom [17] a Roaom a Tapiou de Dazovou [18]. Nimi získané výsledky potvrdili vysokú presnosť merania a_v -hodnoty. Chyby ich meraní u referenčných roztokov neprekročili 0,003 jednotky a_v . Iné prednosti tohto prístroja sú: veľmi krátky čas potrebný na meranie (menej ako 5 min), potreba malého množstva vzorky a veľmi jednoduchá obsluha.

Meranie elektrickej vodivosti imobilizovaných hygroskopických solí

Meranie elektrickej vodivosti imobilizovaných hygroskopických solí (obyčajne LiCl), ktoré sú v rovnováhe so vzorkou v uzavretom priestore, využívajú elektronické prístroje firiem Novasina, Rotronic a Beckman. Prístroje tohto typu, ak sú vybavené termostatom, sú presné a spoľahlivé. Kitic a kol. [19] vo svojej práci, pri meraní a_v -hodnôt referenčných roztokov a niektorých požívatín prístrojom fy Novasina so zabudovaným termostatom, zistili chybu merania menšiu ako 0,001 jednotky. Z uvedených literárnych zdrojov,

ako aj z praktických skúseností je možné záverom konštatovať, že meranie aktivity vody vyžaduje citlivý prístup a maximálne zhodnotenie nepriaznivých vonkajších vplyvov na presnosť stanovenia tejto veličiny. Vyplýva to predovšetkým z jej definície, ako aj z princípu ktorý sa využíva v rámci použitého meracieho zariadenia alebo prístroja.

Literatúra

1. BOURNE, M. C.: Effects of Water Activity on Textural Properties of Food. In: *Water Activity: Theory and Applications to Food*. Marcel Dekker, Inc. 1987, s. 75.
2. von ELBE, J. H.: Influence of Water Activity on Pigment Stability in Food Products. In: *Water Activity: Theory and Applications to Food*. Marcel Dekker, Inc. 1987, s. 55.
3. LEUNG, H. K.: Influence of Water Activity on Chemical Reactivity. In: *Water Activity: Theory and Applications to Food*. Marcel Dekker, Inc. 1987, s. 27.
4. ACKER, L. - LÜCK, E.: Über den Einfluss der Feuchtigkeit auf den Ablauf enzymatischer Reaktionen in wasseranen Lebensmitteln. *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 108, 1958, s. 45.
5. TROLLER, J. A.: Adaptation and Growth of Microorganisms in Environments with Reduced Water Activity. In: *Water Activity: Theory and Applications to Food*. Marcel Dekker, Inc. 1987, s. 101.
6. LENOVICH, L. M.: Survival and Death of Microorganisms as Influenced by Water Activity. In: *Water Activity: Theory and Applications to Food*. Marcel Dekker, Inc. 1987, s. 119.
7. BEUCHAT, L. R.: Influence of water Activity on Sporulation, Germination, Outgrowth, and Toxin Production. In: *Water Activity: Theory and Applications to Food*. Marcel Dekker, Inc. 1987, s. 137.
8. CORRY, J. E. L.: Relationships of Water Activity to Fungal Growth. In: *Food and Beverage Mycology*. Avi Publishing Company Inc. 1979, s. 45.
9. GÖRNER, F. - KOLÁROVÁ-FERKOVÁ, Z. - ŠIMKOVICOVÁ, H. - VALOVIČOVÁ, M.: Voda v poživatínach a aktivita vody Hyd. Priem., 25, 1983, s. 24-41.
10. TAYLOR, A. A.: Determination of moisture equilibrium in dehydrated foods. *Food Technol.*, 15, 1961, s. 536-540.
11. RÖDEL, W. - LEISTNER, L.: Messung der Wasseraktivität (A_w -Wert) von Fleisch und Fleischwaren mit Taupunkt-Hygrometer. *Fleischwirtschaft*, 52, 1972, s. 1461-1462.
12. LANDROCK, A. H. - PROCTOR, B. E.: Measuring humidity equilibria. *Mod. Pckg*, 24, 1951, s. 123-186.
13. VOS, P. T. - LABUZA, T. P.: Technique for measurement of water activity in the high a_w range. *J. Agric. Food Chem.*, 22, 1974, s. 326-337.
14. TROLLER, J. A.: Methods to measure water activity. *J. Food Protec.*, 46, 1983, s. 129-134.
15. RÖDEL, W. - SCHEUER, R. - WAGNER, H.: A new method of determining water activity in meat products. *Fleischwirtschaft*, 70, 1990, s. 905-907.
16. RÖDEL, W. - LEISTNER, L.: Messung der Wasseraktivität mittels eines Metallbarometers. *Fleischwirtschaft*, 51, 1972, s. 1800-1803.
17. RICHARD, J. - LABUZA, T. P.: Rapid determination of the water activity of some reference solutions, culture media, and cheese using a new instrument based on the dew-point method. *Sci. Aliment.*, 10, 1990, s. 57-64.
18. ROA, V. - TAPIA DE DAZA, M. S.: Evaluations of water activity measurements with a dew point humidity meter. *Lebensm.-Wiss. Technol.*, 24, 1991, s. 208-213.
19. KITIC, D. - FAVETTO, G. J. - CHIRIFE, J. - RESNIK, S. L.: Measurement of water activity in the intermediate moisture range with the Novasina thermoconstanter humidity meter. *Lebensm.-Wiss. Technol.*, 19, 1986, s. 0.

20. LABUZA, T. P. - ACOTT, K. - TATINI, S. R. - LEE, R. Y. - FLIMK, J. - McCALL, W.: Water activity determination: A collaborative study of different methods. *J. Food Sci.*, **41**, 1976, s. 910-917.
21. BENADO, A. L. - RIZVI, S. S. H.: Water activity calculation by direct measurement of vapor pressure. *J. Food Sci.*, **52**, 1987, s. 429-432.
22. TROLLER, J. A. - CHRISTIAN, J. H. B.: Food-borne Pathogens. In: *Water Activity and Food*. New York, Academic Press 1978, s. 132.
23. GREENSPAN, L.: Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *J. Res. nat. Bur. Stand. A Phys. Chem.*, **81A**, 1977, s. 89-96.
24. KARAN-DJURDIĆ, S. - LEISTNER, L.: Messung der Wasseraktivität von Fleisch und Fleischwaren mit dem SINA-Gerät. *Fleischwirtschaft*, **50**, 1970, č. 8, s. 1104-1106.
25. RESNIK, S. L. - CHIRIFE, C. - FONTAN, C. F.: Schwefelsäurelösungen als Feuchtenormale für die Wasseraktivität bei verschiedenen Temperaturen. *ZFL Int. Z. Lebensm.-Technol. Verfahr.-Techn.*, **6**, 1985, s. 430-433.
26. RESNIK, S. L. - CHIRIFE, C.: Proposed theoretical water activity values at various temperatures for selected solutions to be used as reference sources in the range of microbial growth. *J. Food Protec.*, **51**, 1988, s. 419-423.
27. BEM, Z. - LEISTNER, L.: Bestimmung der Wasseraktivität von Fleisch und Fleischwaren mit der Methode von Landrock und Proctor. *Fleischwirtschaft*, **50**, 1970, s. 1412-1414.
28. KELLÖ, V. - TKÁČ, A.: *Fyzikálna chémia*. 3. vyd. Bratislava, Alfa 1969. 802 s.
29. CHEN, C. S.: Relationship between water activity and freezing point depression of food system. *J. Food Sci.*, **52**, 1987, s. 433-435.
30. CHEN, C. S.: Sorption isotherm and freezing point depression equations of glycerol solutions. *Trans. ASAE*, **30**, 1987, s. 279-282.
31. CHEN, C. S.: Water activity change in aqueous solutions at subfreezing temperatures. *Lebensm.-Wiss. Technol.*, **21**, 1988, s. 256-258.

Do redakcie došlo 23.1.1996.

Methods of water activity determination

LUBOMÍR VALÍK - FRIDRICH GÖRNER

SUMMARY. This contribution presents a base view of methods and principles used at a_w determination. From the point of view of precision, the advantages and disadvantages of the methods and equipments are discussed.