第6卷 第1期 无锡轻工业学院学报 JOURNAL OF THE WUXI INSTITUTE OF LIGHT INDUSTRY Vol. 6 1987 No. 1

谈粮食、食品中的水分活性

王 荣 民

（食品科学与工程系）

一、水分活性的基本概念及仪器设计

从化学热力学可知，如果一个体系中各相之间达到热力平衡，则该平衡体系内，不同相中的同一组分的化学位应相等。

即

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} \qquad (1)$$

如果组分 i 在第(1)相中的化学位大于第(2)相中该组分的化学位，$\mu_i^{(1)} > \mu_i^{(2)}$。则该组分 i 将自发地从第(1)相转变到第(2)相。当温度 T 为常数时，对于任何一个组分化学位的微小变化可用下式表示：

$$d\mu_i = RTd\ln f_i \qquad (2)$$

式中 f_i 为组分的逸度，表示组分 i 的“逃逸能力”。对于理想的气体，逸度就是气体的压力或分压，对于真实气体和凝聚物，逸度将是温度，压力和组成的函数。

将(2)式积分可得

$$\mu_i = RT\ln f_i + C \qquad (3)$$

由于积分常数 C 不能测量，化学位的绝对值无法知道。因此，研究时应选择一个标准或确定一个参照状态，与被测体系作比较，求出化学位的相对值。在标准状态有如下关系

$$\mu_i^0 = RT\ln f_i^0 + C \qquad (4)$$

在同一温度下，对于相同组分 i 在任何状态下的化学位与标准状态的化学位之差应为

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT\ln\frac{f_i}{f_i^0} \qquad (5)$$

组分 i 逸度的比例 f_i/f_i^0 称作为活性(度)，更确切地说应该为相对活性(度)。Lawis[1]将组分 i 的活度定义为：

$$A_i = \frac{f_i}{f_i^0} \qquad (6)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln A_i \qquad (7)$$

本文1986年10月20日收到

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(7)式中A_i为一定状态时组分 i 的活度。它随着f_i^0的数值而改变，亦即与标准状态 的选择有关。

若　　$A_i = 1$

$$\mu_i = \mu_i^0$$

在标准状态下活度值应为 1 。在食品体系中测定食品的水分活度A_w时，将纯水A_w 定义为 1，即以纯水作为测定食品A_W 的参照标准。

Gal等[2]认为，当周围温度和压力的变化不大于0.2%时，在同一体系中可以用平衡相对湿度(p/p^0)代替逸度之比f/f^0。因此，通常将食品水分活度表述为

$$A_w = \frac{p}{p^0} \qquad (8)$$

p:　食品体系上部平衡水蒸气压

p^0:　在与 p 完全相同温度，压力的平衡条件下纯水的蒸气压

通过理论上的初步分析，可以看出，在给定食品水分活度的定义时，有三个重要的推论是我们研究测定食品水分活度的重要前提，也是设计水分活度仪所必须遵循的主要原则。

1)食品水分活度是测定食品体系中处于平衡状态时的水分活性

2)食品水分活度是指一定的温度和一定总压力之下的水分活性

3)食品水分活度测定时，必须以纯水的$A_w = 1$为参照标准

根据上述原理，无锡轻工业学院与中国船舶工业总公司所属国营江宁机械厂联合研制的SJN5021水分活度测定仪的最简方框图如下：

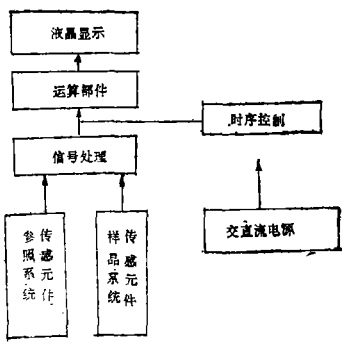


图 1　SJN5021水分活度仪方框图

二、A_W值与平衡相对湿度(E.R.H)及物料百分含水量之间关系

对于理想溶液，当水蒸气压与该溶液达到平衡时，即该溶液平衡时的蒸气压为 98.23% 的$E.R.H$，而它的$A_w = 0.9823$。

故　　$E.R.H = A_w \times 100$

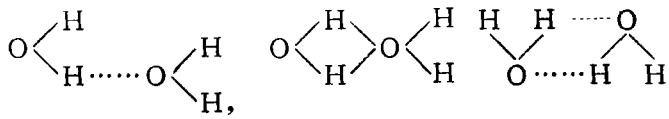
对于纯水

$A_w = 1$,　则$E.R.H = 100\%$

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

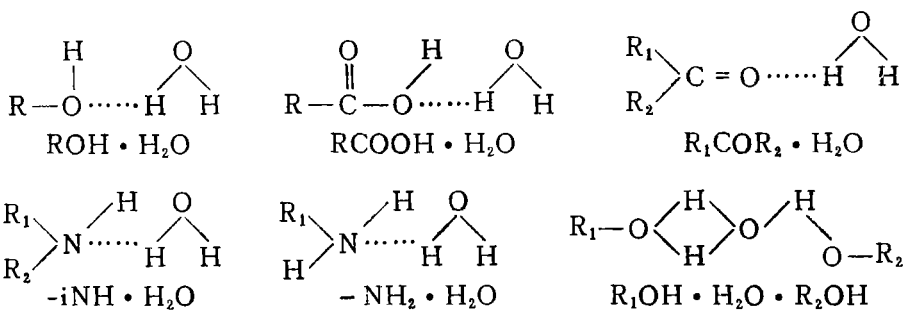
但是，从概念上说，食品体系的平衡相对湿度$E.R.H$，主要是反映食品体系在大气中的平衡，而不是食品体系本身所含水的不同状态间的平衡。

水分活度A_w是一个新的参数。由于食品体系比较复杂，不是所有的水都游离成溶剂，水可以与难溶化合物结合成特殊基团，食品中某些成分也可以与水结合成难溶化合物。例如水与食品成分中某些基团，诸如$-ON$，$>C=0$，$-NH_2$，$>NH$等的结合，以及水分子本身之间的结合等，其形式有：



以上仅是二个H_2O分子之间的结合，还可形成多分子H_2O的聚合。

水与醇、酸、酯、胺等能够形成氢键。



水与食品固体之间的物理作用包括：库仑力，氢键，伦敦力、空间效应(立体效应)、溶剂效应、多聚体淌度的改变及毛细管凝聚[3]。

由于水与某些基团结合，水被束缚而共同构成食品的组织结构，不易被普通方法所分离故称为结合水(Beund Water)，或可以认为食品中溶质分子或离子与作为溶剂的水分间轻松结合，称之为水合(Hydration)。蛋白质和醣类具有较多极性基团，因此结合水的能力较大。例如100克组织中含水75克，蛋白质20克，其中结合水约10克，其余60克为非结合水。这些非结合水，机械地保存于细胞之间，它们仅受极弱的束缚力，由于毛细现象和吸着作用存在于食品间隙。因此，可以用简单的方法或热力作用与其它有机质相分离。故称为自由水(Free Water)或游离水，这部分水与普通水的性质完全一样。

食品中的结合水，特别是那些较强极性基团所形成的所谓单分子层结合水，一般不会随周围的温湿度变化而增减。因为结合水的蒸气压比一般水低得多，在100℃时它不沸腾。它的冰点也比一般低得多，甚至在$-50°\sim-70$℃时也不结冰，它不具有溶剂的作用，比一般水稳定得多。在生物及其制品中霉菌和微生物生长、发育与温度，水分、氧气、pH、营养素等有密切关系。微生物生活、繁殖所必需的营养素全都溶解于水，而它通过细胞壁被吸收到微生物体内。这种作用只有自由水才能承担，自由水的多少与微生物引起的腐败，毒菌产生的毒素有直接关系。因此测定A_w值即测定自由水的变化，对于粮食及食品保藏有密切的关系。

对于含水量高的食品(约1克水/1克干物质)。A_w近似为1，即近似于理想稀溶液时的A_w，但对于含水量低的食品，极少量水分含量变化将会引起A_w值的极大变动。如图2所示[4]①A_w

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

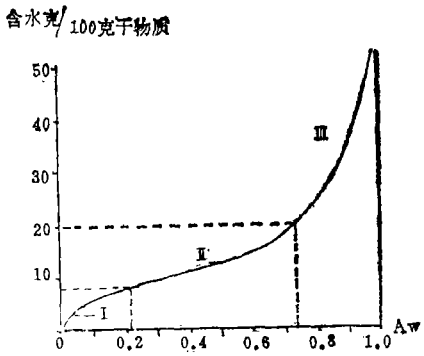


图 2　食品体系理想蒸气吸附等温线

在 0～0.25 之间一为 I 型束缚水，相当于 0～0.07 克水/克干物质，这一段反映物料对水的单分子吸②附。A_w在0.25～0.80左右为Ⅱ型束缚水，物料含水量在 0.07～0.20 克左右/克干物质，这一段多半是由于氢键结合，相当多层分子吸附。③ A_w在 0.80～0.99为Ⅲ型束缚水。完全自由水为Ⅳ型水。

从上图可见，用A_w值指示食品品质变化来反映食品自由水的变化是既科学又灵敏，尤其是在Ⅱ型束缚水区段，相当量食品含水量在20%之内水分活度，其灵敏程度比百分含水量高得多，水分含量改变 1 %(0.01)、水分活度A_w可能改度 0.04～0.08。所以A_w值在半干制品及谷物方面的研究更有指导意义。

不同物料的曲线形状见图 3 所示[5]。蔗糖粉水分含量的微小变化会引起A_w的极大变化。水分含量变化时，不同物料所引起的 A_w 值是不同的，也就是说，百分含水量相当的物料自由水的含量可能不同，因此，用百分含水量控制微生物生长应注意不同物料是具有不同的安全水分。如表 1 所示[6]。食品组成不同，防霉含水量差异甚大。若以A_w值表示，则它们的 A_w 值均以不超过0.70 值为限。

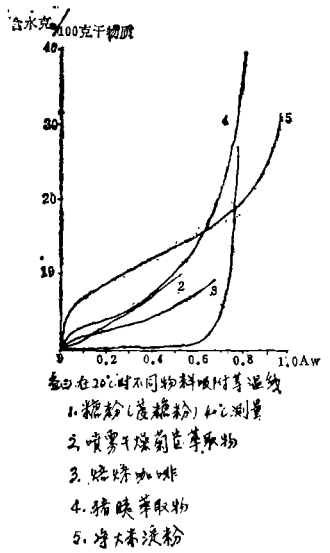


表 1　不同食品的防霉含水量(相对湿度70%，温度20℃)

食品种类	水分(%)	食品种类	水分(%)	食品种类	水分(%)
全脂乳粉	8	米	13～15	脱水蔬菜	14～20
全蛋粉	10～11	去油肉干	15	淀　粉	18
小麦粉	13～15	豆　类	15	脱水水果	18～25

三、水分活度对粮食、食品工业的指导作用

1. 粮食、食品保藏方面的指导作用

如前所述，食品中自由水的多少，即A_w大小与微生物的生长、繁殖，产毒有密切关系。表 2 列出了微生物生长，繁殖所必需的最低A_w值范围。[1,7,8]

因此可以用控制A_w值来确定该食品卫生指标。美国食品和药物管理局、联合国粮食组织和世界卫生组织(FAO/WHO)药物、食品委员会(C.A.C)、美国国家航空和航天管理局(U.S NASA)，以及日本食品卫生法规，明确提出水分活度是食品稳定性和耐藏性的重要实用指标之一。例如，美国政府规定某些低酸(pH4.6)罐头食品的A_w宜固定在0.85，榛树果核和花生A_w在0.70，腌制、发酵和酸化食品A_w也为0.70[7]。日本规定，鱼肉灌肠、鱼肉火腿，以及特殊包装的鱼糕等，为了防止肉毒杆菌中毒，要求制品密封保藏于pH低于0.6，A_w低于0.94，日本还规定干燥食肉制品A_w<0.86[9]。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表2 微生物生长、繁殖最低A_w值范围

微生物类别	最低A_w值
大多数的球菌、杆菌和某些霉菌	0.95～0.91
大多数酵母	0.91～0.87
大多数霉菌、金黄色葡萄球菌	0.87～0.80
耐干霉菌	0.75～0.65
耐高渗透压酵母	0.65～0.61
好稠性酵母	0.62～0.60
所有微生物	<0.60

在粮食贮藏方面，谷物中存在的产毒霉菌是最令人注意的。谷类一般易产生耐干霉菌的产毒问题，如赤曲霉毒素A_w0.76，青霉酸毒素A_w0.80～0.85。花生的黄曲霉毒素A_w0.78等[1]因此，可能通过测定A_w值，提出对粮食、食品贮藏的“安全”、“极限”、“报警”、“败坏变质”的标准。

粮食、食品在贮藏期间，品质变坏的重要原因之一是脂肪氧化而引起酸败。从粮食和食品吸附水的原理可知，吸附的水分太高容易引起脂肪水解性酸败。若吸附的水分太低，失去单分子层对于脂肪的屏蔽保护，也容易引起脂肪氧化型酸败。因此，适当地控制A_w值可以起到类似于“抗氧剂”的作用。

粮食及食品中的营养素很多能与水结合或溶解于水中，因此，恰当地控制A_w值，可以保持营养素，过高过低都可能造成营养素的流失。例如B族维生素，维生素C等流失现象与A_w值有很大的关系。此外微生物的生长也可能破坏营养素。

粮食及食品在贮藏过程中的非酶褐变和酶褐变也与A_w值有关。如米拉德反应：多元酚氧化，脂肪及抗坏血酸氧化等都是非酶褐变的重要原因，而它们的反应都与A_w值有关。

此外，对于研究不同的贮藏条件、包装材料对于食品及粮食的货架寿命也有指导作用。

2、粮食、食品加工及工艺上的指导作用

对于制米工业，米的水分过高，籽粒硬度低，易碾碎，A_w过高容易生长霉菌，水分过低米脆，也容易碾碎并容易被昆虫侵袭，而且水分过低营养及风味的损失也多。因此在加工时以去除自由水为度，控制A_w在0.65～0.70左右。

控制A_w方法对粮食及食品在线分析上有指导意义，例如生产面条、饼干、新鲜面包所控制的A_w可及时得以报告，以免消耗过多能源或生产不合要求的产品。一般面条控制A_w为0.50～0.60，饼干0.30，面包为0.90～0.95，玉米糖浆为0.60～0.70。

在食品加工过程中水分是良好的传热介质，A_w的大小对于食品加工过程中的传热性能研究也具有指导作用。

由于微生物生长与A_w值有关，因此，在冷冻食品中，如果没有表面水层对物料基层的保护，可能导致“冰烧伤”。然而不同食品形成“膜”的含水量是不同的，因此需要从理论和实践上进行探索。A_w值的变化是研究膜的重要手段。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

总之，水分活度在粮食、食品工业中的应用十分广泛，还有待进一步深入研究。水分活度不仅在粮食、食品工业上具有指导意义，而且对于化学工业、药物工业、造纸工业、印染工业，农业，医学，气象等，许多与水有关的领域都具有十分重要的指导作用。它与产品质量，包装，贮藏条件，贮藏技术措施等诸方面的研究有着十分密切的关系，已广泛地被科学界，工程技术界，教育界所重视。

本文蒙周世英，杨方琪等老师帮助。由向瑞春教授审阅。在此一并表示深切的谢意。

参　考　文　献

[1] Louis B. Rockland et al, Water Activity: Influences on Food Quality p17 1981年

[2] Louis B. Rockland et al, Water Activity: Influenes on Food Quality p18

[3] Louis B. Rockland et al, Water Activity: Influences on Food Quality p13～

[4] Louis B. Rockland et al, Water Activity: Influences on Food Quality p11

[5] Louis B. Rockland et al, Water Activity: Influences on Food Quality p10

[6] 无锡轻工业学院编著，《食品微生物》，p217

[7] Trellev J. et al, Water Activity and Food, 1978

[8] 天津，无锡轻工业学院，《食品生物化学》，轻工业出版社 1981

[9] 中岛总一郎，“水分活性和水分活性计”，New Food Industry Vol. 24, №12, 1982年

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net