

Ενεργότητα Ύδατος

Στον πλανήτη μας, το νερό είναι η μόνη ουσία η οποία συναντάται αφθόνως και στις τρεις καταστάσεις, στερεή, υγρή και αέριο. Πρέπει να σημειωθεί ότι είναι το πιο συνηθισμένο υγρό και, επίσης, ότι είναι βασικό για τη ζωή. Στη ζωή, το νερό εμπλέκεται ως σταθεροποιητής της θερμοκρασίας του σώματος, ως φορέας των θρεπτικών και αποβλήτων (αχρήστων) ουσιών, ως αντιδρόν και ως μέσο αντιδράσεως, ως σταθεροποιητής της διαμορφώσεως των βιοπολυμερών, ως πιθανός διευκολυντής της δυναμικής συμπεριφοράς των μακρομορίων, συμπεριλαμβανομένων των καταλυτικών (ενζυμικών) ιδιοτήτων, καθώς και με άλλους τρόπους οι οποίοι δεν είναι γνωστοί ακόμη (Fessenden, 1985).

Το νερό είναι, επίσης, το κύριο συστατικό των τροφίμων, καθένα από τα οποία έχει τη δική του περιεκτικότητα νερού. Γενικά, το κρέας (ζώα, πουλιά, ψάρια) περιέχει 50-81% νερό, τα φρούτα 80-95% και τα λαχανικά 74-95%. Το νερό, στην κατάλληλη ποσότητα, θέση και προσανατολισμό, είναι καθοριστικό για τις διεργασίες της ζωής και επίσης, επηρεάζει εντόνως τη δομή, εμφάνιση και γεύση των τροφίμων και την ευαισθησία τους στην αλλοίωση. Η απομάκρυνση του νερού, με οποιονδήποτε τρόπο, μεταβάλλει τις ιδιότητες των ναπών τροφίμων και περιορίζει την αλλοίωσή των. Η συντήρηση των τροφίμων με αφυδάτωση είναι ίσως η αρχαιότερη μέθοδος, η οποία χρησιμοποιείται και σήμερα. Σχετικά πρόσφατα έχει αναγνωρισθεί ότι, όχι μόνον η απόλυτη ποσότητα του νερού, αλλά ένας συνδυασμός της καταστάσεως και της ποσότητας του διαθεσίμου νερού ελέγχει τη φύση και την έκταση της αλλοιώσεως. Υπάρχουν, και συνεχώς δημιουργούνται νέες αποδείξεις, οι οποίες αποδεικνύουν την επίδραση των ιδιοτήτων του νερού επί των μηχανισμών μετακινήσεως του κατά την ξήρανση, καθώς επίσης και επί την φυσικής, χημικής και μικροβιακής σταθερότητας των αποθηκευμένων τροφίμων.

Πολλά τρόφιμα σε μη ελεγχόμενες συνθήκες μεταβάλλουν την περιεκτικότητα υγρασίας με απορρόφηση ή εκρόφηση νερού. Το ποσό και ο ρυθμός εναλλαγής υγρασίας εξαρτάται όχι μόνο από τη συγκέντρωση των υπαρχόντων υδρατμών στην ατμόσφαιρα, στην οποία

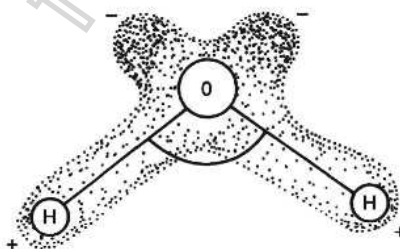
εκτίθεται το προϊόν, αλλά επίσης και από τη φύση και τη συγκέντρωση των υπαρχόντων υδατοδιαλυτών ουσιών. Πράγματι τούτο είναι μια συνάρτηση της ενεργότητας ύδατος (**water activity**).

Για πολλά τρόφιμα υπάρχει μια αρίστη τιμή ενεργότητας ύδατος στην οποία επιτυγχάνεται μεγιστοποίηση της σταθερότητας και ελαχιστοποίηση της χειροτερεύσεως. Με την καλύτερη κατανόηση των παραγόντων, οι οποίοι προσδιορίζουν την ενεργότητα ύδατος, επιτυγχάνεται καλύτερος σχεδιασμός παλαιών και, επίσης, επιτρέπεται η ανάπτυξη νέων τροφίμων. Επομένως, πριν αναπτυχθούν οι μέθοδοι συντηρήσεως των τροφίμων με απομάκρυνση ή μείωση της περιεκτικότητας του νερού, είναι απαραίτητο να γνωρίσουμε την ενεργότητα ύδατος και την επίδρασή της επί των τροφίμων.

1.1. Νερό: Φυσικοχημικές Ιδιότητες – Μορφές

Είναι γνωστό ότι το μόριο του νερού αποτελείται από δύο άτομα υδρογόνου και ένα οξυγόνου (H_2O). Για να σχηματισθεί ένα μόριο νερού, δύο άτομα υδρογόνου πλησιάζουν τα δύο sp^3 δεσμικά τροχιακά του οξυγόνου και σχηματίζουν δύο μοιολογικούς σίγμα (σ) δεσμούς (40% μερικός ιοντικός χαρακτήρας), καθένας από τους οποίους έχει ενέργεια διασπάσεως $4,614 \times 10^2$ kJ/mole (Σχήμα 1.1). Η γωνία των δεσμών σε απομονωμένο μόριο νερού (ατμός) είναι $104,5^\circ$, και η τιμή αυτή είναι κοντά στην ιδανική γωνία του τετραέδρου $109^\circ 28'$. Η διαπυρηνική απόσταση H-O είναι $0,96 \text{ \AA}$ και οι σκαινές van der Waals για το οξυγόνο και υδρογόνο είναι $1,40$ και $1,2 \text{ \AA}$, αντιστοίχως.

Σχήμα 1.1.: Το μόριο του νερού



Πολύ βασικό είναι να γνωρίσουμε τις φυσικές ιδιότητες του νερού, οι οποίες είναι χρήσιμες για τις διάφορες επεξεργασίες των τροφίμων και τις μεταβολές του νερού στα τρόφιμα. Στον Πίνακα 1.1 φαίνονται οι φυσικές σταθερές του νερού και του πάγου (Franks 1972-1979, Weast and Astle 1981). Σημαντική είναι η διαφορά στη θερμική αγωγιμότητα και θερμική διαχυτικότητα μεταξύ νερού και πάγου, οι οποίες πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν κατά την

κατάψυξη των τροφίμων και, επίσης, εξηγούν γιατί η κατάψυξη προχωρά ταχύτερα από την απόψυξη (τήξη), όταν χρησιμοποιείται η ίδια διαφορά θερμοκρασίας.

Πίνακας 1.1.: Φυσικές σταθερές του νερού και του πάγου

Μοριακό βάρος	18,01534			
Ιδιότητες μεταβάσεως φάσεως				
Σημείο τήξεως στα 101,3 kPa (1 atm)	0,000 °C			
Σημείο ζέσεως στα 101,3 kPa (1 atm)	100,000 °C			
Κρίσιμη θερμοκρασία	374,150 °C			
Κρίσιμη πίεση	22,14 MPa (218,6 atm)			
Τριπλό σημείο	0,0099 °C και 610,4 Pa (4,579 mm Hg)			
Θερμότητα τήξεως στους 0 °C	6,012 kJ/mole			
Θερμότητα εξατμίσεως στους 100 °C	40,63 kJ/mole			
Θερμότητα εξαχνώσεως στους 0 °C	50,91 kJ/mole			
Άλλες ιδιότητες στους	20 °C	0 °C	0 °C πάγος)	-20 °C
Πυκνότητα (kg/m ³)	998,203	999,841	916,8	919,3
Ιξώδες (Pa · s)	$1,002 \times 10^{-3}$	$1,787 \times 10^{-3}$	–	–
Επιφανειακή τάση (έναντι αέρα) (N/m)	$72,75 \times 10^{-4}$	$75,6 \times 10^{-3}$	–	–
Τάση ατμών (Pa)	$2,337 \times 10^3$	$6,104 \times 10^2$	$6,104 \times 10^2$	$1,034 \times 10^2$
Θερμοχωρητικότητα (J/kg °C)	4,1819	4,2177	2,1009	1,9544
Θερμική αγωγιμότητα (W/m °C)	$5,983 \times 10^2$	$5,664 \times 10^2$	$22,40 \times 10^2$	$24,33 \times 10^2$
Θερμική διαχυτικότητα m ² /s)	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$\sim 1,1 \times 10^{-4}$	$\sim 1,1 \times 10^{-4}$
Διηλεκτρική σταθερά				
στατική ^a	80,36	80,00	91 ^b	98 ^b
στα 3×10^9 Hz	76,7	80,5	–	3,2
	(25 °C)	(1,5 °C)		(-12 °C)

^a Περιορισμένη τιμή σε χαμηλές συχνότητες.

^b Παράλληλα στον άξονα c του πάγου, τιμές μεγαλύτερες κατά 15% σε κατεύθυνση ορθογώνια προς τον c-άξονα.

Χρήσιμο είναι να διευκρινισθούν μερικοί όροι, οι οποίοι περιγράφουν την κατάσταση ή τη μορφή του νερού στα τρόφιμα. Οι όροι αυτοί είναι δέσμευση νερού, υδάτωση, δεσμευμένο νερό, ελεύθερο νερό και ικανότητα συγκρατήσεως νερού.

Οι όροι **δέσμευση ή ένωση νερού (water binding) και (έν- ή εφ-)υδάτωση (hydration)** αναφέρονται στην τάση του νερού να ενώνεται ή συνδυάζεται, με διαφόρους βαθμούς συγκρατήσεως, με υδρόφιλες ουσίες. Η έκταση και ο βαθμός συγκρατήσεως εξαρτώνται από ένα αριθ-

μό παραγόντων συμπεριλαμβανομένων της φύσεως των μη υδατικών συστατικών, της συνθέσεως των αλάτων, του pH και της θερμοκρασίας.

Ο όρος **δεσμευμένο νερό (bound water)** δεν μπορεί να θεωρηθεί τόσο απλά. Το δεσμευμένο νερό δεν είναι μια ομογενής, εύκολα ταυτοποιήσιμη "οντότητα" και λόγω αυτού, η περιγραφική ορολογία είναι δύσκολη και δεν υπάρχει ένας γενικά αποδεκτός ορισμός (Fennema, 1985). Ο όρος αυτός είναι αμφισβητήσιμος, συχνά χρησιμοποιείται εσφαλμένα και, γενικώς, είναι φτωχά κατανοητός και αρκετοί προτείνουν την κατάργησή του.

Αν όλο το νερό θεωρηθεί είτε ως "ελεύθερο" (free) ή "δεσμευμένο" (bound), κανείς μπορεί εύλογα να υποστηρίξει ότι όλο το νερό των ιστών είναι δεσμευμένο και δεν υπάρχει ελεύθερα ροή από τον ιστό, όταν εφαρμόζεται μετρία πίεση, και όλο το νερό σε κάποιο βαθμό βρίσκεται υπό την επήρεια των βιολογικών δομών ή των διαλυμένων ουσιών και έτσι θα συμπεριφέρεται διαφορετικά από το καθαρό νερό. Περαιτέρω, η "δεσμευτικότητα" (boundness) μπορεί να εξετασθεί από πλευράς της δομής του νερού, της κινητικότητας των μορίων του νερού, των ενεργειών διασπάσεως των δεσμών ή της ενεργότητας ύδατος. Παρακάτω αναφέρονται μερικοί από τους ορισμούς, οι οποίοι έχουν δοθεί κατά καιρούς (Kuntz and Kauzmann 1974, Fennema 1985).

- Δεσμευμένο νερό είναι η περιεκτικότητα νερού σε υγρασία ενός δείγματος σε κάποια κατάλληλη θερμοκρασία και σχετική υγρασία (χαμηλή).
- Το δεσμευμένο νερό δεν συνεισφέρει σημαντικά στη διηλεκτρική σταθερά σε υψηλές συχνότητες και έτσι η περιστροφική του κίνηση περιορίζεται από την ουσία με την οποία είναι συνδυασμένο.
- Το δεσμευμένο νερό δεν καταψύχεται σε κάποια αυθαίρετη χαμηλή θερμοκρασία (συνήθως -40°C ή χαμηλότερη).
- Το δεσμευμένο νερό δεν είναι διαθέσιμο ως διαλύτης για επιπλέον διαλυτές ουσίες.
- Το δεσμευμένο νερό προκαλεί διεύρυνση της γραμμής σε πειράματα NMR πρωτονίου.
- Το δεσμευμένο νερό κινείται με το μακρομόριο σε πειράματα κατακαθίσεως, ιξώδους ή διαχύσεως.
- Το δεσμευμένο νερό υφίσταται σε γειτονία με τα διαλυμένα συστατικά και τις άλλες μη υδατικές ουσίες και έχει ιδιότητες οι οποίες διαφέρουν σημαντικά από εκείνες του κυρίου όγκου του νερού στο ίδιο σύστημα.

Όλοι οι ορισμοί αυτοί είναι έγκυροι, όμως, λίγοι έχουν την ίδια αξία κατά την ανάλυση ενός δοθέντος δείγματος. Σύμφωνα με τον Fennema (1985) είναι προτιμότερο να ενωθούν οι ορισμοί 3 και 7, και έτσι το δεσμευμένο νερό ορίζεται ως εκείνο το νερό το οποίο υφίσταται σε γειτονία με τα διαλυμένα συστατικά και τα άλλα μη υδατικά συστατικά, έχει μειωμένη μοριακή κινητικότητα και άλλες σημαντικά μεταβληθείσες ιδιότητες συγκρινόμενο με τον "κύριο όγκο του νερού" στο ίδιο σύστημα και δεν καταψύχεται στους -40°C . Ο ορισμός αυτός έχει δύο επιθυμητά χαρακτηριστικά. Πρώτον δημιουργεί μία εννοιολογική εικόνα του δεσμευμένου νερού, και δεύτερον, προσφέρει μια ρεαλιστική προσέγγιση στην ποσοτικοποίηση του δεσμευμένου νερού. Το μη κατεψυγμένο νερό στους -40°C μπορεί να μετρηθεί με NMR πρωτονίου ή θερμοδομετρικά.

Γενικώς, ως **ελεύθερο νερό (free water)** χαρακτηρίζεται το νερό το οποίο έχει τις ιδιότητες του νερού σε ένα διάλυμα (διαλύτης).

Ικανότητα συγκρατήσεως νερού (water-holding capacity) είναι ένας όρος, ο οποίος χρησιμοποιείται συχνά, για να περιγράψει την ικανότητα ενός πλέγματος μορίων, συνήθως μακρομορίων, να παγιδεύουν μεγάλα ποσά νερού κατά τρόπο τέτοιο ώστε να εμποδίζεται η εκροή νερού (υγρού). Παραδείγματα αποτελούν οι πηκτές πηκτικής και αμύλου, και οι ζωικοί και φυτικοί ιστοί. Στις περιπτώσεις αυτές μικρό ποσό οργανικού υλικού παγιδεύει μεγάλα ποσά νερού. Μείωση της WHC έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια νερού, ένα φαινόμενο γνωστό ως "**συναίρεση**" (syneresis).

1.2. Ενεργότητα Ύδατος

Η ανάπτυξη και ο μεταβολισμός των μικροοργανισμών απαιτεί την παρουσία νερού σε διαθέσιμη μορφή. Το πιο χρήσιμο μέτρο της διαθεσιμότητας του νερού είναι η **ενεργότητα ύδατος (water activity, a_w)**. Η ενεργότητα ύδατος σε ένα τρόφιμο μπορεί να μειωθεί με αύξηση της συγκεντρώσεως των διαλυμένων ουσιών της υδατικής φάσεως του τροφίμου είτε με απομάκρυνση του νερού ή με προσθήκη ουσιών. Μερικά μόρια νερού προσανατολίζονται προς τα μόρια της διαλυμένης ουσίας και άλλα απορροφούνται από τα αδιάλυτα συστατικά του τροφίμου και στις δύο περιπτώσεις το νερό καθίσταται λιγότερο διαθέσιμο για αντιδράσεις ή τους μικροοργανισμούς.

Ο Scott (1957) περιέγραψε την ενεργότητα ύδατος σαν μια "θεμελιώδη ή βασική ιδιότητα των υδατικών διαλυμάτων" και την όρισε σαν το λόγο της τάσεως των ατμών του διαλύματος προς την τάση των ατμών του καθαρού νερού, ήτοι:

$$a_w = \frac{p}{P_o} \quad 1.1$$

Ένας αυστηρότερος, θερμοδυναμικά ορθός, ορισμός δόθηκε από την Hardman (1976),

$$a_w = \frac{p^{equ}}{p_o} \quad 1.2$$

όπου p^{equ} είναι η μερική τάση ατμών του νερού σε ισορροπία με το διάλυμα και P_o η τάση ατμών του καθαρού νερού της ίδιας θερμοκρασίας.

Θεωρητικά η ενεργότητα ύδατος θα πρέπει να συσχετισθεί με το χημικό δυναμικό του νερού στο προϊόν. Το δυναμικό αυτό εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την πίεση και τη δυναμική ενέργεια του νερού και από τη συγκέντρωση των διαλυμένων ουσιών. Στην περίπτωση των τροφίμων και στην ισορροπία, το χημικό δυναμικό του νερού στο τρόφιμο θα πρέπει να είναι ίσο με το χημικό δυναμικό του υδρατμού υπεράνω αυτού. Το χημικό δυναμικό του νερού ορίζεται ως:

$$\mu_w = \left[\frac{\Delta G}{\Delta n_w} \right]_{T,p,n_i} \quad 1.3$$

όπου ΔG = μεταβολή της ελευθέρως ενέργειας του Gibbs, n = αριθμός των moles, T = θερμοκρασία, p = πίεση και $w, i = w$ αναφέρεται στο νερό, i αναφέρεται σε κάθε συστατικό.

Επομένως, θα είναι $\mu_{ατμός} = \mu_{τρόφιμο}$ και έτσι

$$\mu_{ατμός} + RT \ln f_w = \mu_{τρόφιμο} + RT \ln a_w \quad 1.4$$

όπου f_w είναι η τάση διαφυγής (fugacity) του ατμού υπεράνω του τροφίμου, a_w η ενεργότητα ύδατος του τροφίμου, R η σταθερά των αερίων και T η θερμοκρασία. Για το καθαρό υγρό,

$$\mu_{τρόφιμο} = \mu_{ατμός} \quad 1.5$$

όπου f° η τάση διαφυγής του καθαρού νερού στην τάση των ατμών του. Οπότε έχουμε,

$$a_w = \left(\frac{f_w}{f^\circ} \right)_T \quad 1.6$$

Έτσι, η ενεργότητα ύδατος στα τρόφιμα είναι ο λόγος της τάσεως διαφυγής στο τρόφιμο προς εκείνη του καθαρού νερού, στην ίδια θερμοκρασία. Όμως, έχοντας υπ' όψιν ότι η τάση διαφυγής δεν είναι τίποτε άλλο παρά πίεση διορθωμένη ως προς τις αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά, ήτοι:

$$f_w = \gamma_w P_w \quad 1.7$$

όπου γ_w ο συντελεστής τάσεως διαφυγής (fugacity coefficient).

Ο συντελεστής τάσεως διαφυγής παρουσιάζει μικρή απόκλιση από την ιδανικότητα και η τιμή του πλησιάζει τη μονάδα σε διαφορετικές πιέσεις και μερικές θερμοκρασίες (Hass, 1970), οπότε η εξ. 1.6 μεταπίπτει στην εξ. 1.1.

Η ενεργότητα ύδατος, ως μέτρο του υδατικού μοριακού περιβάλλοντος, το οποίο περικλείει τα αντιδρώντα είδη, έχει αναγνωρισθεί ως μία θεμελιώδης θερμοδυναμική ιδιότητα των τροφίμων και άλλων προϊόντων (Labuza 1968, Rockland and Nishi 1980).

Σύμφωνα με το νόμο του Raoult η ταπείνωση της τάσεως ατμών ενός διαλύματος είναι ίση με το γραμμομοριακό κλάσμα της διαλυμένης ουσίας. Ως εκ τούτου, ο λόγος της τάσεως ατμών του τροφίμου προς το καθαρό νερό, ήτοι η a_w , επίσης, εξαρτάται από τον αριθμό των moles της διαλυμένης ουσίας (n_1) και του διαλύτη (n_2), οπότε:

$$a_w = \frac{p}{P_o} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad 1.8$$

Ο βαθμός κατά τον οποίο οι διάφορες διαλυτές ουσίες μειώνουν την a_w είναι μια ενυπάρχουσα ιδιότητα της ουσίας, καθοριζόμενη από τη χημική σύνθεσή της, τη διάστασή της, τη διαλυτότητα, την έκταση της ενδομοριακής ενώσεως κ.λπ. (Troller, 1989). Αυτά χαρακτηρί-

ζονται για κάθε διαλύτη από το γραμμομοριακό ωσμωτικό συντελεστή, ϕ , (molal osmotic coefficient), ο οποίος συσχετίζεται με την a_w ως εξής:

$$\ln a_w = -\nu m M \phi \quad 1.9$$

όπου ν ο αριθμός των δημιουργουμένων ιόντων ανά μόριο, m η γραμμομοριακή κατά βάρος συγκέντρωση και M η γραμμομοριακή μάζα του νερού σε kg/mole (55,51 kg/mole).

Ο Scott (1957) δημοσίευσε γραμμομοριακές συγκεντρώσεις κατά βάρος για διάφορες ουσίες σε μία περιοχή τιμών a_w και τις σύγκρινε με τις ιδανικές τιμές. Στους Πίνακες 1.2 και 1.3 φαίνονται στοιχεία επί των a_w , m , %w/w, βαθμών αλατομέτρου, ° Brix και ° Baume για το NaCl, σακχαρόζη, γλυκόζη, ιμβερτοσάκχαρο και μη πλήρως υδρολυθέν άμυλο [σιρόπια γλυκόζη] (Robinson and Stokes 1959, Taylor and Rowlinson 1955, Grover 1947, Cleland and Fetzer 1944).

Για πρακτικούς σκοπούς, χρησιμοποιείται μια ποσότητα, η οποία καλείται **Σχετική Υγρασία Ισορροπίας (Equilibrium Relative Humidity, ERH)** και ορίζεται ως,

$$ERH = \left(\frac{p^{equ}}{P^{sat}} \right)_{T, p=1 \text{ atm}} \quad 1.10$$

όπου p^{equ} η μερική τάση υδρατμών σε ισορροπία με το δείγμα στον αέρα σε πίεση 1 atm (101,3 kPa) και θερμοκρασία T και P^{sat} η μερική τάση υδρατμών κορεσμού στις ίδιες συνθήκες. Από αυτό προκύπτει ότι,

$$ERH(\%) = a_w \times 100 \quad 1.11$$

Η ωσμωτική πίεση (Π), επίσης, σχετίζεται με την a_w με την έκφραση,

$$\Pi = \frac{-RT \ln a_w}{\bar{V}} \quad 1.12$$

όπου \bar{V} ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του νερού, R η σταθερά των αερίων και T η θερμοκρασία.

Για πρακτικούς σκοπούς, στις περισσότερες συνθήκες, οι οποίες ενδιαφέρουν τον τεχνολόγο τροφίμων, ο ορισμός της εξ. 1.1 είναι επαρκής και καθορίζει την συνάρτηση κλειδί της a_w , δηλαδή την ισορροπία μεταξύ φάσεων όσον αφορά το νερό. Σε σταθερή θερμοκρασία, οποιεσδήποτε δύο φάσεις, όπως αέρας και τρόφιμο, λάδι και σταγόνες υδατικού διαλύματος εντός αυτού, και βακτηριακά κύτταρα εντός του υποστρώματος, βρίσκονται σε ισορροπία όσον αφορά το νερό όταν οι a_w είναι ίσες (Simatos and Karel, 1988). Περαιτέρω, στις περισσότερες περιπτώσεις, οι ρυθμοί μεταφοράς νερού μεταξύ των φάσεων είναι ανάλογοι προς τη διαφορά ενεργοτήτων ύδατος μεταξύ των φάσεων.

Σχετικά πρόσφατα (Franks, 1985) έχουν εκφρασθεί αντιρρήσεις στη χρήση του όρου ενεργότητα ύδατος σε καταστάσεις μη ισορροπίας. Πολλοί δεν δέχονται τις αντιρρήσεις αυτές. Οι καταστάσεις μη ισορροπίας προκύπτουν από δύο πηγές:

Πίνακας 1.2.: Συγκεντρώσεις NaCl και σακχαρόζης σε διάφορες τιμές a_w στους 25 °C

a_w	NaCl			Σακχαρόζη		
	m	%, w/w	° Αλατομέτρου	m	%, w/w (° Bx)	° Baume
1,000	0	0	0	0	0	0
0,995	0,150	0,88	3,32	0,272	8,52	4,75
0,990	0,300	1,74	6,57	0,534	15,45	8,59
0,980	0,607	3,43	12,94	1,03	26,07	14,43
0,960	1,20	6,57	24,79	1,92	39,66	21,79
0,940	1,77	9,38	35,40	2,72	48,22	26,34
0,920	2,31	11,90	44,91	3,48	54,36	29,57
0,900	2,83	14,18	53,51	4,11	58,45	31,69
0,880	3,32	16,28	61,43	4,93	62,77	33,90
0,860	3,80	18,18	68,60	5,58	65,63	35,36
0,840	4,26	19,94	75,25			
0,820	4,71	21,59	81,47			
0,800	5,15	23,13	87,28			
0,753	6,16	26,50	100,00			

Πίνακας 1.3.: Συγκεντρώσεις γλυκόζης και γλυκόζη περιεχόντων σιροπιών σε διάφορες τιμές a_w στους 25 °C

a_w	Γλυκόζη		Παθενο- σακχαρο	Σιρόπια γλυκόζης με D.E ^a			
				32,8	42,0	55,0	83,4
	m	%, w/w	%, w/w	%, w/w	%, w/w	%, w/w	%, w/w
0,995	0,259	4,45	2,05	1,74	1,67	1,57	1,36
0,990	0,542	8,90	4,11	3,48	3,34	3,15	2,73
0,980	1,04	15,74	8,22	6,95	6,68	6,30	5,45
0,960	2,21	28,51	16,43	13,90	13,36	12,59	10,90
0,940	3,38	37,83	24,65	17,33	20,03	18,89	16,35
0,920	4,31	43,72	32,87	20,86	26,71	25,19	21,80
0,900	5,24	48,54	41,09	34,77	33,39	31,49	27,25
0,880	6,27	53,05	49,30	41,73	40,07	37,78	32,70
0,860	7,81	58,45	57,52	48,68	46,75	44,08	38,15
0,850	9,00	61,84	61,63	52,16	50,09	47,23	40,88

^a D.E. = ισοδύναμα γλυκόζης

1. Από μια υφισταμένη διαβάθμιση υγρασίας και μερικής πίεσεως σε μία από τις δύο φάσεις. Στην περίπτωση αυτή, είναι απλώς ακατάλληλο να αναφερόμαστε σε κάθε ιδιότητα της φάσεως ως συνόλου. Κάθε θέση (σημείο) εντός της φάσεως έχει τη δική της ιδιότητα:

$$i. a_w = f(x, y, z, t)$$

όπου x, y, z συντεταγμένες, $t =$ χρόνος.

2. Από μια υφισταμένη μετασταθή κατάσταση σ' ότι αφορά τα άλλα συστατικά της φάσεως' όπως π.χ. κρυστάλλωση των σακχάρων, διόγκωση των πολυμερών, ζελατινοποίηση του αμύλου, μετουσίωση των πρωτεϊνών κ.λπ.

Όταν δεν υφίσταται ισορροπία, πρέπει να χρησιμοποιούνται σχέσεις-εξισώσεις μη ισορροπίας.

1.2.1. Ενεργότητα ύδατος σε υψηλές περιεκτικότητες νερού

Σε υψηλές συγκεντρώσεις νερού, η ταπείνωση της τάσεως των υδρατμών από τα διαλυτά στερεά είναι όμοια με την ταπείνωση της τάσεως ατμών από τις διαλυμένες ουσίες στο διάλυμα. Η παρουσία αδιάλυτων στερεών αγνοείται και η φάση του διαλύματος καθορίζει την ενεργότητα ύδατος.

Για ιδανικά διαλύματα, η ενεργότητα ύδατος είναι ίση με το γραμμομοριακό κλάσμα του νερού, X_w .

$$a_w = X_w \quad 1.13$$

Για μη ιδανικά διαλύματα χρησιμοποιείται ο συντελεστής ενεργότητας, ο οποίος διορθώνει τις αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά.

$$a_w = \gamma X_w \quad 1.14$$

Στα ιδανικά διαλύματα, ο νόμος του Raoult διέπει την εξάρτηση της a_w από τη συγκέντρωση των διαλυτών στερεών (εξ. 1.8). Ποιοτικά, ο νόμος εξηγεί επαρκώς την εξάρτηση της a_w από τις περιεκτικότητες νερού και διαλυτών ουσιών στα τρόφιμα. Διαλυτές ουσίες με μικρά μοριακά βάρη επιφέρουν μεγαλύτερη μείωση της τάσεως ατμών ανά μονάδα βάρους διαλυτού από εκείνες με μεγάλα μοριακά βάρη. Όμως, η υπολογιζόμενη από την εξ. 1.8 a_w διαφέρει από την πραγματική επειδή η φάση του διαλύματος των τροφίμων δεν είναι ιδανική. Η απόκλιση της a_w από το νόμο του Raoult σχετίζεται με τη θερμότητα αναμίξεως για τη διάλυση των διαλυτών ουσιών. Έστω ΔH_{mi} η μερική γραμμομοριακή θερμότητα αναμίξεως, η οποία ορίζεται ως η μεταβολή της ενθαλπίας αναμίξεως με την προσθήκη ή απομάκρυνση 1 mole συστατικού i σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση. Αν N_i τα moles του συστατικού i , υποθέτοντας ότι η εντροπία αναμίξεως είναι μηδέν, θα έχουμε:

$$\Delta \bar{H}_{mi} = \frac{d(\Delta H_m)}{dN_i} = RT \ln \gamma_i \quad 1.15$$

Οι διαλυτές ουσίες σε συστήματα τροφίμων έχουν αρνητικές θερμότητες αναμίξεως με το νερό (απελευθερώνεται θερμότητα κατά την ανάμιξη) και $\gamma < 1$. Τέτοια διαλύματα θα έχουν a_w μικρότερη από εκείνη, η οποία υπολογίζεται από το νόμο του Raoult.

Ο συντελεστής ενεργότητας ενός διαλύματος μπορεί να εξαχθεί με τη χρήση των προσεγγίσεων του Van Laar, οι οποίες βασίζονται στην εξίσωση van der Waal's:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad 1.16$$

Η σταθερά a στην εξίσωση van der Waal's αντιπροσωπεύει το μέγεθος των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των μορίων και η σταθερά b τη μείωση του όγκου σαν αποτέλεσμα των ελκτικών δυνάμεων. Για ένα μίγμα, η σταθερά a μπορεί να εκφραστεί σαν συνάρτηση των σταθερών των διαφόρων συστατικών, ήτοι:

$$a = a_1 N_1^2 + a_2 N_2^2 + 2N_1 N_2 (a_1 a_2)^{1/2} \quad 1.17$$

Η σταθερά b επίσης μπορεί να εκφραστεί σαν συνάρτηση των σταθερών των συστατικών του μίγματος, ήτοι:

$$b = b_1 N_1 + b_2 N_2 \quad 1.18$$

Η πρώτη προσέγγιση Van Laar υποθέτει ότι ο λόγος a/b είναι η εσωτερική ενέργεια του μίγματος, η οποία προσεγγίζει την θερμότητα εξαμίξεως. Περαιτέρω, στα διαλύματα, οι μεταβολές του όγκου κατά την ανάμιξη είναι μικρές, έτσι ώστε η εσωτερική ενέργεια, U , και η ενθαλπία, H , να είναι ισοδύναμες. Η θερμότητα αναμίξεως είναι η διαφορά μεταξύ του αθροίσματος των εσωτερικών ενεργειών του καθαρού συστατικού 1 και του καθαρού συστατικού 2 και της εσωτερικής ενέργειας του μίγματος

$$-\Delta H_m = U_1 + U_2 - U_{12} \quad 1.19$$

$U_1 = a_1/b_1$, $U_2 = a_2/b_2$ και $U_{12} = a/b$, οπότε από τις εξ. 1.17, 1.18 και 1.19 λαμβάνεται:

$$-\Delta H_m = \frac{a_1}{b_1} + \frac{a_2}{b_2} - \frac{a_1 N_1^2 + a_2 N_2^2 + 2N_1 N_2 (a_1 a_2)^{1/2}}{N_1 b_1 + N_2 b_2} \quad 1.20$$

Απλοποιώντας,

$$-\Delta H_m = \frac{N_1 N_2 b_1 b_2}{N_1 b_1 + N_2 b_2} \left[\frac{a_1^{1/2}}{b_1} - \frac{a_2^{1/2}}{b_2} \right]^2 \quad 1.21$$

Αν οι τιμές του b για τα δύο συστατικά είναι ίσες, τότε:

$$-\Delta H_m = \frac{N_1 N_2}{(N_1 + N_2)b} (a_1^{1/2} - a_2^{1/2})^2 \quad 1.22$$

Παραγωγίζοντας την εξ. 1.22 ως προς N_1 , διατηρώντας $N_2 = \text{σταθερό}$, λαμβάνεται η μερική γραμμομοριακή θερμότητα αναμίξεως.

$$\Delta\bar{H}_{m1} = \frac{-d\Delta H_m}{dN_1} = \frac{N_2(a_1^{1/2} - a_2^{1/2})^2}{b} \frac{d}{dN_1} \left[\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right] =$$

$$\frac{N_2(a_1^{1/2} - a_2^{1/2})^2}{b} \left[\frac{N_2}{(N_1 + N_2)^2} \right]$$
1.23

Εφ' όσον a_1 , a_2 και b είναι σταθερές, προκύπτει:

$$-\Delta\bar{H}_{m1} = k' \left[\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right]^2 = k'(X_2)^2$$
1.24

Από τις εξ. 1.15 και 1.24 λαμβάνεται:

$$RT \ln \gamma_1 = -k'(X_2)^2$$
1.25

Εφ' όσον $\gamma_w = a_w/X_w$, και σε ένα σύστημα 2 συστατικών $X_2 = 1 - X_w$, σε σταθερή θερμοκρασία η εξ. 1.25 γράφεται:

$$\ln \left(\frac{a_w}{X_w} \right) = -k'(1 - X_w)^2$$
1.26

ή

$$a_w = X_w \exp(-kX_2^2)$$
1.26a

Η εξ. 1.26 δείχνει ότι η $\ln(a_w/X_w) = f[(1 - X_w)^2]$ είναι ευθεία γραμμή με αρνητική κλίση και έχει χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της a_w διαλυμάτων σακχάρου (Norrish, 1966). Στον Πίνακα 1.4 φαίνονται οι σταθερές k για διάφορες διαλυτές ουσίες (Norrish 1966, Chirife and Ferro-Fontain 1980, Chirife and Favetto 1992).

Πρόβλημα 1.1. Να υπολογισθεί η ενεργότητα ύδατος διαλύματος γλυκόζης 82%.

Λύση:

Από τον Πίνακα 1.4 για τη γλυκόζη $k = 2,25$. Η γλυκόζη έχει μοριακό βάρος 180. Το γραμμομοριακό κλάσμα του νερού είναι:

$$X_w = \frac{18/18}{18/18 + 82/180} = 0,687$$

οπότε $X_2 = 1 - 0,687 = 0,313$.

Πίνακας 1.4.: Τιμές της σταθεράς k για διάφορες διαλυτές ουσίες στην εξίσωση Norrish για την a_w διαλυμάτων

Ουσία	k
Σάκχαρα	
Σακχαρόζη	6,47 ± 0,06
Μαλτόζη	4,54 ± 0,02
Γλυκόζη	2,25 ± 0,02
Ξυλόζη	1,54 ± 0,04
Λακτόζη	10,2
Πολυόλες	
Σορβιτόλη	1,65 ± 0,14
Γλυκερόλη	1,16 ± 0,01
Μαννιτόλη	0,91 ± 0,27
Προπυλενογλυκόλη	4,04
Αραβιτόλη	1,41
Αμινοξέα και Αμίδια	
α-Αμινο-n-βουτυρικό οξύ	2,59±0,14
β-Αλανίνη	2,52±0,37
Λακταμίδιο	-0,705 ± 0,066
Γλυκολαμίδιο	-0,743 ± 0,079
Ουρία	-2,02 ± 0,33
Γλυκίνη	-0,868 ± 0,11
Οργανικά Οξέα	
Κιτρικό οξύ	6,2
Μηλικό οξύ	1,82
Τρυγικό οξύ	4,68

Χρησιμοποιώντας την εξ. 1.26α βρίσκουμε:

$$a_w = X_w \exp(-kX_2^2) = 0,687 \cdot \exp\left(-2,25 \cdot (0,313)^2\right) = 0,551$$

Για διαλύματα πολλών συστατικών ο Norrish (1966) ανέπτυξε την εξίσωση:

$$\ln \left(\frac{a_w}{X_w} \right) = [(1 - k_1)^{1/2} X_1 + (-k_2)^{1/2} X_2 \dots]^2 \quad 1.27$$

Ο Ross (1975) ξεκινώντας από την εξίσωση Gibbs-Duhem εξήγαγε μια εξίσωση σύμφωνα με την οποία η ενεργότητα ύδατος ενός μίγματος πολλών συστατικών μπορεί να υπολογισθεί από το γινόμενο των ενεργοτήτων ύδατος κάθε συστατικού χωριστά, αν όλο το νερό του μίγματος χρησιμοποιηθεί με καθένα συστατικό. Ήτοι:

$$a_w = (a_{w1})^\circ (a_{w2})^\circ (a_{w3})^\circ \dots \quad 1.28$$

Πρόβλημα 1.2. Να υπολογισθεί η ενεργότητα ύδατος ενός χυμού ο οποίος περιέχει 28% ανάγοντα σάκχαρα (εξόζες), 26% σακχαρόζη, 8% κιτρικό οξύ και 5% αδιάλυτα στερεά.

Λύση:

Ανά 100 g χυμού περιέχονται, εξόζες 28 g, σακχαρόζη 26 g, κιτρικό οξύ 8 g, αδιάλυτα στερεά 5 g και νερό 33 g.

Θεωρώντας ότι όλες οι εξόζες διαλύονται στο υπάρχον νερό έχουμε:

$$X_h = \frac{28/180}{28/180 + 33/18} = 0,0782 \quad \text{και} \quad X_w = 0,9212$$

Από την εξ. 1.26 για $k = 2,25$ λαμβάνεται,

$$\ln(a_{w1})^\circ = \ln 0,9212 - 2,25(0,0782)^2 = -0,09584 \quad \text{και} \quad (a_{w1})^\circ = 0,9086$$

Θεωρώντας ότι όλη η σακχαρόζη διαλύεται στο υπάρχον νερό λαμβάνεται,

$$X_s = \frac{26/342}{26/342 + 33/18} = 0,0398$$

$$X_w = 1 - 0,0398 = 0,9602$$

Από την εξ. 1.26 για $k = 6,47$ λαμβάνεται,

$$\ln(a_{w2})^\circ = \ln 0,9602 - 6,47(0,0398)^2 = -0,05086 \quad \text{και} \quad (a_{w2})^\circ = 0,9504$$

Θεωρώντας ότι το κιτρικό οξύ διαλύεται στο υπάρχον νερό, λαμβάνεται,

$$X_C = \frac{8/192}{8/192 + 33/18} = 0,0222$$

$$X_w = 1 - 0,0222 = 0,9778$$

Από την εξ. 1.26 για $k = 6,2$ λαμβάνεται,

$$\ln(a_{w_3})^\circ = \ln 0,9778 - 6,2(0,0222)^2 = -0,02550$$

$$(a_{w_3})^\circ = 0,9748$$

Από την εξ. 1.28, η a_w του χυμού είναι:

$$a_w = (a_{w_1})^\circ (a_{w_2})^\circ (a_{w_3})^\circ = (0,9086)(0,9504)(0,9748) = 0,8418$$

Ο Bromley (1973) ανέπτυξε, επίσης, μια εξίσωση για άλατα και άλλους ηλεκτρολύτες, η οποία λαμβάνει υπ' όψιν τη διάσταση και την απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά:

$$a_w = \exp\left(-0,018 \sum m_i \varphi\right) \quad 1.29$$

όπου φ ο οσμωτικός συντελεστής, m_i moles των ιοντικών ειδών i ανά kg διαλύτου. Δηλ. $m_i = I(m)$, όπου I ο αριθμός των ιοντισμένων σωματιδίων ανά mole και m η γραμμομοριακή συγκέντρωση κατά βάρος.

Ο οσμωτικός συντελεστής υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\varphi = 1 + 2,303[F_1 + (0,06 + 0,6B)F_2 + 0,5BI] \quad 1.30$$

όπου

$$F_1 = F_{id}[-0,01/zI^{0,5}] \quad 1.31$$

$$F_2 = \frac{z}{aI} \left[\frac{1 + 2aI}{(1 + aI)^2} - \frac{\ln(1 + aI)}{aI} \right] \quad 1.32$$

και

$$F_{id} = 3I^{-1,5} \left[1 + I^{0,5} - \frac{1}{1 + I^{0,5}} - 2\ln(1 + I^{0,5}) \right] \quad 1.33$$

με $I =$ ιοντική ισχύς (π.χ. CaCl_2 , $I = 0,5[m(2)^2 + 2m(-1)^2] = 3m$), B και $a =$ σταθερές για κάθε άλας λαμβανόμενες με παλινδρόμηση του συντελεστού ενεργότητας έναντι της ιοντικής ισχύος και $z =$ ο αριθμός φορτίου, ήτοι ο λόγος του αθροίσματος του γινομένου του στοιχειομετρικού αριθμού ιόντων (π.χ. CaCl_2 , $z = [1(2) + 2(1)]/3 = 4/3$).

Οι τιμές των παραμέτρων z , I , B και a για διάφορα άλατα είναι (Toledo, 1991):

NaCl:	$z = 1,$	$I = m,$	$B = 0,0574,$	$a = 1,5$
KCl:	$z = 1,$	$I = m,$	$B = 0,0240,$	$a = 1,5$
KNO_3 :	$z = 1,$	$I = m,$	$B = -0,0862,$	$a = 1$
MgCl_2 :	$z = 1,333,$	$I = 3m,$	$B = 0,1129,$	$a = 1, 153$

Οι Lang και Steinberg (1981) ανέπτυξαν, επίσης, μια εξίσωση, η οποία είναι ιδιαίτερω χρήσιμη σε μίγματα όπου δεν υπάρχει αλληλεπίδραση διαλυτών και αδιάλυτων στερεών. Η περιεκτικότητα υγρασίας κάθε συστατικού X_i θεωρείται ότι είναι γραμμική όταν παρίσταται γραφικά έναντι του $\log(1 - a_{w_i})$, με κλίση b_i και τετμημένη a_i . Η a_{w_i} είναι η ενεργότητα ύδατος του συστατικού i σε περιεκτικότητα υγρασίας X_i . Αν X είναι η περιεκτικότητα υγρασίας ισορροπίας του μίγματος, g νερού/ g ξηρών στερεών, και S η συνολική μάζα των ξηρών στερεών στο μίγμα, η a_w του μίγματος μπορεί να υπολογισθεί από τη μάζα των ξηρών στερεών κάθε συστατικού, S_i από την εξίσωση:

$$\log(1 - a_w) = \frac{XS - \sum (a_i S_i)}{\sum (b_i X_i)} \quad 1.34$$

1.2.2. Τα μοντέλα UNIQUAC και UNIFAC

Η παγκόσμια κατά κάποιο τρόπο χημική (ή ημι-χημική) εξίσωση (Universal Quasichemical equation, UNIQUAC) και η UNIQUAC εξίσωση των συντελεστών ενεργότητας δραστηκής ομάδος (UNIQUAC Functional Group Activity Coefficients equation, UNIFAC) χρησιμοποιούν την εξίσωση ενέργειας του Gibbs για την προσέγγιση της προβλέψεως των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων πολυπλόκων μιγμάτων (Abrams and Prausnitz 1975, Fredenslund et al. 1975, Le Maguer, 1987, Le Maguer 1992).

Το μοντέλο UNIQUAC εφαρμόζεται σε μίγματα των οποίων τα μόρια διαφέρουν σημαντικά ως προς το μέγεθος και σχήμα (διαλυτές ουσίες και διαλύτης) και περιλαμβάνει δύο ρυθμιζόμενες παραμέτρους ανά δυαδική αλληλεπίδραση (Abrams and Prausnitz 1975). Το μοντέλο είναι η γενικευμένη μορφή των γνωστών σχέσεων της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, όπως των Flory-Huggins, Wilson, NRTF, van Laar, Scatchard-Hamer, Margules και Scatchard-Hildebrand. Το UNIQUAC μοντέλο συνήθως γράφεται:

$$\frac{G^{E++}}{RT} = -\frac{G^E(\text{συνδυασμός})}{RT} + \frac{G^E(\text{σφάλματος})}{RT} \quad 1.35$$

όπου:

$$\frac{G^E(\text{συνδυασμός})}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad 1.36$$

$$\frac{G^E(\text{σφάλματος})}{RT} = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad 1.37$$

$$\tau_{ji} = \exp \left(\frac{-(U_{ji} - U_{ii})}{RT} \right) \quad 1.38$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad 1.39$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad 1.40$$

όπου x_i το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i , R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία, q_i η σταθερά επιφάνειας του καθαρού συστατικού, r_i η σταθερά όγκου του καθαρού συστατικού, Z μια σταθερά με τιμή ληφθείσα ως 10, και U_{ji} η σταθερά αλληλεπιδράσεως UNIQUAC.

Το μοντέλο UNIFAC είναι μια επέκταση της εξ. 1.35 ληφθείσα με προσθήκη των εκφράσεων Debye-Huckel και Bronsted-Guggenheim (Christensen et al., 1983):

$$GE^*(D - H) = RT \left\{ - \sum_k x_k M_k \left(\frac{4A}{b^3} \right) \left[\ln(1 + bI^{0.5}) - bI^{0.5} + \frac{b^2 I}{2} \right] \right\} \quad 1.41$$

$$A = \frac{cd^{0.5}}{(DT)^{1/2}} \quad 1.42$$

$$CE^*(B - G) = RT \left\{ - \sum_k x_k M_k \sum_c \sum_a \left(\frac{\beta_{ca} m_c m_a}{T} \right) \right\} \quad 1.43$$

όπου M το μοριακό βάρος του συστατικού k , b ισοσταθμιστική παράμετρος, I η ιοντική ισχύς, D η διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη στο μίγμα, β_{ca} ένας συντελεστής αλληλεπιδράσεως για το ζεύγος ιόντων c - a , c αναπροσωπεί το κατιόν και a το ανιόν, και m η γραμμομοριακή κατά βάρος συγκέντρωση.

Ο συντελεστής ενεργότητας, γ_w , μπορεί να εκτιμηθεί χρησιμοποιώντας το μοντέλο UNIQUAC ή UNIFAC από την εξίσωση:

$$\gamma_w = \frac{G^{E++}}{RT} \quad 1.44$$

και η ενεργότητα ύδατος μπορεί να υπολογισθεί με αντικατάσταση του γ_w στην εξ. 1.14.

1.3. Ισόθερμοι Ροφήσεως

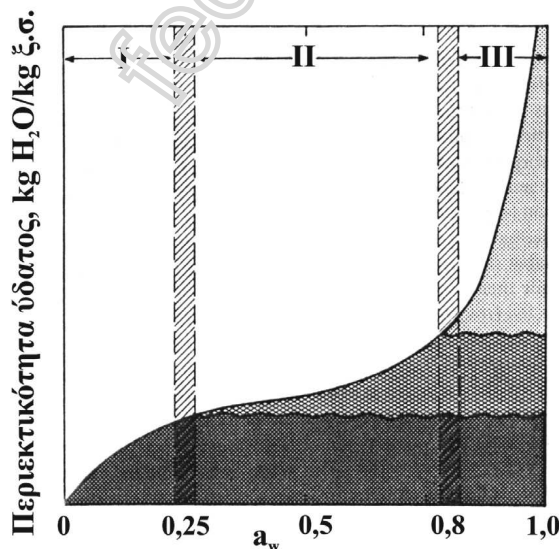
Η σχέση μεταξύ ολικής περιεκτικότητας νερού και της αντιστοίχου a_w , σε μια περιοχή, και σε σταθερή θερμοκρασία δίδει μία ισόθερμο ροφήσεως υγρασίας (Moisture Sorption Iso-

therm, MSI). Οι πληροφορίες τις οποίες δίδουν οι ισόθερμοι ροφήσεως είναι χρήσιμες, (α) στις διεργασίες συμπυκνώσεως και αφυδατώσεως των τροφίμων, επειδή η ευκολία ή η δυσκολία απομακρύνσεως του νερού σχετίζεται με την ενεργότητα ύδατος, και (β) για την εκτίμηση της σταθερότητας των τροφίμων.

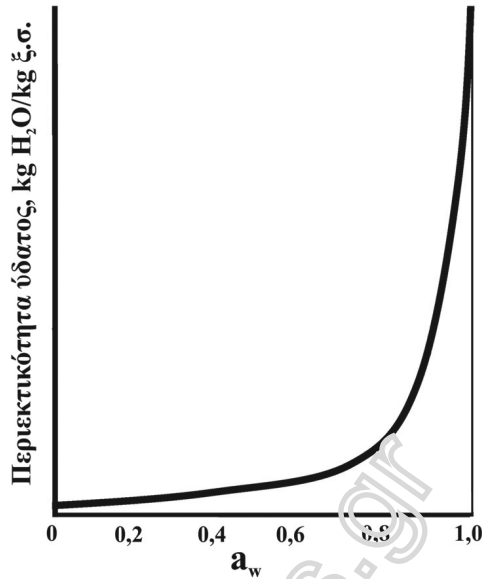
Στο Σχήμα 1.2 φαίνεται μια ισόθεμος ροφήσεως για τρόφιμο χαμηλής περιεκτικότητας υγρασίας, ενώ στο Σχήμα 1.3 για τρόφιμο υψηλής περιεκτικότητας υγρασίας. Πραγματικές ισόθεμοι ροφήσεως υγρασίας για ουσίες οι οποίες δίδουν ισόθεμους με διαφορετικά σχήματα φαίνονται στο Σχήμα 1.4 (van den Berg and Bruin, 1981). Οι ισόθεμοι με σιγμοειδές σχήμα (sigmoidal shape or S-shaped) είναι χαρακτηριστικές για τα περισσότερα τρόφιμα. Τρόφιμα, τα οποία περιέχουν μεγάλα ποσά σακχάρου και άλλα μικρά, διαλυτά μόρια και δεν είναι πλούσια σε πολυμερικά συστατικά παρουσιάζουν ισόθεμους τύπου-J (J-type or J-shaped, Σχήμα 1.4, καμπύλη 1).

Μία ισόθεμος ροφήσεως μπορεί να διαιρεθεί σε τρεις περιοχές ή ζώνες. Κάθε ζώνη αντιπροσωπεύει ένα διαφορετικό μηχανισμό για τη ρόφηση του νερού. Η ζώνη I αντιπροσωπεύει προσρόφηση νερού στην επιφάνεια των στερεών σωματιδίων. Το νερό είναι ακίνητο και δεν βρίσκεται στην υγρή φάση. Η θερμότητα (ενθαλπία) εξατμίσεως του νερού αυτού είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν του καθαρού νερού, επειδή για την απομάκρυνσή του από την στερεή επιφάνεια πρέπει να προσφερθούν η θερμότητα εξατμίσεως και η θερμότητα προσροφήσεως. Το νερό αυτό παραμένει ακατάψυκτο στους -40° και επίσης, δεν μπορεί να χρησιμοποιήσει ως διαλύτης και συμπεριφέρεται απλώς ως τμήμα του στερεού.

Σχήμα 1.2.: Γενικευμένη ισόθεμος ροφήσεως υγρασίας για τρόφιμο χαμηλής περιεκτικότητας υγρασίας ($T = \text{σταθερή}$)



Σχήμα 1.3.: Ισόθερμος ροφήσεως υγρασίας για τρόφιμο υψηλής περιεκτικότητας υγρασίας
(T = σταθερή)



Σχήμα 1.4.: Διάφοροι τύποι ισοθέρμων ροφήσεως για τρόφιμα και άλλα βιολογικά υλικά. (1) γλύκισμα (κύριο συστατικό σκόνη σακχαρώδους, T = 40 °C). (2) Εκχυλίσμα ραδικιού αφυδατωμένο με ψεκασμό (T = 20 °C). (3) Καβουρδισμένος Κολομβιανός καφές (T = 20 °C). (4) Σκόνη εκχυλίσματος χορμινού παγκρέατος (T = 20 °C). (5) Άμυλο ρυζιού (T = 20 °C)

