УДК 664:663:63.0

В.А. Ермолаев, А.Б. Шушпанников

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ АКТИВНОСТИ ВОДЫ СУХИХ МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Данная работа посвящена изучению показателя активности воды в сухих молочных продуктах. Описано понятие активности воды. Рассмотрены особенности и методики определения активности воды в пищевых продуктах. Представлена схема экспериментальной установки. Приведены результаты исследований по определению активности воды в сухих сырах и твороге.

Активность воды, сухие молочные продукты, равновесная, гигроскопическая влажность.

Введение

Целью данной работы является разработка экспериментальной установки для определения активности воды пищевых продуктов, а также исследование показателя активности воды сухих сыров и творога.

Активность воды – один из основных параметров консервирования. Активность воды является интегральным показателем, характеризующим влагосодержание продукта, структуру, его химический состав, возможность развития микроорганизмов, а также термодинамические параметры, используемые для определения энергии связи влаги с материалом. Показатель «осмотическое давление» для этой цели не вполне пригоден, хотя эти параметры взаимосвязаны. Активность воды отражает внутреннее состояние продукта, осмотическое давление характеризует взаимодействие продукта с внешней средой [1].

Понятие «активность воды» a_w ввел в конце пятидесятых годов В.И. Скотт [2]. Активность воды

a_W выражают как отношение давления водяного пара в пограничном слое над продуктом P_W к давлению водяного пара над чистой водой P_O при одной и той же температуре:

$$a_W = P_W / P_O = POB/100, \quad (1)$$

где РОВ – относительная влажность в состоянии равновесия, при которой продукт не впитывает влагу и не теряет ее в атмосферу, %.

Отношение $a_W = P_W / P_O$ входит в основную термодинамическую формулу определения энергии связи влаги с материалом (уравнение Ребиндера):

$$E = RT \cdot \ln \cdot (P_O / P_W) = -RT \cdot \ln a_W, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, кДж/кг; T – температура, К.

Материалы и методы

Активность воды в сухих сырах и твороге определяли тензометрическим методом и на экспериментальной установке. Экспериментальная установка для определения активности воды сухих молочных продуктов на основе определения равновесной относительной влажности воздуха φ_p. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

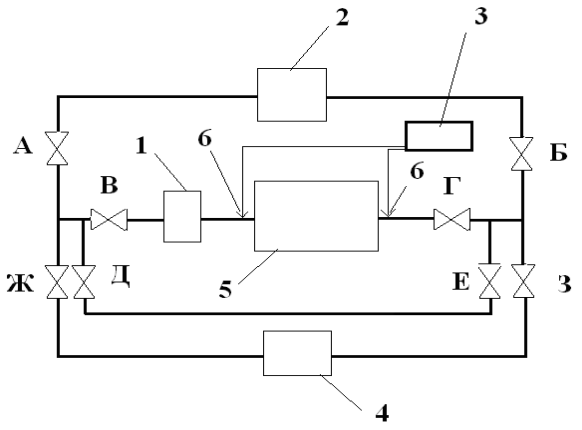

Рис. 1. Схема экспериментальной установки для определения активности воды: 1 – вентилятор; 2 – осушающее устройство; 3 – универсальный восьмиканальный измеритель-регулятор ОВЕН ТРМ 138; 4 – увлажняющее устройство; 5 – герметичная камера с продуктом; 6 – датчики влажности; А–З – вентили

Образец продукта массой 15–30 г помещается в герметичную камеру 5, через которую продувается воздух при постоянной температуре и влажности по всей длине камеры с периодическим реверсированием. Относительная влажность воздуха в системе контролируется на входе и выходе датчиками влажности 6. При обнаружении разности показаний во влажности воздуха на входе и выходе, подаваемого в камеру, увлажняют водяным паром с помощью увлажняющего устройства 4. Увлажнение происходит до тех пор, пока разность относительной влажности воздуха на входе и выходе не будет находиться в пределах погрешности измерения определяемой величины, т.е. установления равновесной относительной влажности воздуха φ_p. После чего значение активности воды определяется по формуле (1).

При тензометрическом методе сухой сыр и творог определенной влажности помещают в бюксы. Бюксы ставят в эксикаторы. В каждый эксикатор предварительно наливают серную кислоту заданной концентрации, которой соответствует определенная относительная влажность воздуха.

Для получения изотерм сорбции исследования проводили в 10 эксикаторах с концентрациями серной кислоты, соответствующей относительной влажности воздуха от 10 до 100 %. Сыр и творог в бюксах взвешивали в первые 12 часов хранения через каждый час, затем массу фиксировали через сутки, пока вес навески не станет постоянным. Это свидетельствует о достижении состояния равновесия, которому соответствует определенная равновесная влажность сыров и творога. По достижении равновесной влажности сырами и творогом находили активность воды по формуле (1).

Результаты и их обсуждение

Значение активности воды находится в диапазоне от 0,00 (абсолютная сухость) до 1,00 (чистая вода). Являясь функцией равновесной относительной влажности (парциального давления) продукта, его химического состава и структуры, активность воды в продукте создает условия, доступные или недоступные для жизнедеятельности микроорганизмов, химических и ферментативных реакций.

Активность воды связана с общим содержанием влаги в продукте. Продукты с высокой влажностью обычно содержат больше свободной воды, необходимой для развития микроорганизмов, имеют высокую активность воды. При высушивании влажного продукта количество свободной воды снижается и условия для развития микроорганизмов ухудшаются. При снижении активности воды наступает такое состояние, когда микрофлора не может развиваться. Активность воды в большей степени, чем общее содержание воды в продукте, определяет нижний предел доступности ее для микроорганизмов. Для большинства бактерий такой нижний предел активности воды a_W составляет менее 0,9; для плесеней 0,75.

Величина активности воды определяет кинетику процессов порчи продукта. Согласно исследованиям T.P. Labuza, S.R. Tannenbaum, M. Keral, ни один из видов микроорганизмов не может размножаться при активности воды ниже 0,6. Неферментативное потемнение, гидролитические процессы отмечаются при активности воды в продукте 0,4–0,5 [1].

Изменение влажности продукта напрямую вызывает изменение активности воды. Сухие молочные продукты обладают весьма значительной гигроскопичностью, обусловленной главным

образом наличием в них молочного сахара в ангидридной форме, тяготеющей к переходу в гидратную форму, поэтому герметичность упаковки, соблюдение регламентируемых температуры и влажности воздуха в процессе хранения имеют для сухих молочных продуктов особое значение. Однако при промышленном хранении и сбыте продукта обеспечить это не всегда удается.

Как по количеству влаги, так и по активности воды (табл. 1) выделяют: продукты с высокой влажностью (a_W = 1,0–0,9); продукты с промежуточной влажностью (a_W = 0,9–0,6); продукты с низкой влажностью (a_W = 0,6–0,0).

Таблица 1

Активность воды (a_W) в пищевых продуктах

Продукт	Влажность, %	a_w
Фрукты	90–95	0,97
Яйца	70–80	0,97
Мясо	60–70	0,97
Сыр	40	0,96
Джем	30–35	0,82–0,94
Хлеб	40–50	0,95
Кекс	20–28	0,83
Мука	16–19	0,80
Мед	10–15	0,75
Карамель	7–8	0,65
Печенье	6–9	0,60
Шоколад	5–7	0,40
Сахар	0–0,15	0,10

По характеру взаимодействия влаги высушиваемого продукта с окружающей средой – воздухом различают влагу гигроскопическую, равновесную и свободную [3].

Свободной считается влага материала, которая испаряется так же интенсивно, как испаряется вода со свободной поверхности. Количественно свободная влага составляет разность между начальным влагосодержанием материала W_H и количеством гигроскопической влаги в нем $W_Г$.

Гигроскопической влажностью продукта называется такая его влажность, при которой упругость паров воды на поверхности материала P_H становится меньше упругости паров над поверхностью свободно испаряющейся воды P_B, то есть при которой испарение влаги из материала протекает медленнее, чем испарение в таких же условиях воды, налитой в открытый сосуд. Таким образом, гигроскопическая влажность соответствует максимальной влажности, которую может иметь высушенный материал, помещенный в среду (воздух), полностью насыщенную влагой ($\varphi = 100$ %).

Соотношение между свободной и гигроскопической влагой в сырье зависит в основном от его коллоидно-химических свойств. Чем больше в сырье свободной влаги, тем быстрее происходит процесс обезвоживания.

В момент наступления равновесной влажности прекращается передвижение влаги из продукта в воздух и обратно. Такое равновесие неустойчиво, оно нарушается с изменением температуры и относительной влажности окружающего воздуха, а затем устанавливается на новом уровне.

Гигротермическое равновесное состояние продукта, то есть состояние равновесия его с окружающим влажным воздухом, может носить различный характер [4]:

- парциальное давление водяного пара у поверхности продукта P_H больше парциального давления пара в воздухе $P_П$; в этом случае происходит процесс испарения (десорбции);
- парциальное давление водяного пара у поверхности продукта меньше парциального давления пара в воздухе; в этом случае продукт увлажняется за счет поглощения пара из воздуха (сорбция).

Через определенный промежуток времени парциальные давления P_H и $P_П$ выравниваются по своему абсолютному значению и наступает состояние динамического равновесия [3, 4].

Таким образом, можно выделить две области состояния материала: область влажного состояния (влажная зона), когда давление паров жидкости в материале не зависит от его влажности и равно давлению насыщения свободной жидкости при температуре материала; область гигроскопического состояния (зона связанной воды), когда давление пара жидкости над поверхностью материала заметно отличается от давления насыщения и зависит от его влажности и температуры.

Границей между ними служит максимальная гигроскопическая влажность. Это деление на зоны условно, так как для реального процесса часто при среднем значении влажности, превышающем максимальную гигроскопическую, влажность на поверхности материала может быть близка к равновесной. Схема классификации материала применительно к процессам сушки приведена на рис. 2.

Рис. 2. Схема классификации состояния материала применительно к процессам сушки

Из рис. 2 видно, что сушка представляет собой процесс удаления из материала влаги, содержащейся в нем сверх равновесной влажности.

Сушка многих пищевых продуктов происходит в области гигроскопического состояния, при этом трудно разграничить периоды, соответствующие различным видам связи влаги с молекулами вещества. Поэтому для расчета процесса пользуются кривыми десорбции, полученными экспериментально при различных температурах. По этим кривым можно устанавливать связь между влажностью материала и относительной влажностью воздуха, вычислить соответствующий расход тепла десорбции и определить равновесную влажность материала при данных условиях процесса.

Кривые, показывающие связь между содержанием влаги (массы воды, влагосодержания) в пищевом продукте с активностью воды (равновесной влажностью) в нем при постоянной температуре, называются изотермами сорбции. Информация, которую они дают, полезна для характеристики процессов концентрирования и дегидратации.

В состоянии равновесия относительная влажность воздуха равна отношению парциального давления водяного пара у поверхности продукта к давлению пара жидкости. Путем изменения относительной влажности воздуха при постоянной температуре определяется зависимость между равновесной влажностью воздуха W_P и значением φ. Изотермы сорбции и десорбции совпадают лишь при крайних значениях относительной влажности воздуха $\varphi = 0$ и $\varphi = 1$.

А.В. Лыковым установлено, что максимальное гигроскопическое влагосодержание отдельных материалов, как правило, значительно меньше влагосодержания, которое они способны приобрести при поглощении воды (в случае непосредственного соприкосновения). Таким образом, равновесная влажность в определенных точках изотермы обусловливается взаимодействием влаги с составными компонентами продукта и зависит от водосвязывающей способности последних [4, 5].

По количеству влаги пищевые продукты целесообразно разделить на три основные группы: продукты с высоким содержанием влаги (более 40 % воды), со средней, или промежуточной, влажностью (от 10 до 40 % воды) и с низкой влажностью (менее 10 % воды).

В продуктах с высокой влажностью большая часть воды не связана с компонентами пищевых продуктов. При значительных изменениях влажности таких продуктов наблюдаются весьма небольшие изменения активности воды от 0,6 до 0,9. Наиболее существенные изменения активности воды от 0 до 0,6 происходят в продуктах с низкой влажностью, у которых почти вся вода находится в связанном состоянии [2].

При активности воды продукта ниже 0,6 на пищевых продуктах микроорганизмы не развиваются. При активности воды в пределах от 0,6 до 0,9 возможен рост некоторых плесеней и дрожжей. При активности воды ниже 0,9 большинство микроорганизмов утрачивают свою жизнедеятельность.

Практика показывает, что при разработке оптимальных условий хранения абсолютная влажность пищевых продуктов не является решающим фактором. Такие продукты, как сахар-песок влажностью 0,12 %, чай влажностью 8 %, сыр, содержащий 40 % влаги, можно хранить при одинаковой относительной влажности воздуха 70 %.

Основной проблемой изучения показателя активности воды является трудность точного и быстрого ее определения, в связи с чем авторами разработана методика экспресс-анализа активности воды. За основу взят тот факт, что a_w носит термодинамический характер, базирующийся на определении равновесного давления водяного пара над поверхностью продукта при определенной температуре. В случае протекания сорбционного процесса по мере поглощения влаги продуктом активность воды повышается, возрастает парциальное давление водяного пара в пограничном слое над продуктом и наступает момент, когда оно выравнивается с давлением водяного пара в окружающем воздухе. В данном случае создается сорбционное равновесие, при котором скорости сорбции и десорбции уравновешиваются.

В качестве объектов исследований выбраны Швейцарский, Советский, Рижский, Адыгейский, Российский, Горный сыр, Брынза, обезжиренный творог. В табл. 2 приведена активность воды в сухих сырах и твороге, определенная тензометрическим методом и на экспериментальной установке.

Таблица 2

Активность воды (a_W) в сухих сырах и твороге

Вид сыра	Влажность, %	a_w	
		определенная тензометрическим методом	определенная на экспериментальной установке
Швейцарский	4,10	0,40±0,025	0,41
Брынза	4,50	0,35±0,025	0,33
Советский	4,40	0,38±0,025	0,37
Рижский	6,49	0,50±0,025	0,50
Адыгейский	6,84	0,42±0,025	0,41
Российский	5,72	0,52±0,025	0,54
Горный	7,91	0,73±0,025	0,72
Обезжиренный творог	7,82	0,50±0,025	0,52

Тензометрический метод был выбран в качестве арбитражного (эталонного). Значения активности воды сыров и творога, определенные на экспериментальной установке, сравнивали с тензометрическим методом. Разработанная установка позволяет определять равновесную влажность воздуха, от которой с помощью формулы (1) легко перейти к активности воды. Влажность

воздуха определяли с помощью прибора ИТ 5-ТР, погрешность измерения которого составляет ±2,5 %. При расчете активности воды по формуле (1) равновесную относительную влажность относим к 100, то есть 2,5/100 = 0,025.

Сравнительный анализ активности воды сухих сыров и творога, определенных тензометрическим методом и на экспериментальной установке, дает расхождение не более 0,02. Данное расхождение меньше погрешности прибора, что подтверждает сходимость результатов активности воды, определенных на экспериментальной установке и тензометрическим методом.

Основным недостатком тензометрического метода является его продолжительность, так как равновесная влажность сухих сыров и творога достигается за 15–17 суток. Использование экспериментальной установки позволяет определять активность воды пищевых продуктов в течение 15–20 минут.

Таким образом, разработана экспериментальная установка для определения активности воды пищевых продуктов. Данная установка позволяет в течение короткого промежутка времени с минимальной погрешностью определить активность воды. Определены показатели активности воды сухих сыров и творога.

Список литературы

1. Буйлова, Л.А. Динамика активности воды / Л.А. Буйлова, Е.А. Дубова // Переработка молока. – 2009. – № 7. – С. 29.

2. Горобцова, Н.Е. К исследованию диффузии влаги во влажных материалах / Н.Е. Горобцова // Инженерно-физический журнал. – 1970. – Т. XIX. – № 1. – С. 27–33.

3. Камовников, Б.П. Вакуум-сублимационная сушка пищевых продуктов / Б.П. Камовников, Л.С. Малков, В.А. Воскобойников. – М.: Агропромиздат, 1985. – 288 с.

4. Раманаускас, Р.И. Равновесная влажность молочных продуктов / Р.И. Раманаускас. – М.: ЦНИИИТЭИ, 1969. – 32 с.

5. Рогов, И.А. Значение показателя «активность воды» в оценке сельскохозяйственного сырья: обзорная информация / И.А. Рогов, У.Ч. Чоманов, А.М. Бражников и др. – М.: АгроНИИТЭИММП, 1987. – 44 с.

ГОУ ВПО «Кемеровский технологический институт
пищевой промышленности»,
650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47.
Тел./факс: (3842) 73-40-40
e-mail: office@kemtipp.ru

SUMMARY

V.A. Ermolaev, A.B. Shushpannikov

Investigation of water activity index of dry dairy products

The present work is devoted to studying the water activity index in dry dairy products. The concept of water activity is described. The peculiarities and techniques of water activity determination in foodstuffs have been considered. The lay out of experimental plant is presented. The results of researches on water activity in dry cheeses and cottage cheese are given.

Water activity, dry dairy products, equilibrium, hygroscopic humidity.

Kemerovo Institute of Food Science and Technology
47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia
Phone/Fax: (3842) 73-40-40
e-mail: office@kemtipp.ru