

中華民國第 55 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高中組 化學科

第一名

040215

以水活性值作為食品水分含量和水溶液濃度估
算之快速量測工具

學校名稱：國立臺南女子高級中學

作者： 高二 余思穎 高二 楊亞璇	指導老師： 吳秋月
-------------------------	--------------

關鍵詞：水活性、水分含量、濃度

得獎感言

邁向科學之門的旅程

第一次如此深刻的接觸科展，是在高中的專題研究課程，從此我們愛上了這種自己透過實驗解決問題、尋求真理的滋味。

發掘研究主題

依稀記得大約在一年前，還在浩瀚的科學寰宇中茫然摸索著的我們，被老師下達了要尋找一個題目來做科展的指令，當時我們簡直毫無頭緒，僅因興趣加入了化學組，卻對要研究什麼沒有絲毫想法，甚至對科展也沒有足夠深入的了解。就在我們正為了老師出的難題絞盡腦汁，四處蒐查資料時，我們在科學雜誌中讀到：「水活性」和它在食品上的應用。這對我們來說，是一個有趣新的名詞，於是我們針對水活性查了更多資料，了解更多。其中，最令我們感興趣的便是水活性在水分含量估算上的應用，我們多方了解水分測定的方式，像是乾燥減重法、卡費式水分測定法，並透過指導老師的解釋我們才了解到：原來各種水分測定法都有它各自的優缺點。於是我們想發展水活性作為一種新的測定水分的工具來彌補其他水分測定方法的缺點，並探究此方法的可行性。

另外，不只在食品上，我們認為結合拉午爾定律後，水活性也可以用來推算水溶液中的溶劑——水分的含量，於是我們便以「以水活性值作為食品水分含量和水溶液濃度估算之快速量測工具」作為題目，開始了我們的實驗。

跌跌撞撞的研究過程

確立了題目之後，便是馬不停蹄地做實驗了。不如想像中單純有趣且枯燥乏味而不停重複的實驗過程，不時消磨著我們的耐心，尤其在實驗過程中遇到瓶頸或無法從實驗結果看出其中意義時更是如此。但幸好在這艱辛的路途上，有著家人朋友的鼓勵和指導老師在一旁不斷的教導和支持，是這樣的鼓勵與支持，還有我們對追求答案的那份熱誠，支撐著我們繼續朝向目標前進，完成了實驗，並在過程中漸漸體會到在枯燥乏味且不停重複的實驗過程背後科學奧妙的迷人之處。

破繭成蝶 迎向夢想

專題研究的路程縱使辛苦，但在科展研究的過程中，不僅能訓練我們邏輯思考的能力，也加深了對科學的認知，更難能可貴的是：和伙伴一起努力、一起腦力激盪、一起嘗試、討論。這些日子互相加油打氣的回憶早已鐫刻心底，日後想起定是特別慶幸能有這般多采多姿的經歷！

我們很幸運獲得大家的肯定，這是對我們的努力，以及對在一旁不斷幫助、指導我們的老師而言最好的報償，而這分榮耀也會成為我們前進並面對下一個挑戰的動力。



得獎時無法抑制的歡欣喜悅

摘要

本研究目的在發展以水活性值作為食品水分含量和水溶液濃度估算之快速量測工具。對檢體之多點 30°C 水活性與水含量作圖，結合四階多項式數學模式模擬等溫吸濕曲線方程式(Moisture Sorption Isotherms)。以水活性實測值內插換算，獲取食品水分含量。對檢體之多點水活性與濃度作圖，結合多項式數學模式模擬水活性濃度曲線方程式。以水活性實測值內插換算，獲取水溶液濃度。結果顯示，隨機收集的食品檢體實測值與以模擬曲線內插而得之水分含量值偏差多不超過 3%，實測值落點皆分布於模擬曲線附近，表示以此擬合曲線推算含水率確實可行。同時，水活性濃度模擬曲線準確度佳，不只適用於稀薄溶液，大範圍濃度均適用。

壹、 研究動機

一、水分含量估算部分

水分對食品的保存影響重大，食品(包含農作物，中藥材，咖啡及茶葉等)，其水分含量多寡，是採收經加工到貯藏過程中保證質量的一項重要標誌，水分含量測定就是為了保證食品原料之安定性，確保所含水分不會因超過限度而發黴變質。目前公認的水分含量測定方法為乾燥減重法與卡費氏水分測定法。乾燥減重法 (Loss-On-Drying, LOD) 操作簡單方便但耗時，卡費氏水分測定法 (Karl-Fisher Titration) 則具有專一性，高敏感性與快速等優點。但試藥繁複且極易和空氣中水分反應。本研究希望以水活性值作為食品水分含量之快速量測工具，取代上述兩種傳統方法。

二、水溶液濃度估算部分

水溶液濃度估算有多樣用途，濃度測定常態作法為先得出溶質的量，再量測水溶液體積，進而推算出濃度值。目前濃度測定法可以是重量法，滴定法或光譜法等，需動用到繁複的試藥與分析儀器。或是密度法(如密度計)和光學折射法(如糖度計)，只能針對單一的目標物建立對照表(尺度)，再依測定出來的數值查表，查出相對應濃度。本研究希望開發出一種少見的水溶液濃度估算模式。進而應用到多種不同溶質水溶液之濃度估算應用。

貳、 研究目的

本研究的目的是在於發展以水活性值作為食品水分含量和水溶液濃度估算之快速量測工具。

參、 研究設備與器材

一、 材料

大棗、小茴香、山藥、枸杞子、胡麻仁(黑芝麻)、菊花、蓮子、薄荷與薏苡仁等常見食品，購自便利商店，家樂福大賣場與中藥行。

精製蔗糖(Sucrose)、氯化鋰(LiCl)、氯化鈉(NaCl)、氯化鉀(KCl)、氫氧化鈉(NaOH)與亞硝酸鈉(NaNO_2)均為GR級試藥。

純水為LC級。

二、 儀器

水活性測定儀 Water activity meter series Model 4TE (Decagon devices, Inc. USA)，電子分析天平 Analysis Balance (Mettler Toledo)，烘箱 Oven (TOYAMA 公司)，鹵素燈水分測定器 HB43 Moisture Analyzer (Mettler Toledo)，比重計。

繪圖與統計軟體；Origin Pro 8.0

三、 校正試劑

五種校正溶液(verification solution) 分別是蒸餾水($a_w = 1.000 \pm 0.005$)，0.5 molal 氯化鉀溶液 ($a_w = 0.984 \pm 0.005$)，6.0 molal 氯化鈉溶液 (0.760 ± 0.005)，8.57 molal 氯化鋰溶液(0.500 ± 0.005) and 13.41 molal 氯化鋰溶液(0.250 ± 0.005)，2克標準砝碼 (NIST traceable weight standard) were purchased from Decagon Devices Inc, WA, USA

肆、 研究原理

一、水活性

水活性係指測量系統中水的能量狀態或是水在系統之中的脫離趨勢，為該系統之平衡水蒸氣壓與在同溫度下之純水飽和蒸氣壓的比值。純水之水活性值為 1.0，其它物質因含有不同的有機或無機的成分，而有較小之平衡水蒸氣壓，所以，物質之水活性值必然小於 1.0。水活性值等於在同一溫度下，物質顯示的水蒸氣壓對最大純水蒸氣壓之比值。故水活性值可以水活性 (A_w) 係指食品中自由水之表示法，為該食品之"純"水蒸氣壓 (P) 與在同溫度下純水飽和水蒸氣壓 (P_0) 之比值。

$$A_w = \left(\frac{P}{P_0}\right)_T = \frac{ERH}{100} = N$$

ERH：平衡的相對濕度；N：溶劑的莫耳分率。

二、水活性與水分含量的關係

假設乾燥減重是由自由水與其它揮發性物質構成。

$$LOD = MC + W_v \dots \dots (1)$$

LOD：loss on drying 乾燥減重；MC：moisture content 水分含量； W_v ：weight of volatile substances 揮發物質重量；

樣品的蒸氣壓取決於自由水的含量多寡與其蒸氣壓常數，而蒸氣壓常數則因物而異，大小取決於物質的本性和溫度。

$$MC * \sigma = P_{sp} \dots \dots \dots (2)$$

σ ：絕對蒸氣壓常數； P_{sp} ：為 30°C 時樣品之飽和蒸氣壓

水活性為該所測物質在同溫度下，純水飽和水蒸氣壓之比值。

$$A_w = P_{sp} / P_{pw} = P_{sp} / 4.425 \dots \dots (3)$$

P_{pw} ：為 30°C 時純水之飽和蒸氣壓

(30 °C 時，純水飽和水蒸氣壓 P_{pw} 為 31.82mmHg，相當於 4.425 kPa)

由(3)， $P_{sp} = 4.425 A_w \dots \dots \dots (4)$

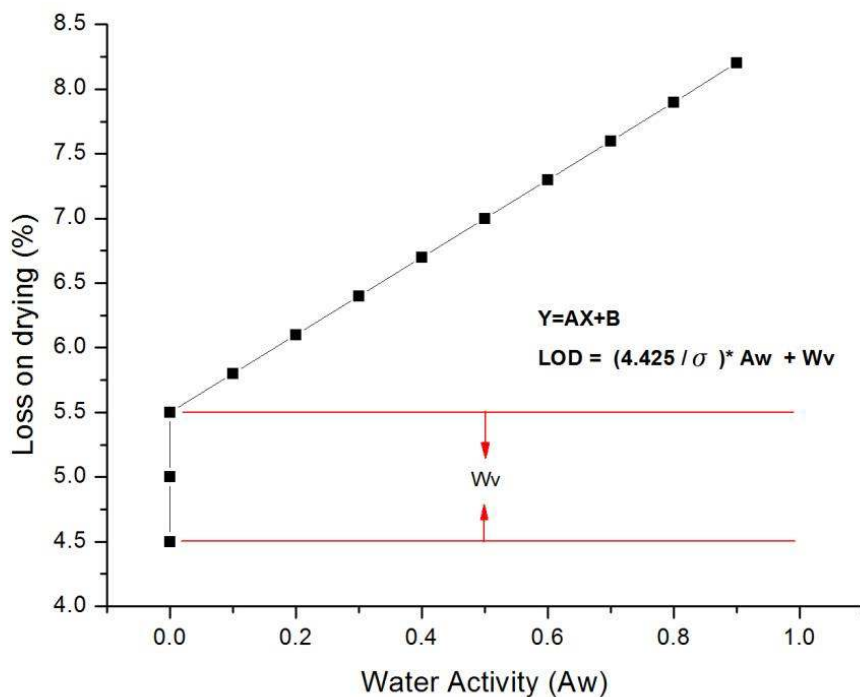
插入(2)， $MC * \sigma = 4.425 A_w \dots \dots (5)$

$MC = (4.425 / \sigma) * A_w \dots \dots \dots (6)$ 顯示水分含量與水活性應該呈現正相關(正

比?)。結合 (1) and (6)， $LOD = (4.425 / \sigma) * A_w + W_v$

由上述水分含量與水活性關係式推導，可以發現乾燥減重超過一定數值後，會與水活性成正相關，水活性與乾燥減重關聯示意圖如下。

每一個食品都有其對應之等溫吸濕曲線，而水活性與乾燥減重呈現正相關，水活性的增加常意味著水分含量的增加。本研究結果發現水活性對平衡水分含量的等溫吸濕曲線並非呈直線關係，若要運用水活性作為預估水分含量的工具，則必須先建立各食品之等溫吸濕曲線圖，建立方程式，再以內插的方式，以求迅速獲得食品之水分含量。



水活性與乾燥減重關聯示意圖(30°C)

三、水活性與溶液濃度的關係

拉午爾定律 (*Raoult's law*) 分壓理論，水溶液之蒸氣壓為 $P = X_1 P_0$ ， X_1 為水的莫耳分率， P_0 是總壓；可以推導出 $X_1 = P / P_0$ 。結合水活性公式， $A_w = P_{sp} / P_{pw}$ 。故水活性等於溶液中水的莫耳分率 ($A_w = X_1$)， $A_w = \text{H}_2\text{O mole} / (\text{H}_2\text{O mole} + \text{溶質的 mole} * i)$ 。i：凡荷夫因子(van't Hoff factor, i)。以水活性值可以快速獲得溶液之莫耳分率，進而估算溶液的濃度。

影響水溶液之蒸氣壓的因子，可能有二：其一為凡荷夫因子(van't Hoff factor, i)的導入，因為電解質溶液具有依數性質(Colligative properties)，導致溶質的粒子數大幅度增加，使實際的溶液濃度高於理論濃度，進而造成溶液的性質變化明顯。i 值的修正僅適用於稀薄溶液，對於濃度較高的電解質溶液，其 i 值無法直接由化學式中的離子數來判斷。其二為溶質解離產生的水合離子對水分子的吸引作用力，離子水合程度越高的溶液，水蒸氣分子釋出的困難度會增加，導致水溶液之蒸氣壓變小，水活性值被低估，進而溶劑(水)的莫耳分率低估，致使溶質的濃度(%)可能被高估。

透過水活性之測定，採用水活性濃度多項式模擬曲線，可以避開上述兩個影響因子，涵蓋高低濃度，簡單並快速推算出水溶液之濃度。

四、多項式數學模式

多項式數學模式是良好的曲線擬合(fitting)的工具，其廣泛使用於科學和工程領域，透過數學方法把研究中獲得的離散數據代入一條數學式的表示方式中，可以得到一個連續的函數（也就是曲線）。使用最小平方方法(R^2)就是用來評價擬合的好壞。

先觀察資料，剔除明顯不合理的資料。根據資料，以多項式數學模式及相關參數，以及一組特定的測試資料，算出參數的最佳值。觀察模型的誤差，以及模型對於其它測試資料的效能，以決定此模型的適用性。本研究採用的多項式數學模式軟體為 Origin Pro 8.0。

伍、 研究過程

一、多點 30°C 水活性值與水分含量值的測定

先以水活性測定盒至少 10 個，內裝入 1 克已預先乾燥至恆重之檢體(記錄其樣品盒盒重)加蓋，分別將檢體與特定鹽類飽和溶液放置於密封盒中，營造出不同濕度之儲存環境(表一)，靜置於室溫下平衡。平衡一周後，取出測試其水活性值，並計算其重量差即為水分含量。

二、水活性測定

採用冷卻鏡技術之露點測試 (AOAC method 978.18) 偵測溫度 $30\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。使用前校正：以原廠校正標準品 0.5 molal 氯化鉀溶液 (0.984 ± 0.003) 及 6.0 molal 氯化鈉溶液 (0.760 ± 0.003) 校正之。將檢體碎片平鋪於 (不超過樣品盒的 1/2，約 7mL) 置於水活性分析儀 (Aqua Lab Series 4TE 具溫度補償功能，USA)，直接讀取水活性數值。

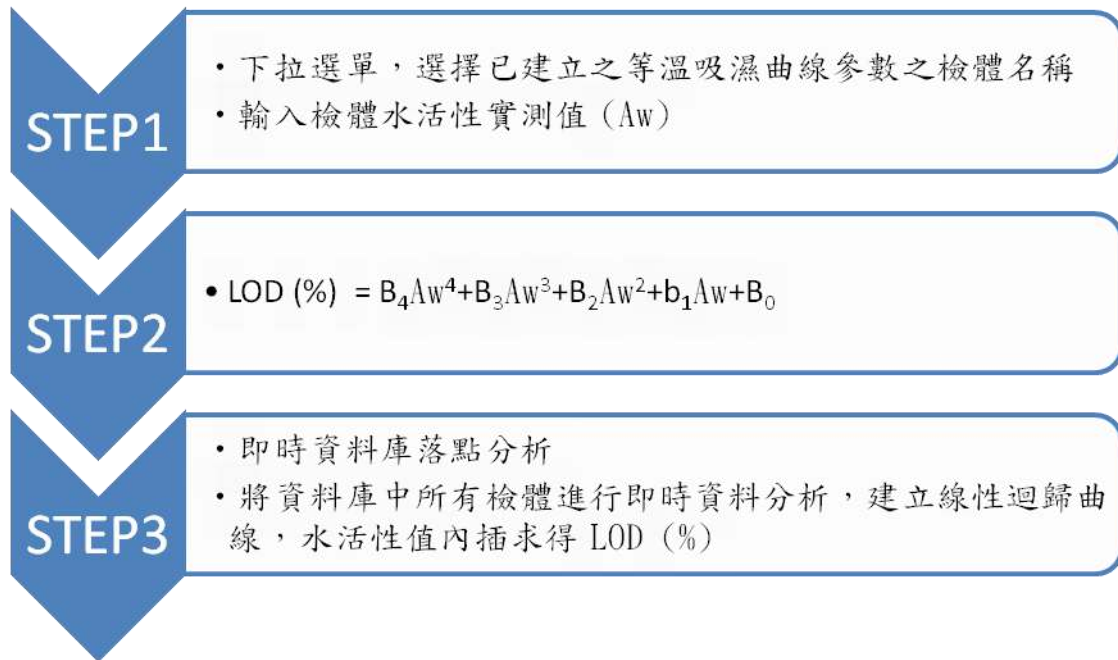
三、等溫吸濕曲線模擬

取前述不同濕度之水活性值與平衡之水分含量值作圖。用 Origin Pro 8.0 進行繪圖，即可劃出等溫吸濕曲線 (Moisture Sorption Isotherms, MSI)。採用 Origin Pro 8.0 進行統計與等溫吸濕曲線之數學模式計算。針對全範圍水活性，以多項式方程式統計，可得四階多項式方程式模擬等溫吸濕曲線，得到 $Y = B_4X^4 + B_3X^3 + B_2X^2 + b_1X + B_0$ 。

四、水分含量計算與驗證

於市場上，隨機收集各食品檢體 5 個以上，進行實驗前，需先預儲存於 30°C 環境進行平衡，實驗時，在水活性測定盒中裝入 1 克隨機收集之檢體，測試水活性值，使用乾燥減重法，測定其水分含量(Lme)。將上述水活性值輸入等溫吸濕曲線數學模式中，計算其水分含量(Lca)。比較與乾燥減重法測出結果之差異(Lca- Lme)。並進行偏差統計，包含標準偏差與平均偏差。

五、水分含量濃度估算自動化流程



六、不同濃度水溶液之 30°C 水活性值測定

採用精製蔗糖、氯化鋰、氯化鈉、氯化鉀、氫氧化鈉和亞硝酸鈉等六個檢體，取預先乾燥之檢體，精確秤量，配製一系列不同濃度水溶液（5%，10%，15%，20%，25%，30%及35%），製備完成後，個別量測其密度後，以水活性分析儀進行檢測。

七、水活性濃度曲線模擬

取前述溶液之不同濃度之水活性值與濃度作圖。用Origin Pro 8.0 進行繪圖。採用Origin Pro 8.0 進行統計與水活性濃度曲線之數學模式計算。針對水活性和濃度作圖，以多項式方程式統計，套入四階方程式模擬曲線，得到 $Y = B_4X^4 + B_3X^3 + B_2X^2 + b_1X + B_0$ 。用以估算相關溶液之濃度估算。

八、水溶液濃度計算與驗證

透過純數學式計算：紀錄水活性值，透過蒸氣壓莫耳分率公式，推算成% (Cca)。比對原始泡製濃度(Cme)差異，計算其濃度差異(Cca- Cme)。並進行偏差統計，包含標準偏差與平均偏差。

八、水溶液濃度估算自動化流程

STEP1

- 下拉選單，選擇已建立之水活性濃度曲線之檢體溶液名稱
- 輸入檢體水活性實測值 (Aw)

STEP2

- $CONC (\%) = B_4Aw^4+B_3Aw^3+B_2Aw^2+b_1Aw+B_0$

陸、 研究結果

- 一、建立大棗、小茴香、山藥、枸杞子、胡麻仁、菊花、蓮子、薄荷與薏苡仁等共九條等溫吸濕曲線(圖 1~圖 9)。實測值落點皆分布於曲線附近，表示等溫吸濕曲線快速推算含水率的方式有其可行性。
- 二、每條曲線由 10 點不同水活性值和水分含量構成，等溫吸濕曲線數據整理於表二。
- 三、等溫吸濕曲線多項式方程式相關參數整理於表三。結果顯示，多項式曲線擬合狀況良好，可信度佳 (R^2 多趨近於 1，表示多項式方程式可以適切的表現相關數據的關聯性)。
- 四、食品水分實測值與等溫吸濕估算值之比較列於表四。偏差值大多低於 3.0%，平均偏差和標準偏差顯示為有意義，結果令人滿意。
- 五、蔗糖、氯化鋰、氯化鈉、氯化鉀、氫氧化鈉和亞硝酸鈉水溶液之結果顯示稀薄溶液時，容易遵循依數性質，配置濃度和計算濃度相近。濃度變大時，透過依數性質計算的濃度值會出現相當的偏差。相關資料列於表五。蔗糖、氯化鋰、氯化鈉、氫氧化鈉高估現象，氯化鉀和亞硝酸鈉則產生低估現象。
- 六、建立蔗糖、氯化鋰、氯化鈉、氯化鉀、氫氧化鈉和亞硝酸鈉水溶液共六條水活性濃度曲線(圖 10~圖 15)。
- 七、水活性濃度曲線多項式方程式相關參數整理於表六。結果顯示，多項式曲線擬合狀況良好，可信度佳 (R^2 多趨近於 1，表示多項式方程式可以適切的表現相關數據的關聯性)。

表一、飽和鹽類溶液之相對溼度	
飽和鹽類溶液	ERH(%)相對濕度
氫氧化鈉 (NaOH)	7 % RH
氯化鋰 (LiCl · H ₂ O)	11 % RH
氯化鎂 (MgCl ₂ · 6H ₂ O)	32.6 %RH
硝酸鎂 (Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O)	52.1 % RH
溴化鈉 (NaBr · 2H ₂ O)	57.1 % RH
亞硝酸鈉 (NaNO ₂)	64.8 % RH
氯化鈉 (NaCl)	74.8 % RH
氯化鉀 (KCl)	84 % RH
硝酸鉀 (KNO ₃)	92.4 % RH
重鉻酸鉀 (K ₂ Cr ₂ O ₇)	98.0 % RH

表二、等溫吸濕曲線數據

	大棗		小茴香		山藥		枸杞子		胡麻仁		菊花		蓮子		薄荷		薏苡仁	
	Aw	LOD(%)	Aw	LOD(%)	Aw	LOD(%)	Aw	LOD(%)	Aw	LOD(%)	Aw	LOD(%)	Aw	LOD(%)	Aw	LOD(%)	Aw	LOD(%)
1	0.374	12.69	0.232	5.46	0.095	1.96	0.074	11.6	0.07	2.32	0.146	0.52	0.099	3.17	0.145	4.2	0.113	6.24
2	0.482	13.18	0.288	5.64	0.244	3.53	0.113	11.7	0.11	2.83	0.253	1.21	0.135	3.43	0.322	5.46	0.326	8.97
3	0.516	13.66	0.433	6.21	0.326	4.67	0.326	11.95	0.326	3.77	0.325	1.55	0.321	5.37	0.428	6.54	0.451	9.18
4	0.54	13.86	0.516	6.82	0.374	5.39	0.506	12.02	0.521	4.27	0.414	3.49	0.397	6.21	0.516	7.93	0.515	9.41
5	0.563	14.27	0.561	7.33	0.523	7.48	0.55	12.17	0.571	4.9	0.519	6.11	0.524	7.91	0.572	9.13	0.562	9.74
6	0.649	16.89	0.649	8.66	0.57	8.36	0.573	12.4	0.648	5.65	0.544	7.3	0.567	8.58	0.646	10.99	0.599	9.92
7	0.698	20.1	0.684	9.44	0.648	9.87	0.641	13.25	0.748	6.79	0.647	10.55	0.652	9.97	0.703	13.07	0.638	10.26
8	0.749	26.07	0.744	11.5	0.689	10.84	0.712	14.79	0.841	8.36	0.694	13.55	0.686	10.7	0.748	15.25	0.725	10.86
9	0.8	35.73	0.782	13.74	0.742	12.42	0.742	17.3	0.924	9.68	0.729	17.92	0.746	12.64	0.79	18.47	0.816	13.13
10	0.848	50.61	0.841	19.52	0.844	17.4	0.838	55.62	0.98	10.74	0.842	49.88	0.846	21.67	0.843	24.69	0.842	15.4

表三、食品之等溫吸濕曲線方程式

食品名稱	估算之數學方程式 $LOD = B_0 + B_1 \times Aw + B_2 \times Aw^2 + B_3 \times Aw^3 + B_4 \times Aw^4$					R2
	B0	B1	B2	B3	B4	
大棗	143.2261	-1046.58	3111.85	-4096.41	2040.322	0.99992
小茴香	20.50872	-153.169	549.8065	-826.91	461.1545	0.99742
山藥	2.23209	-11.3627	107.266	-192.225	125.9231	0.99981
枸杞子	32.57475	-381.752	1915.758	-3569.01	2224.22	0.96473
胡麻仁	1.14596	21.49102	-68.84197	97.0024	-39.78085	0.99846
菊花	24.6462	-320.055	1388.243	-2364.94	1436.508	0.99605
蓮子	7.31648	-69.0696	358.3206	-630.285	386.1831	0.99549
薄荷	10.69388	-88.4256	385.851	-631.161	380.6951	0.99804
薏苡仁	5.68152	-2.94362	94.96605	-225.659	157.4271	0.97257

表四、食品乾減實測值與等溫吸濕估算值之比較

	Aw	Lme(%)	Lca(%)	差值(Lca-Lme)	平均偏差	標準偏差
大棗	0.386	6.78	12.60	0.82	0.86	1.88219
大棗	0.422	12.12	12.60	0.48		
大棗	0.633	16.27	16.20	-0.07		
大棗	0.678	17.59	18.54	0.95		
大棗	0.683	19.56	18.89	-0.67		
大棗	0.707	23.22	20.88	-2.34		
大棗	0.742	23.24	24.94	1.70		
大棗	0.789	29.23	33.33	4.10		
大棗	0.811	36	38.74	2.74		
小茴香	0.596	7.03	7.64	0.61		
小茴香	0.621	8.38	7.97	-0.41		
小茴香	0.634	8.19	8.18	-0.01		
小茴香	0.638	9.11	8.24	-0.87		
小茴香	0.642	7.47	8.32	0.85		
小茴香	0.643	9.06	8.34	-0.72		
小茴香	0.669	8.07	8.89	0.82		
小茴香	0.675	9.03	9.04	0.01		
山藥	0.544	6.54	7.88	1.34	-0.14	0.66823
山藥	0.607	9.53	8.96	-0.57		
山藥	0.616	9.72	9.14	-0.58		
山藥	0.638	10.06	9.59	-0.47		
山藥	0.666	10.67	10.23	-0.44		
山藥	0.667	10.87	10.26	-0.61		
山藥	0.696	10.98	11.02	0.04		
山藥	0.71	11.25	11.44	0.19		
胡麻仁	0.688	6.31	6.02	-0.29	-0.03	0.18381
胡麻仁	0.712	6.13	6.34	0.21		
胡麻仁	0.748	6.79	6.85	0.06		
胡麻仁	0.791	7.54	7.51	-0.03		
胡麻仁	0.828	8.21	8.11	-0.10		
枸杞子	0.161	12.08	7.37	-4.71	-0.90	2.65544
枸杞子	0.201	12.17	7.89	-4.28		
枸杞子	0.262	12.27	10.35	-1.92		
枸杞子	0.315	12.35	12.76	0.41		
枸杞子	0.417	12.42	14.97	2.55		
枸杞子	0.465	12.44	14.44	2.00		

枸杞子	0.638	11.4	10.48	-0.92		
枸杞子	0.658	11.32	11.01	-0.31		
菊花	0.505	2.65	5.91	3.26	0.14	1.55924
菊花	0.596	6.27	7.60	1.33		
菊花	0.598	7.86	7.66	-0.20		
菊花	0.628	7.07	8.85	1.78		
菊花	0.654	11.34	10.37	-0.97		
菊花	0.654	11.34	10.37	-0.97		
菊花	0.667	13.27	11.33	-1.94		
菊花	0.679	12.16	12.37	0.21		
菊花	0.683	13.04	12.75	-0.29		
菊花	0.689	14.19	13.36	-0.83		
蓮子	0.61	8.94	8.92	-0.02	-0.16	0.86558
蓮子	0.625	10.9	9.17	-1.73		
蓮子	0.634	9.89	9.33	-0.56		
蓮子	0.643	9.72	9.51	-0.21		
蓮子	0.651	8.76	9.68	0.92		
蓮子	0.664	9.32	9.99	0.67		
蓮子	0.665	10.01	10.01	0.00		
蓮子	0.673	11.33	10.23	-1.10		
蓮子	0.673	10.08	10.67	0.59		
薄荷	0.141	3.73	4.28	0.55	-0.42	0.63176
薄荷	0.215	4.85	4.06	-0.79		
薄荷	0.416	7.64	6.65	-0.99		
薄荷	0.628	11.27	10.23	-1.04		
薄荷	0.683	12.27	12.04	-0.23		
薄荷	0.691	12.39	12.38	-0.01		
薏苡仁	0.116	6.21	6.29	0.08	-0.47	0.23764
薏苡仁	0.132	6.94	6.48	-0.46		
薏苡仁	0.167	7.58	6.91	-0.67		
薏苡仁	0.217	8.29	7.56	-0.73		
薏苡仁	0.287	9.03	8.39	-0.64		
薏苡仁	0.369	9.55	9.11	-0.44		
薏苡仁	0.463	9.99	9.51	-0.48		
薏苡仁	0.585	10.24	9.72	-0.52		
薏苡仁	0.629	10.29	9.89	-0.40		

表五、蔗糖、氯化鋰、氯化鈉、氯化鉀、氫氧化鈉和亞硝酸鈉溶液之配置濃度與計算濃度差異

Sucrose (i=1)				LiCl (i=2)				NaCl (i=2)				KCl (i=2)				NaOH (i=2)				NaNO2 (i=2)			
Aw	Cme	Cca	偏差	Aw	Cme	Cca	偏差	Aw	Cme	Cca	偏差	Aw	Cme	Cca	偏差	Aw	Cme	Cca	偏差	Aw	Cme	Cca	偏差
0.9954	8.00%	8.08%	0.08%	0.9714	5.00%	4.79%	-0.21%	0.9714	5.00%	4.56%	-0.44%	0.9764	4.96%	4.77%	-0.19%	0.9558	4.95%	4.89%	-0.06%	0.9759	4.95%	4.52%	-0.43%
0.9914	13.50%	14.16%	0.66%	0.9338	10.00%	11.58%	1.58%	0.9338	10.00%	10.32%	0.32%	0.9561	9.92%	8.68%	-1.24%	0.9142	9.89%	9.44%	-0.45%	0.9553	9.90%	8.23%	-1.67%
0.99	15.00%	16.11%	1.11%	0.8912	15.00%	19.40%	4.40%	0.8912	15.00%	16.54%	1.54%	0.9319	14.88%	13.14%	-1.74%	0.8529	14.84%	16.08%	1.24%	0.931	14.85%	12.44%	-2.41%
0.9879	18.00%	18.89%	0.89%	0.838	20.00%	26.16%	6.16%	0.838	20.00%	23.89%	3.89%	0.9077	19.84%	17.39%	-2.45%	0.7912	19.78%	22.67%	2.89%	0.9062	19.80%	16.55%	-3.25%
0.9826	24.00%	25.19%	1.19%	0.7541	25.00%	35.48%	10.48%	0.7541	25.00%	34.61%	9.61%	0.8799	24.81%	22.04%	-2.77%	0.7185	24.73%	30.33%	5.60%	0.8748	24.75%	21.53%	-3.22%
0.9766	30.00%	31.30%	1.30%													0.6262	29.68%	39.88%	10.20%	0.8428	29.70%	26.33%	-3.37%
0.9335	50.00%	57.53%	7.53%																				
0.9264	55.00%	62.32%	7.32%																				

註:Cme:配置濃度(measured) Cca:計算濃度(calculated) 紅字表示偏差大於±3%

表六、水溶液之水活性濃度方程式

檢體名稱	估算之數學方程式 $LOD = B_0 + B_1x_{Aw} + B_2x_{Aw}^2 + B_3x_{Aw}^3 + B_4x_{Aw}^4$					R^2
	B0	B1	B2	B3	B4	
蔗糖	-82864.3	385375.4	-670391	517613.6	-149732	0.99761
氯化鋰	44.24319	-92.7806	306.2854	-426.219	170.256	0.99783
氯化鈉	-4227.53	19352.96	-32894.4	24829.54	-7060.67	0.99887
氯化鉀	-149618	646447.6	-1050000	752573.4	-202926	0.99999
氫氧化鈉	-958.327	5202.168	-10087.49347	8582.32	-2740.67	0.99887
亞硝酸鈉	29120.62	-126965	207708.3068	-150796	40931.93	0.99972

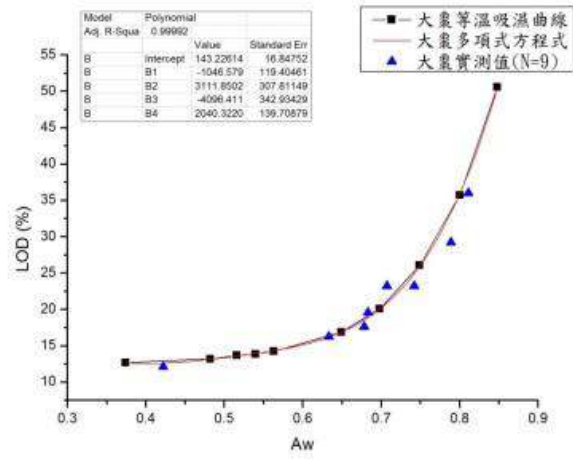


圖 1、大棗之等溫吸濕曲線

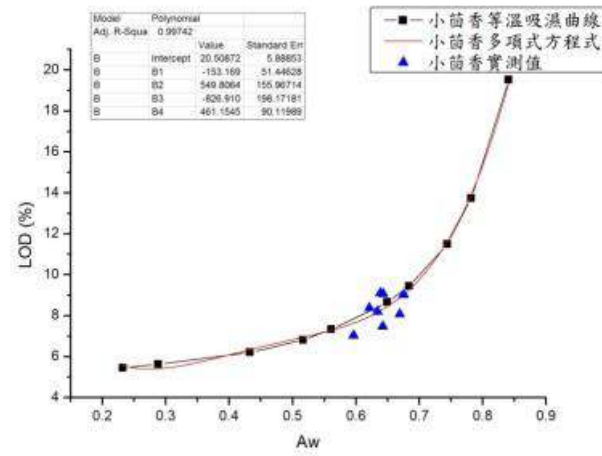


圖 2、小茴香之等溫吸濕曲線

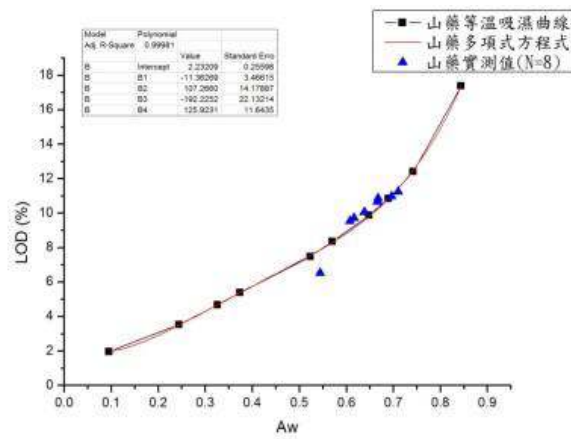


圖 3、山藥之等溫吸濕曲線

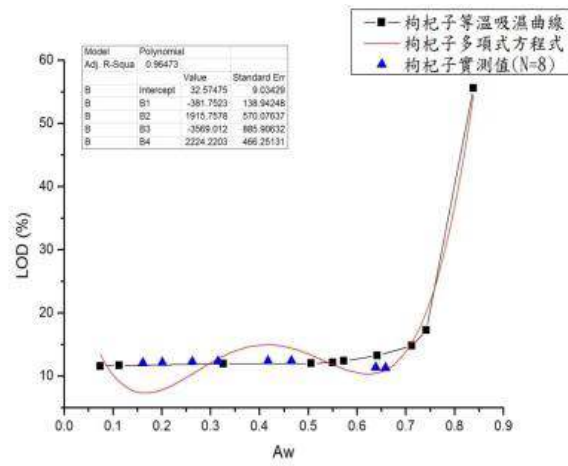


圖 4、枸杞子之等溫吸濕曲線

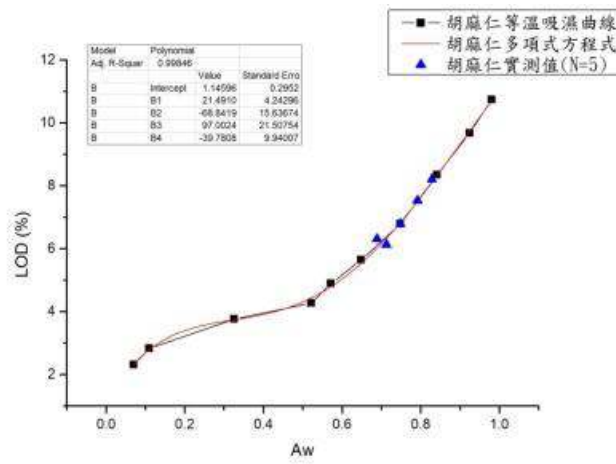


圖 5、胡麻仁之等溫吸濕曲線

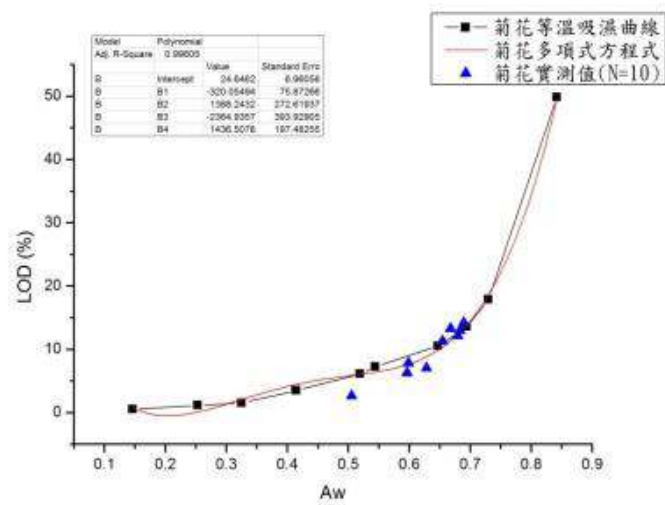


圖 6、菊花之等溫吸濕曲線

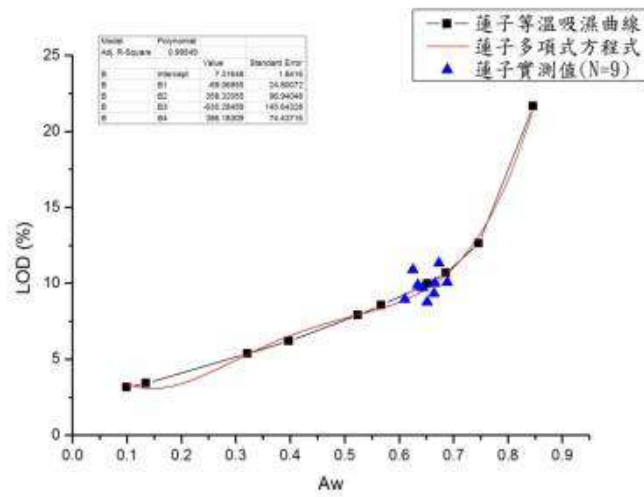


圖 7、蓮子之等溫吸濕曲線

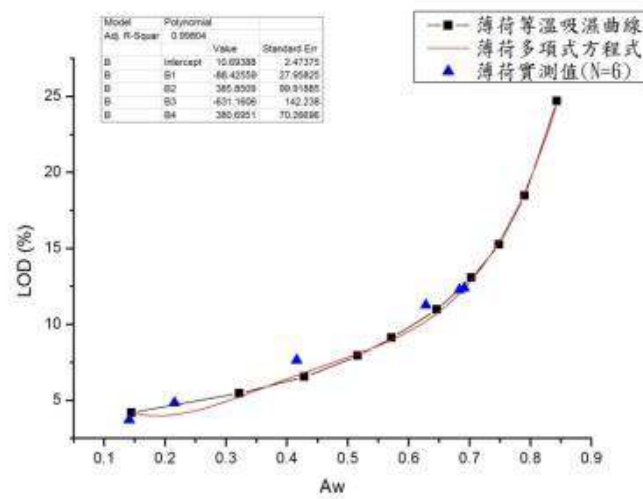


圖 8、薄荷之等溫吸濕曲線

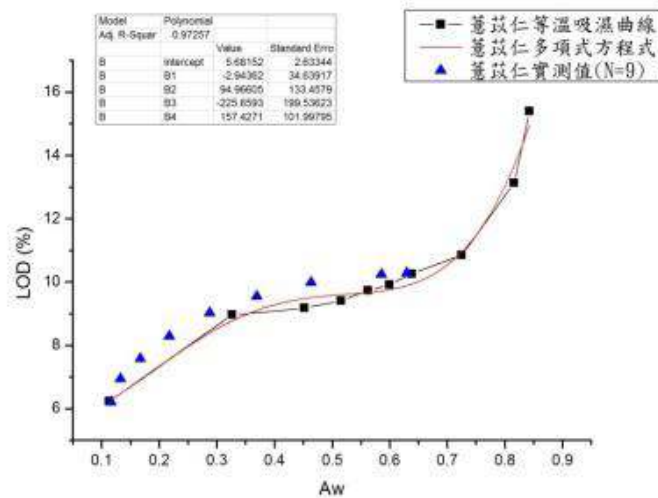


圖 9、薏苡仁之等溫吸濕曲線

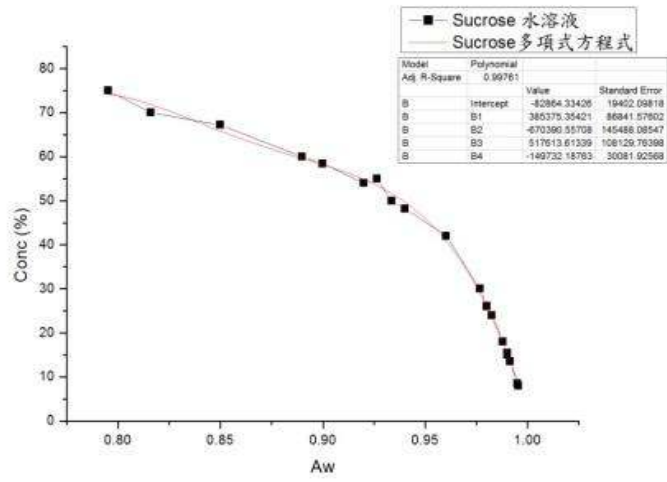


圖 10、蔗糖之水活性濃度曲線

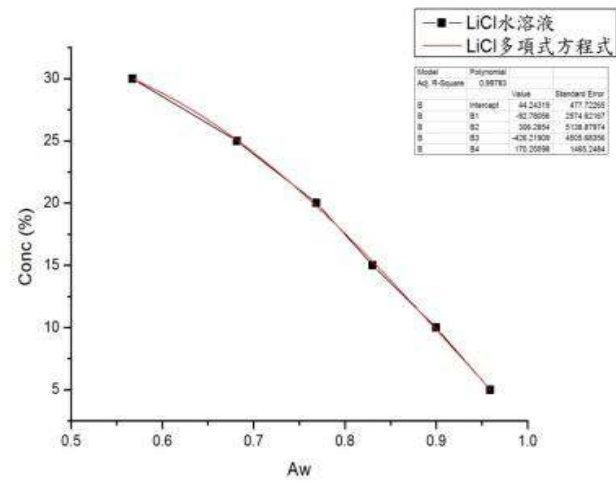


圖 11、氯化鋰之水活性濃度曲線

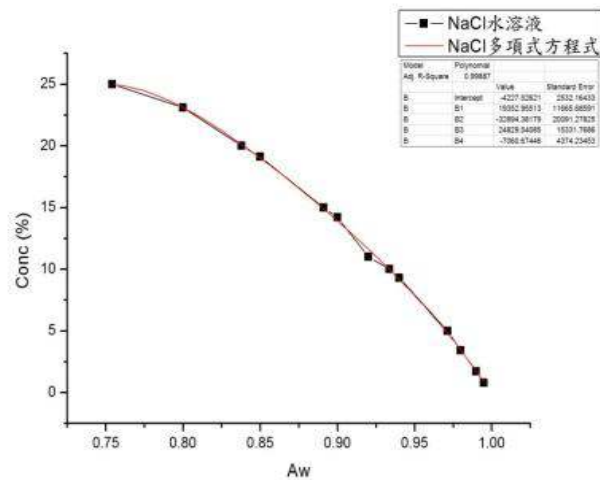


圖 12、氯化鈉之水活性濃度曲線

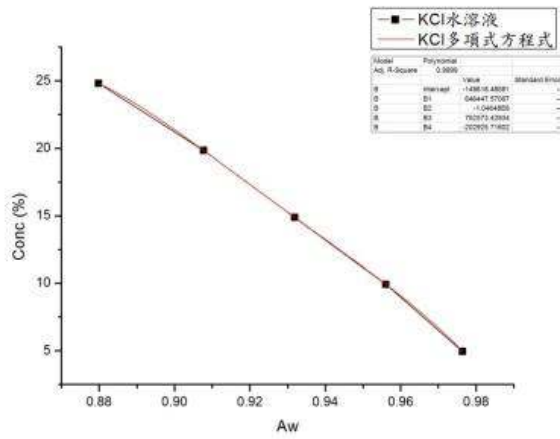


圖 13、氯化鉀之水活性濃度曲線

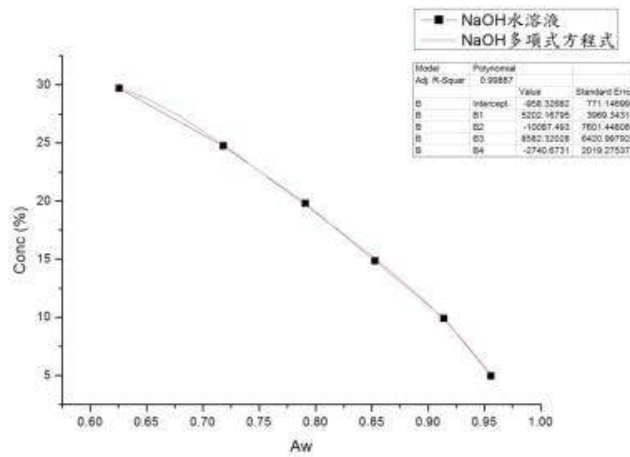


圖 14、氫氧化鈉之水活性濃度曲線

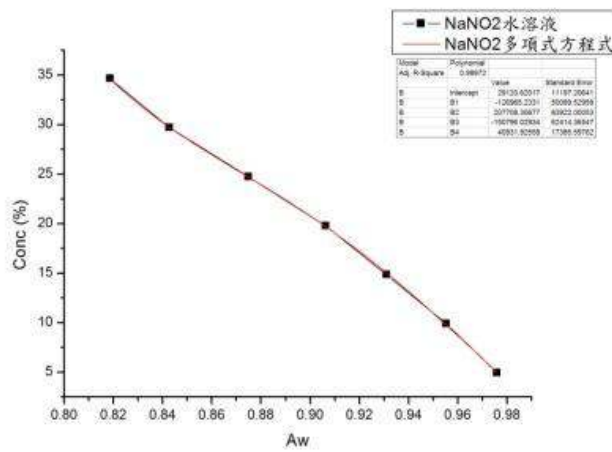


圖 15、亞硝酸鈉之水活性濃度曲線

柒、 討論

一、等溫吸濕曲線是藉由飽和鹽類溶液製造出來各式不同濕度的環境，所得到的水活性和平衡水分含量的對照資料。受限於實驗的經費與規模，只有大約 10 點去架構出等溫吸濕曲線，若能有更多點產生，將有助於提高等溫吸濕曲線的準確度。

二、使用 ORIGIN 8.0 之數學模式對等溫吸濕曲線進行估算與模擬，因為等溫吸濕曲線為倒 S 形曲線，至少需要 4 階的多項式方程式進行模擬，才能大致吻合包含相關資料，4 階的多項式方程式也符合計畫所需的可信度 (R^2 趨近於 1，表示多項式方程式可以適切的表現相關數據的關聯性)並和水活性文獻的模擬方式次方相當。注意的是多項式方程式次方越多，並不會提升實驗的準確率，反而造成計算繁複的困擾。

三、由各個食品的圖譜可以發現，市場收集之食品實測值(水活性+水分含量)均落於等溫吸濕曲線附近，也意味著落點分佈在模擬等溫吸濕曲線之多項式方程式的周圍。也驗證了水活性確實可以透過等溫吸濕曲線數學模式，以內插的方式，進行水分含量的估算。由表四中，進行了實測值和估算值的偏差，平均偏差和標準偏差。偏差值大多低於 3.0%，平均偏差和標準偏差都控制在有意義的低點，結果令人滿意。

四、水活性定義為該系統之平衡水蒸氣壓與在同溫度下之純水飽和蒸氣壓的比值，即 $A_w = P/P_0$ 。水溶液之蒸氣壓為 $P = X_1 P_0$ 。可以理解水溶液之水莫耳分率為 $X_1 = P/P_0 = A_w$ 。

以 $A_w = 0.92$ 的 11.0% 氯化鈉溶液，密度大約是 1.009 g/mL 為例， $A_w = 0.92 = X_1$ ，可知 $\text{mole}_{\text{H}_2\text{O}}:\text{mole}_{\text{NaCl}} = 92:8$ 。因為電解質水溶液具有依數性質(Colligative Properties)，氯化鈉的凡荷夫因子=2，所以，所推算出之氯化鈉莫耳數應折半計算；推算濃度為 11.01 %；2.42m；1.90 M。

結果顯示，濃度在 15% 以下與原始泡製濃度吻合(偏差在 3% 以下)。濃度超過

15%後，估算之濃度數據開始產生明顯偏差(偏高)，建議計算法使用於 15%以下之氯化鈉水溶液，可以獲得較佳之結果。

推測其原因可能是上述有關 i 值的修正僅適用於稀薄溶液，對於濃度較高的電解質溶液，其 i 值無法直接由化學式中的離子數來判斷。濃度愈稀時，帶正負電荷的離子相距較遠，能以單獨的粒子來影響依數性質，高濃度的溶液，離子成對的現象特別嚴重(i 值隨之變小)，帶正負電荷的離子相距較近，容易形成離子對，因而減少解離的粒子數，致使依數性質影響變小。

但研究結果顯示，計算出來的濃度不降反增。可見影響電解質溶液蒸氣壓的因子可能不只是 i 值的修正，應該還有離子的水合效應，當溶液濃度稀薄時，離子的水合效應微不足道，所以， i 值趨近於 2，但當濃度上升時，解離之離子會與水分子產生水合作用，水合作用力越強，對水分子的拉力越大，導致釋出之蒸氣壓較小，致使水活性值被低估，溶劑(水)的莫耳分率低估，致使溶質的濃度(%)被高估。

五、以 $A_w = 0.9826$ 的 24.0% 蔗糖水溶液，密度大約為 1.1 g/mL 為例，

$A_w = 0.9826 = X_1$ ，可知 $\text{moleH}_2\text{O}:\text{mole sucrose} = 9826:174$ 。因為蔗糖水溶液屬於非電解質水溶液，所以，凡荷夫因子=1；推算濃度為 25.19 %；0.98m；0.89 M。濃度 30%以下與原始泡製濃度吻合(偏差在 3%以下)。

推論高濃度的蔗糖溶液，蔗糖不會解離，故無離子干擾因素，但整體溶液的濃度大幅上升，致使整個溶液黏性上升，溶質對水分子的作用力加強。當溶液濃度稀薄時，濃度效應不明顯，但當溶液濃度變大時，明顯的溶質分子水合的效應就顯現出來了。會導致釋出之蒸氣壓較小，致使水活性值被低估，溶劑(水)的莫耳分率低估，致使溶質的濃度(%)被高估。

捌、 結論

- 一、 水活性值作為食品水分含量與水溶液濃度估算之快速量測工具，確實可行。
- 二、 不同的食品會具有不同之等溫吸濕曲線，水分含量估算必須透過等溫吸濕曲線的換算才能達成。不同的水溶液亦會有不同之水活性濃度曲線，濃度含量估算必須透過水活性濃度曲線的換算才能達成。
- 三、 隨機收集的食品檢體 (預先於 30°C 平衡)之檢測偏差，大部分都不超過 3%，表示等溫吸濕曲線快速推算含水率的方式有其可行性。
- 四、 使用水活性濃度曲線進行濃度估算時，具有相當之準確率。以此類推，應該可以適用於其他水溶液。
- 五、 等溫吸濕曲線是一項非常有價值的工具，未來還可以作為預測食品在儲存時可能的性質改變，也可作為包裝系統選擇計算的依據。

玖、 參考依據

1. Anthony M. Cundell and Anthony J. Fontana, Jr. 2009, Water Activity Applications in the Pharmaceutical Industry. PDA & DHI, USA
2. 孟憲紓，1998，中成藥分析 2nd. ed. p.58-60 人民衛生出版社 中國北京
3. 中華藥典編輯委員會，2005,中華藥典第五版補篇(中藥篇)附錄 p.15-16 台灣台北
4. AOAC, 2005, AOAC Official Method 978.18 Water Activity of Canned vegetables. Chapter 42, pp.1 Official Methods of Analysis of AOAC International. 18th Ed. AOAC International, Gaithersburg, MD, USA.
5. 日本防菌防黴學會，1999，21 世紀之生藥-漢方製劑, p325-326, 纖維社株式會社, 日本大阪
6. Raymond Chang, 2005, Chemistry p.190, McGRAW-HILL, New York USA
7. Silbergberg, 2005, Chemistry p.182, McGRAW-HILL, New York USA

【評語】 040215

兩位同學發展出新穎的水活性值作為食品中的水含量及無機晶體粉末水溶液濃度的快速量測方法，利用檢體的水活性與水含量作多點量測作圖，並結合數學模式模擬可快速得知水含量。學生對整個研究有完整的了解，作品極具有實用性，值得嘉獎。