



Foto: Angel Singersky, Unsplash.

Vandaktivitet i frosne fødevarer under faseomdannelse

Vandaktivitet i frosne fødevarer udtrykkes relativt til vandaktiviteten af underafkølet vand ved samme temperatur og ikke relativt til vandaktiviteten af is, som ellers er vands stabile form. Det leder til et tilsyneladende paradoks for vandaktiviteten under udkrystallisation af is. Begrebet vandaktivitet bliver brugt upræcist i fødevarekemi, men Gibbs faselov hjælper med til at afklare begreberne.

Af Leif Skibsted,
Institut for Fødevarevidenskab,
Københavns Universitet

Vand er den vigtigste enkeltkomponent i de fleste fødevarer, og vands egenskaber

er afgørende for forarbejdning og konservering af fødevarer. I vandige opløsninger afviger den målte vandaktivitet fra, hvad der forventes for ideale opløsninger på grund af binding af vand til opløste molekyler. Vandaktivitet giver

derfor en bedre beskrivelse af vands indflydelse på kemiske ligevægte og omdannelser af betydning for fødevarens holdbarhed ved forskellige temperaturer end vands koncentration [1]. Vandaktivitet måles normalt som forholdet mellem ►

vands damptryk over fødevarer og damptrykket af vand i standardtilstanden, se figur 1.

Valg af standardtilstand

For konstant tryk er det kemiske potentiale af vandmolekyler, μ_w , defineret som

$$\mu_w(T) = \mu_w^\circ(T) + RT \ln a_w \quad (1)$$

hvor $\mu_w^\circ(T)$ er det kemiske potentiale af vand i standardtilstanden. Valg af standardtilstand er vigtig for anvendelse af begrebet vandaktivitet, a_w . For temperaturer over vands frysepunkt er standardtilstanden rent flydende vand som den stabile form af vand ved de enkelte temperaturer [2]. For frosne fødevarer vælges derimod underafkølet flydende vand traditionelt som standardtilstand og ikke is, som ellers er den stabile form [3].

Valg af underafkølet vand som standardtilstand betyder, at a_w bestemt ved damptryksmåling af frosne fødevarer, p_{if} , og af underafkølet vand, p_{uw}° :

$$a_w = p_{if} / p_{uw}^\circ = p_{is} / p_{uw}^\circ \quad (2)$$

falder med faldende temperatur, da is er i ligevægt med vand i frosne fødevarer, og p_{if} derfor har samme værdi som p_{is} ved samme temperatur [1]. Den faldende værdi af a_w ved lavere temperaturer bekræfter forestillingen om, at frysnings mindsker reaktiviteten af vand og dermed øger holdbarheden af næringsstoffer i frosne fødevarer, se tabel 1. Vandaktivitet afhænger kun af temperaturen og ikke af sammensætningen af den frosne fødevarer, når der er udkrystalliseret is i fødevarer.

Valg af is som standardtilstand, som umiddelbart kan forekomme mere logisk, ville derimod medføre, at a_w af frosne fødevarer ville være 1,00 for alle temperaturer under frysepunktet. Vandaktivitet ville dermed ikke beskrive de faldende temperaturers positive effekt på frosne fødevarers holdbarhed.

Vandaktivitet af frosne fødevarer

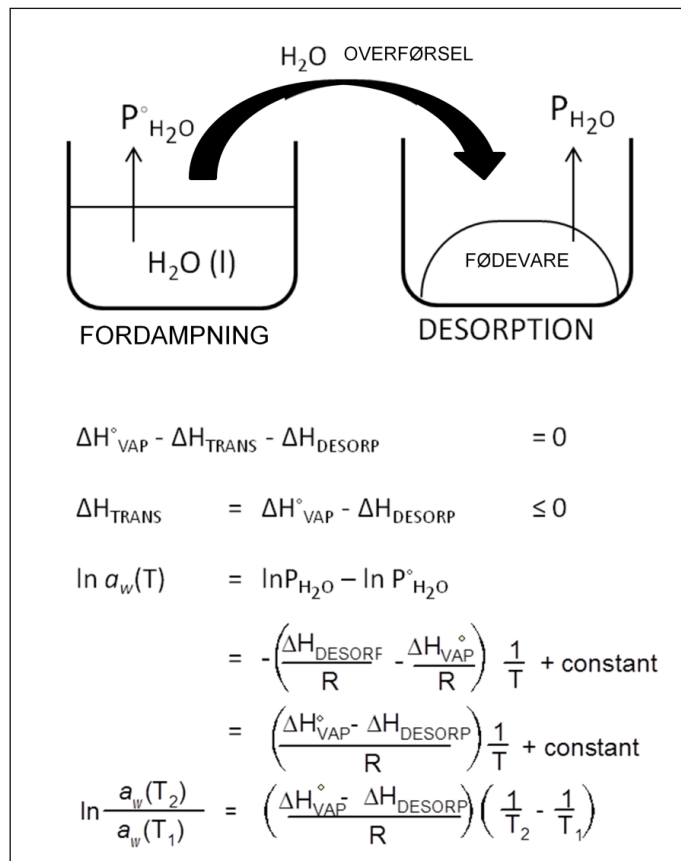
Som det fremgår af tabel 1, falder vandaktiviteten væsentligt med faldende temperatur, når standardtilstanden er underafkølet vand. Valg af flydende vand som standardtilstand for temperaturer under vands frysepunkt er ikke i overensstemmelse med normal termodynamisk praksis, men dikteret af ønsket om at gøre begrebet vandaktivitet mere praktisk anvendeligt. Det sker dog ved at sammenligne standardtilstande ved forskellige temperaturer for systemer ikke i ligevægt.

Valg af underafkølet vand som standardtilstand for vandaktivitet bør altid præciseres som vandaktivitet af underafkølet vand på vands iskurve for at undgå tvetydighed. Vandaktivitet har samme numeriske værdi som ligevægtskonstanten mellem is og vand



Smeltning af is er en typisk endoterm faseomdannelselse i frosne fødevarer i modsætning til glasovergange også typiske for frosne fødevarer, se tabel 2.

Ved dybfrysning falder vandaktiviteten i fødevarer til omkring 0,85, hvilket er nogenlunde det samme som vandaktiviteten i mættet vandig natriumchlorid ved stuetemperatur, som anvendes til tøndesaltning af sild. Denne sammenligning tydeliggør problemet med valg af en stabil og en ikke-stabil form af vand som standardtilstand for fødevarer under forskellige temperaturbetingelser.



Figur 1. Vandaktivitet i ikke-frosne fødevarer øges med stigende temperatur, da enthalpi for desorption af vand er større end enthalpi for fordampning af vand [6]. ΔH_{TRANS} er enthalpi for befugtning med vand, ΔH_{DESORP} er tørringsenthalpi og ΔH_{VAP} er vands fordampningsenthalpi.

Vandaktivitet af ikke-frosne fødevarer

For betingelser over vands frysepunkt med valg af flydende vand som standardtilstand er vandaktivitetens afhængighed af temperaturen uproblematisk. Kolligative egenskaber af simple vandige opløsninger kan forklares alene som en fortynding af opløsningsmidlet. Opløste stoffer fortynder opløsningsmidlet. Opløste stoffer skaber ikke spændinger i opløsningsmidlet, som det ellers har været foreslået for at forklare kolligative egenskaber som osmotisk tryk [4]. I ethvert system i ligevægt med eller uden faseomdannelser eller opløste stoffer, bevares derfor alle lokale ligevægte på grund af det kemiske potentiales konstante værdi for solventet gennem opløsningen [4].

Temperatur/°C	p_{is}/p_{uw}°
0	1,00
-5	0,95
-10	0,91
-15	0,86
-20	0,82
-25	0,78
-30	0,75

^a p_{is}/p_{uw}° er identisk med ligevægtskonstanten for $H_2O(is) \rightarrow H_2O(flydende)$.

Tabel 1. Forhold mellem vanddamptryk over is, p_{is} , og underafkølet vand, p_{uw}° , ifølge reference (2) ^a.

Omdannelse	Type	Termodynamisk karakterisering
Fordampning	Første orden	$\Delta H > 0, \Delta S > 0, C_p = \infty$ for T_{Fordamp}
Smeltning	Første orden	$\Delta H > 0, \Delta S > 0, C_p = \infty$ for T_{Smelte}
Krystallisation	Første orden	$\Delta H < 0, \Delta S < 0$
Glasovergang	Anden orden	$\Delta H = 0, \Delta S = 0, \Delta C_p > 0$

Tabel 2. Faseomdannelser i fødevarer.

Det fremgår af figur 1, at vandaktivitet kan omregnes fra a_w ved en temperatur til en anden temperatur, når enthalpi for desorption af vand er kendt. Tilsvarende beregninger kan foretages for vandabsorption. Ændringerne i enthalpi for udtørring eller befugtning afhænger af fødevarens vandindhold og mindre af temperaturen. Da ΔH_{DESORP} for alle fødevarer er større end ΔH_{VAP} for vand, vil a_w øges med stigende temperatur.

Gibbs faselov

For underafkølede flydende fødevarer under indfrysning eller tørring leder de forskellige valg af standardtilstand til et paradoks. Ved alle temperaturer under 0°C vil udkrystallisation af is resultere i et fald i vandaktiviteten til en væsentlig lavere værdi. Et sådant fald i vandaktivitet vil kunne accelerere hastigheden af kemiske reaktioner som for eksempel ikke-enzymatisk bruning [5].

Det tilsyneladende paradoksale fald i vandaktivitet ved dannelse af is i underafkølet vand, i underafkølede vandige opløsninger eller i underafkølede fødevarer er en konsekvens af Gibbs faselov gældende for konstant tryk:

$$F = C - P + 1 \quad (4)$$

Antallet af frihedsgrader, F , falder fra $F=1$ for underafkølet vand som et én-komponentsystem med $C=1$ med én fase, $P=1$, til $F=0$, når antal faser øges til $P=2$ ved udkrystallisation af is. Tab af en frihedsgrad giver sig til kende ved tilpasning af vandaktiviteten til en værdi under 1,00 som et invariant punkt ved den aktuelle temperatur på vands iskurve [6]. Denne værdi afhænger af ligevægtstemperaturen og bliver mindre ved faldende temperatur.

Vandaktivitet af fødevarer under indfrysning har vist sig at kunne beregnes ud fra de enkelte produkters frysepunktssænkning. Vandaktiviteten kan dog kun beregnes ved fødevarens frysepunkt og ikke ved lavere eller højere temperatur end ved det sænkede frysepunkt [7]. Natriumchlorid er et vigtigt konserveringsmiddel. En 20 procent vandig opløsning af natriumchlorid har frysepunktet -16,5°C, hvilket svarer til en vandaktivitet på $a_w=0,84$ i god overensstemmelse med forholdet mellem p_w og p_w^0 , som det fremgår af tabel 1. Ved lavere temperaturer falder a_w . Ved højere temperaturer stiger a_w .

Konklusion

Med valg af underafkølet vand som standardtilstand ved temperaturer under vands frysepunkt giver vandaktivitet en fornemmelse af temperaturrens effekt på fødevarens holdbarhed under frysning. Det sker dog ved at anvende og sammenligne standardtilstande ved forskellige temperaturer for systemer ikke i termisk ligevægt. Det er i modsætning til valg af standardtilstand for ikkefrosne fødevarer, hvor standardtilstanden ved forskellige temperaturer anvendes og sammenlignes for systemer i termisk ligevægt. Ved opvarmning af alle former for dybfrosne fødevarer stiger vandaktiviteten op til $a_w=1,0$ ved 0°C, hvor diskontinuiteten for vandaktiviteten til ikkefrosne fødevarer afhænger af produkttypen.

E-mail:

Leif Skibsted: ls@food.ku.dk

Litteratur

- Miyawaki, O. (2018). Water and Freezing in Food. Food Science and Technology Research, 24, 1-21.
- Sippola, H. & Taskinen, P. (2018). Activity of Supercooled Water on the Ice Curve and other Thermodynamic Properties of Liquid Water up to the Boiling Point at Standard Pressure. Journal of Chemical Engineering Data 63, 2986-2998.
- Schnewberger, R., Voilley, A., Weiser H. (1978). Activity of Water in Frozen Systems. International Journal of Refrigeration 1, 201-206.
- Andrews, F.C. (1976). Colligative properties of Simple Solutions. Science 194, 567-571.
- Labuza, T.P. (1980). The Effect of Water Activity on Reaction Kinetics of Food Deterioration. Food Technology 34, 36.
- Hedegaard, R.V. & Skibsted, L.H. (2024). Shelf-life of Food Powders. Handbook of Food Powders: Chemistry and Technology, Second Edition, Elsevier Ltd. 335-354.
- Chen, C.S. (1987). Relationship between Water Activity and Freezing Point Depression of Food Systems. Journal of Food Science 52, 433-435.

ET CENTRALT VAKUUMSYSTEM. UTALLIGE FORDELE.

Afhængig af applikationen kan energibesparelser på op til 70 % opnås med et centralt vakuumsystem. Dette er ikke den eneste fordel. Med en VakuuAudit kan vi identificere mange andre fordele, du kan opnå baseret på din proces.

Lad vores eksperter rådgive dig!

Busch Vakuumenteknik A/S
87 88 07 77
info@busch.dk
www.buschvacuum.com

