

638.16 LA2/SP

TRABAJOS CIENTIFICOS DE LA UNIVERSIDAD DE CORDOBA

Universidad de Córdoba
Instituto de Ciencias de la Educación

BIBLIOTECA

17-10-77

REFERENCIA

Propiedades de sorción de humedad de los alimentos semisecos: actividad del agua de algunas mieles comerciales

F. J. Lázaro Alvarez



UNIVERSIDAD DE CORDOBA
CAMPUS BARRANCOLES - BIBLIOTECA

R 8807

K 337 815

D 229061

Servicio de Publicaciones
Universidad de Córdoba (España).

Trab. Cient. Univ. Córdoba No. 19 (1977)

**PROPIEDADES DE SORCION DE HUMEDAD DE LOS ALIMENTOS SEMISECOS:
ACTIVIDAD DEL AGUA DE ALGUNAS MIELES COMERCIALES***

F. J. Lázaro Alvarez**

RESUMEN

Se ha estudiado la actividad del agua de algunas muestras de miel comercial encontrándose que (1) tanto el contenido en agua como la actividad del agua varían dentro de amplios límites -típicos de los alimentos semisecos-, que (2) entre ambos parámetros no existe una estrecha relación lineal, probablemente debido a diferencias composicionales, por lo que es preferible expresar la estabilidad microbiana de la miel en función de su a_w y, finalmente, que (3) cuanto menor es el valor a_w de la miel tanto menor es su aroma.

PALABRAS CLAVE GENERICAS

Miel, alimentos semisecos, actividad del agua.

* Resumen de la Tesina de Licenciatura realizada bajo la dirección del Prof. Dr. A. Marcos Barra-
do, leída el 23-10-1974 y calificada de Sobresaliente.

** Cátedra de Tecnología y Bioquímica de los Alimentos, Facultad de Veterinaria, Universidad
de Córdoba (España).

INTRODUCCION

La principal causa de alteración de la miel es la fermentación. De las muestras de miel de la cosecha 1925 obtenidas por Pugh (1927) de la Cooperativa de Productores de Miel de Ontario (Canadá), el 3,3 % fermentaron en menos de un año y más de la cuarta parte en menos de dos años. En nuestro país la fermentación de la miel ocurre con frecuencia y causa actualmente graves pérdidas económicas a la industria apícola (Romero Fabre, 1972).

Desde hace mucho tiempo se sabe que la fermentación de la miel es causada fundamentalmente por la actividad metabólica de las levaduras y que su crecimiento está relacionado con el contenido en agua de la miel.

Se ha señalado (Martín, 1958a; Romero Fabre, 1972) que todas las mieles naturales no sometidas a tratamientos térmicos de pasteurización se encuentran contaminadas por levaduras potencialmente capaces de fermentarlas. Además de las levaduras también pueden desarrollarse en la miel hongos filamentosos (Tysset *et al.*, 1970).

El crecimiento de las levaduras osmófilas responsables de la fermentación de la miel es un proceso lento (Marvin *et al.*, 1931) dependiente, según se ha dicho, del contenido en agua del producto. Las mieles de escaso contenido en humedad no permiten el crecimiento de las levaduras, siendo éste en general tanto más rápido cuanto mayor es el contenido acuoso de la miel.

La naturaleza higroscópica de la miel, debida fundamentalmente a uno de sus dos principales azúcares componentes, la fructosa (el otro, la glucosa, es sólo ligeramente higroscópico), constituye la base de las variaciones del contenido acuoso del producto extraído y por tanto de su estabilidad antimicrobiana. Browne (1922) y Waters (1923) exponiendo muestras de miel a diferentes humedades atmosféricas comprobaron que el producto tendía a ajustar su contenido en humedad con el ambiente a una velocidad que decrecía progresivamente. En los Estados Unidos Martín (1938, 1939) comprobó que las muestras de miel líquida con un contenido en agua del 17,4 % no ganaban ni perdían humedad cuando se exponían a una atmósfera con el 58 % de humedad relativa. Posteriormente (1958a) halló los puntos de equilibrio correspondientes a diversas humedades relativas comprendidas entre el 52 % y el 81 % y observó que la velocidad de absorción de agua a altas humedades relativas era mayor que la velocidad de pérdida a bajas humedades relativas, pero que a humedades relativas muy bajas la velocidad de pérdida se reducía considerablemente a consecuencia de la formación de una película superficial seca y brillante en las muestras de miel que dificultaba la evaporación.

En vista de la variación del contenido en agua de la miel y de la relación entre éste y el riesgo de fermentación por crecimiento de levaduras osmófilas, se han efectuado estudios encaminados a expresar la estabilidad de la miel frente a la fermentación (o el crecimiento de las levaduras osmófilas contaminantes) basándose en el porcentaje de agua del producto.

Ya en 1928 Fabian y Quinet indicaron que un contenido acuoso del 21 % era crítico y que por encima del mismo ocurría la fermentación. En Canadá Lockhead

(1934) señaló que la miel cuyo contenido en humedad es inferior al 17,1 % no fermenta en un año y Fix y Palmer-Jones (1949) afirman que la miel de Nueva Zelanda no fermenta cuando el porcentaje de agua es inferior al 17,2 %. Estudiando en condiciones de laboratorio la fermentación de 700 muestras de miel Stephen (1938, 1946) comprobó que alrededor de la cuarta parte de las muestras fermentaron en menos de un año, produciéndose la alteración fundamentalmente en las muestras que contenían un 17-18 % de agua. El hecho de que la fermentación ocurriese preferentemente en las muestras con un contenido acuoso inferior al 19 % se explica por la mayor facilidad con que cristalizan. Marvin (1928) señaló que los cristales de glucosa sólo contienen un 9 % de agua de hidratación y por tanto su formación en la miel determina una elevación del porcentaje de agua en la fase líquida que favorece el crecimiento de las levaduras. Las principales levaduras osmófilas presentes en la miel, *Saccharomyces mellis* y *S. rosei*, se desarrollan cuando el contenido en humedad del producto excede del 20 % (Tysset *et al.*, 1970).

Basándose en este tipo de datos, que indican que en general el riesgo de fermentación de la miel aumenta al aumentar el porcentaje de humedad, en algunos países se han emitido disposiciones legales que regulan el porcentaje de agua permisible en las mieles de diferente categoría.

Recientemente sin embargo, el porcentaje de agua de los alimentos no se considera el mejor índice de su estabilidad frente a la alteración, debido a que no tiene en cuenta el estado del agua en el producto como resultado de las interacciones con los componentes sólidos. Las necesidades hídricas para el crecimiento de los diferentes microorganismos no pueden expresarse adecuadamente sobre la base del porcentaje de agua o contenido acuoso total, debido a que las diferencias composicionales de los sustratos alimenticios afectan al estado del agua. Se sabe que muchas propiedades físicas, químicas y biológicas de los alimentos (entre ellas la estabilidad frente a diversos tipos de alteración) se encuentran mucho más estrechamente relacionadas con el potencial químico o "actividad del agua" (a_w) de los sistemas alimentarios que con su contenido acuoso total (Makover *et al.*, 1943). El concepto termodinámico de la actividad del agua mide el agua libre presente en sistemas de múltiples componentes. Por ello actualmente se tiende a expresar la estabilidad de los alimentos y las necesidades hídricas para el crecimiento microbiano en términos de valores a_w .

Diversos investigadores (Scott, 1957; Pitt y Christian, 1968; Ayerst, 1969; Marshall *et al.*, 1971 y otros) han estudiado el efecto de la actividad del agua sobre el crecimiento de los microorganismos, estableciendo valores a_w mínimos, óptimos y, en algunos casos, máximos para el crecimiento, comparables a los de otros factores como la temperatura y el pH. Como es lógico, dado su mayor interés práctico, se ha prestado especial atención a los valores a_w mínimos (por debajo de los cuales cesa el crecimiento microbiano) y a los microorganismos capaces de crecer a bajos valores a_w . Corry (1973) ha tabulado los valores a_w mínimos hallados para muchas especies de bacterias, hongos y levaduras.

Existen grupos especiales de microorganismos, como las bacterias "halófilas", los hongos "xerófilos" y las levaduras "osmófilas", que pueden crecer a valores a_w muy bajos, siendo en general la a_w mínima de crecimiento de 0,75, 0,65 y 0,60 respectivamente (Mossel e Ingram, 1955). Para estos microorganismos se ha propuesto el término general de "osmotolerantes" ya que aunque la a_w mínima de crecimiento es comparativamente baja, el valor a_w óptimo de crecimiento (sobre todo en el caso de las levaduras) suele ser elevado y aproximarse al de los microorganismos no osmófilos (Ingram, 1957; Onishi, 1963; Anand y Brown, 1968).

La a_w mínima para el crecimiento de las levaduras osmotolerantes oscila, según Pouncy y Summers (1939), entre 0,75 y 0,69. Onishi (1957) ha hallado para *S. rouxii*,

levadura que se encuentra en la miel, valores a_w mínimos de crecimiento comprendidos entre 0,84 - 0,86.

Para un porcentaje acuoso dado, la a_w de los alimentos varía con las diferencias cuali y cuantitativas de los componentes sólidos del producto. Es posible, por tanto, que mieles con el mismo porcentaje de agua posean diferentes valores a_w debido a diferencias composicionales, en cuyo caso sería mucho más conveniente, a efectos de estabilidad frente a la fermentación y de categorización de las mieles, hacer uso de los valores a_w en lugar de los porcentajes de agua. En los Estados Unidos White (1957), analizando la composición en azúcares de las mieles, halló que de los dos componentes cuantitativamente más importantes la fructosa (más higroscópica) oscilaba entre el 27% y el 42 % y la glucosa (menos higroscópica) variaba entre el 22 % y el 41 %. Los rangos de oscilación hallados para los mencionados azúcares por Romero Fabre (1972) en 80 muestras de mieles levantinas fueron 32-42 % y 24-37 %, respectivamente. Como es lógico, en los productos formulados las diferencias composicionales pueden ser sumamente amplias.

En vista de (1) la importancia económica que para la industria apícola tiene el problema de la fermentación de la miel, (2) de la constante presencia de levaduras osmótolerantes en las mieles naturales no sometidas a pasteurización, (3) de la actual tendencia a expresar la conservabilidad de los productos en función de su a_w en lugar de su contenido acuoso total y (4) de la carencia absoluta de datos sobre los valores a_w de las mieles de nuestro país, se ha planteado el presente trabajo con la finalidad de (a) determinar los valores a_w de una diversidad de "mieles comerciales" españolas y (b) comprobar si como resultado de las diferencias composicionales no existe una correlación absoluta entre el porcentaje de agua y el valor a_w de cada una de las muestras.

MATERIAL Y METODOS

Muestras de miel. Las muestras se prepararon de acuerdo con los métodos de análisis de la AOAC (1965) a partir de 17 tarros de producto adquiridos en el comercio durante los meses de abril y mayo de 1973. Todos los tarros fueron elegidos al azar entre otras tantas marcas comerciales diferentes de producto vendido como "miel", no teniendo en cuenta en la elección si se trataba de miel pura de abejas o de productos formulados. Los tarros de miel se mantuvieron durante la época de adquisición a temperatura ambiente.

Determinación del contenido en agua. Se hizo por el procedimiento refractométrico descrito por la AOAC (1965) midiendo a 20° C el índice de refracción de las muestras de miel con refractómetro de Abbé y calculando el porcentaje de agua mediante la tabla de Chataway (1935).

Medida de la actividad del agua. En la determinación de la a_w de las muestras de miel se siguió el método de la velocidad de sorción (Landrock y Proctor, 1951) midiendo en diferentes momentos la ganancia o pérdida de peso de las muestras mantenidas en atmósferas estáticas con diferentes humedades relativas constantes y calculando por interpolación gráfica la humedad relativa en equilibrio en que no se produce variación del peso de las muestras.

Para obtener diferentes humedades relativas constantes se emplearon los sistemas de tres fases (vapor/líquido/sólido) de Rockland (1960), constituidos por soluciones saturadas (con gran exceso de material cristalizado) de sales estables, cuyos bajos coeficientes de temperatura permiten obtener diferentes grados de humedad, prácticamente constantes ante moderados cambios de temperatura. Las sales empleadas, disueltas a saturación, producen humedades relativas esencialmente invariables (± 1 %) a temperaturas comprendidas entre 15 y 25° C (Rockland, 1960).

En series de pesasustancias de 2,5 cm de diámetro y 1,5 cm de altura, previamente tarados con balanza analítica, se pusieron cantidades de aproximadamente 1 g de cada una de las muestras de miel y después de pesarlos con exactitud en balanza analítica se introdujeron en la atmósfera de una serie de desecadores que contenían en su base las mencionadas soluciones salinas. Los desecadores se mantuvieron a una temperatura de 20° C y los pesasustancias con el producto se pesaron con balanza analítica después de diversos períodos de difusión.

Para calcular por interpolación gráfica la a_w de las muestras de miel se utilizaron los datos obtenidos a los 10 días de difusión ya que, como muestra la Figura 1, la variación media del peso del producto es considerable en tal momento siendo mínimo el riesgo de fermentación microbiana.

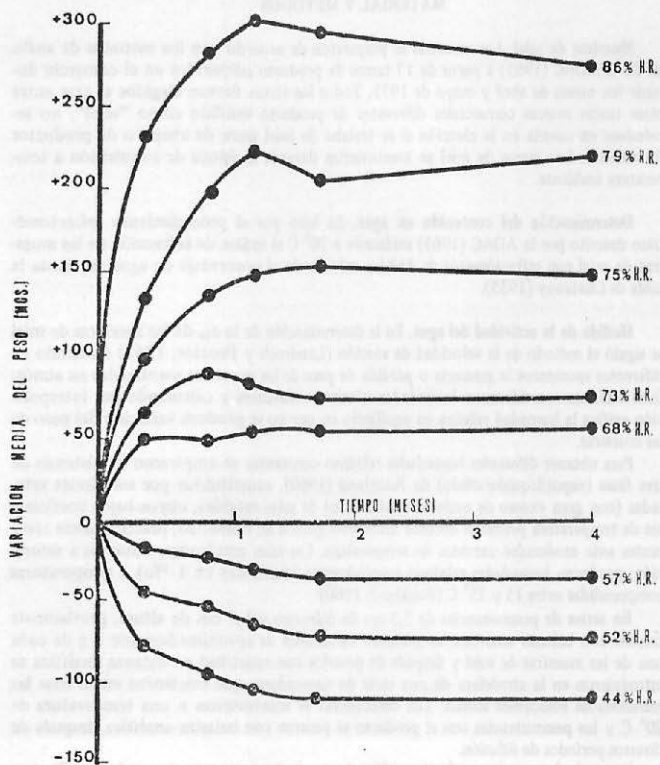


FIGURA 1. Variación media del peso de las muestras de miel mantenidas a diferentes humedades relativas (superficie de difusión aproximada = 5 cm²).

RESULTADOS Y DISCUSION

Manteniendo a diferentes humedades relativas 17 muestras de mieles comerciales y determinando en diversos momentos la ganancia o pérdida medias de agua de las mismas se construyó la gráfica de sorción de humedad representada en la Figura 1. En ella puede verse que en las condiciones experimentales del presente trabajo todas las curvas de absorción de humedad alcanzan el valor máximo (ganancia de peso) poco después de transcurrido un mes de difusión aproximadamente, mientras que las curvas de desorción alcanzan su valor mínimo (máxima pérdida de peso) casi a los dos meses. Del examen de los datos se deduce que la velocidad de absorción es mayor que la velocidad de desorción, lo que concuerda con lo observado por Martin (1958a).

A partir de los 30 días de difusión en las muestras mantenidas a las humedades relativas más altas se registra una disminución de peso. Coincidiendo con la disminución de peso se observó a simple vista (a los 50 días del comienzo de la prueba) la presencia en dichas muestras de colonias de hongos y de un velo superficial formado, según se comprobó mediante examen microscópico, por crecimiento masivo de levaduras. La liberación de productos volátiles por la fermentación microbiana de la miel explica el descenso de las curvas de sorción.

Puesto que a los diez días de difusión la sorción de humedad sobrepasaba en general el 50 % del valor final y la variación del peso respecto al original de las muestras era fácilmente mensurable y puesto que en tal momento el riesgo de fermentación del producto por crecimiento microbiano era mínimo, las ganancias y pérdidas de peso de las muestras ocurridas a los diez días se eligieron para calcular por interpolación gráfica la a_w de las muestras de miel.

En la Tabla 1 se expone el contenido acuoso y la actividad del agua de las muestras de miel objeto de estudio. El porcentaje de agua de tres de las 17 muestras examinadas, superior al 21 %, no pudo determinarse por salirse de los límites de la tabla de Chataway. La variada procedencia de las muestras explica la amplia variación del contenido acuoso, entre el 15,4 % y más del 21 %. Romero Fabre (1972) analizando 50 muestras de miel procedentes de la Cooperativa Apícola de Castellón halló porcentajes de agua que oscilaron entre el 16,6 % y el 20,6 % (media \pm desviación estándar = $18,8 \pm 1,06$ %) y en 30 muestras procedentes del Puerto de Castellón y de los comerciantes el margen de variación, exceptuada una muestra que excedió del 21 %, fue del 17,1 % al 20,6 % (media \pm desviación estándar = $18,8 \pm 1,09$ %).

Los valores a_w también oscilaron dentro de amplios límites (0,50 - 0,75) siendo la a_w media (\pm desviación estándar) de 0,61 (\pm 0,08). Tanto por su contenido en agua como por la actividad del agua, la miel, a pesar de su estado líquido, tiene que considerarse a efectos de estabilidad como un alimento semiseco ya que los correspondientes valores caen dentro de los límites establecidos para los alimentos semisecos (Kaplow, 1970; Labuza *et al.*, 1970; Brockmann, 1970).

La Figura 2 muestra el diagrama de dispersión obtenido representando el contenido acuoso frente a la actividad del agua de las muestras de miel. La figura incluye la línea

TABLA 1. Contenido en agua y actividad del agua de las muestras de miel.

Muestra	H ₂ O p. 100	<i>a_w</i>
1	17,8	0,565
2	16,0	0,505
3	18,2	0,740
4	18,2	0,570
5	17,4	0,560
6	19,0	0,610
7	17,2	0,570
8	17,2	0,570
9	16,2	0,545
10	21,0	0,745
11	21,0	0,745
12	18,2	0,575
13	19,4	0,680
14	21,0	0,735
15	19,0	0,605
16	16,4	0,520
17	15,4	0,540

de trazos discontinuos construida con los puntos de equilibrio determinados por Martin (1958a) exponiendo muestras de miel a diferentes humedades relativas, según la cual entre el porcentaje de agua de la miel y la H.R.E. existe una relación positiva no lineal. La línea continua de la mencionada figura es la curva de aproximación trazada con los datos obtenidos en el presente trabajo y con los obtenidos por Alcalá Aguilera (datos no publicados). A diferencia de lo observado por Martin (1958a) la curva de aproximación indica que entre ambas variables (% H₂O y *a_w*) existe, en conjunto, una relación positiva de tipo lineal.

Aunque en general el contenido acuoso de las muestras de miel esté positivamente relacionado con la actividad del agua, el grado de dispersión de las muestras individuales es en la mayoría de los casos bastante superior al que sería de esperar aun admitiendo un error experimental relativamente amplio (± 2 % en la *a_w* y $\pm 0,5$ % en el contenido acuoso).

Las desviaciones individuales de la curva de aproximación probablemente sean debidas a las variaciones en la composición química de las muestras de miel natural (fundamentalmente en las proporciones relativas de los principales componentes sólidos, fructosa y glucosa) o a diferencias en la formulación de los productos sucedáneos.

En el diagrama de dispersión puede verse que muestras de miel que de acuerdo con su porcentaje de agua (18,2 %) tendrían la misma estabilidad frente a la fermentación, de acuerdo con sus valores *a_w* (0,57 y 0,70) poseerían estabilidades muy diferentes. Puesto que el crecimiento microbiano está mucho más estrechamente relacionado con la actividad del agua que con el contenido acuoso total, es evidente, como se deduce de los resultados obtenidos, que la estabilidad de la miel debe expresarse en función de su *a_w* y que ésta debe ser también tenida en cuenta en la categorización de las mieles.

Durante la realización del presente trabajo se hizo una observación que puede ser interesante y que está siendo objeto de estudio (Mora Ventura, datos no publicados), la debilitación de la intensidad del olor a miel, hasta su total desaparición, cuando las muestras se exponen a humedades relativas decrecientes. La formación a bajas humedades relativas de una película superficial parcialmente deshidratada (Martin, 1958a) explica la dificultad de difusión no sólo del agua sino de cualquier otra sustancia.

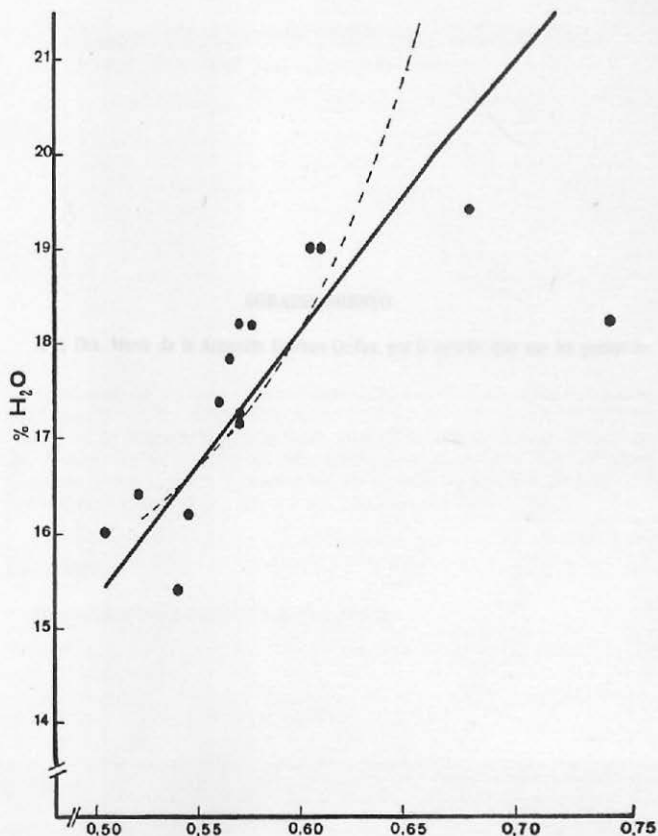


FIGURA 2. Diagrama de dispersión obtenido representando el contenido en agua vs. la actividad del agua de las muestras de miel.

WATER ADSORPTION CHARACTERISTICS OF SUBSTITUTED HONEYCOMB LIGNIN
WATER ACTIVITY OF SOME COMMERCIAL HONEY SAMPLES

AGRADECIMIENTO

A la Dra. María de la Asunción Esteban Quílez, por la ayuda que me ha prestado.

In this study on the water activity of some commercial honey samples, it has been found that (1) both the water content and the water activity vary between water activity typical for the honey-water systems studied; that (2) for industrial samples there are not, probably due to compositional differences, a linear relationship between these quantities, as that is, at a higher value, to indicate the measured water activity of honey; and finally (3) that the lower the a_w value of honey is the lower its moisture content.

KEY WORDS

Honey, moisture content analysis, water activity.

WATER SORPTION PROPERTIES OF INTERMEDIATE MOISTURE FOODS: WATER ACTIVITY OF SOME COMMERCIAL HONEY SAMPLES.

SUMMARY

In this study on the water activity of some commercial honey samples it has been found that (1) both the water content and the water activity vary between wide limits—typical for the intermediate moisture foods—, that (2) for individual samples there are not, probably due to compositional differences, a linear relationship between those parameters, so that a_w is a better value to indicate the microbial stability of honey, and finally (3) that the lower the a_w value of honey is the lesser is its flavour.

KEY WORDS

Honey, intermediate moisture foods, water activity.

BIBLIOGRAFIA

- ALCALA AGUILERA, M., Datos no publicados.
- ANAND, J. C. and BROWN, A. D. (1968) *J. gen. Microbiol.*, 52, 205.
- AOAC (1965) Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, 10th ed., Washington, D. C.
- AYERST, G. (1969) *J. stored Prod. Res.*, 5, 127.
- BROCKMANN, M. C. (1970) *Fd Technol.*, 24, 896.
- BROWNE, C. A. (1922) *J. industr. Engng Chem.*, 14, 712.
- CHATAWAY, H. D. (1935) *Canad. Bee J.*, 43, 215.
- CORRY, JANET E. L. (1973) *Progress Ind. Microbiol.*, 12, 73.
- FABIAN, F. W. and QUINET, R. I. (1928) *Tech. Bull. Mich. agric. Exp. Sta.* No. 92.
- FIX, W. J. and PALMER-JONES, T. (1949) *N.Z. J. Sci. Tech. Sect. A.*, 31, 21.
- INGRAM, M. (1957) en *Microbial Ecology*, 7.^o Simposio de la Sociedad de Microbiología General, Cambridge University Press.
- LABUZA, T. P., TANNENBAUN, S. R. and KAREL, M. (1970) *Fd Technol.*, 24, 534.
- LANDROCK, A. H. and PROCTOR, B. E. (1951) *Fd Technol.*, 5, 332.
- LOCKHEAD, A. G. (1934) *Progr. Rep. Dom. agric. Bact. for 1931-1933*, 12.
- MAKOVER, B. and DEHORITY, G. L. (1943) *Ind. Eng. Chem.*, 35, 193.
- MARSHALL, B. J., OHYE, D. F. and CHRISTIAN, J. H. B. (1971) *Appl. Microbiol.*, 21, 363.
- MARTIN, E. C. (1938) M. S. Thesis, Cornell University.
- MARTIN, E. C. (1939) *J. econ. Ent.*, 32, 660.
- MARTIN, E. C. (1958a) *Bee World*, 39, 165.
- MARVIN, G. E. (1928) *J. econ. Ent.*, 21, 363.
- MARVIN, G. E. and others (1931) *J. agric. Res.*, 43, 121.
- MORA VENTURA, M.^a TERESA, Comunicación personal.
- MOSSEL, D. A. A. and INGRAM, M. (1975) *J. Appl. Bact.*, 18, 232.
- KAPLOW, M. (1970) *Fd Technol.*, 24, 896.
- ONISHI, H. (1957) *Bull. agric. Chem. Soc. Japan*, 21, 137.
- ONISHI, H. (1963) *Ad. Fd Res.*, 12, 53.
- PITT, J. I. and CHRISTIAN, J. H. B. (1968) *Appl. Microbiol.*, 16, 1853.

- POUNCY, A. E. and SUMMERS, B. C. L. (1939) *J. Soc. Chem. Ind.*, 58, 162.
- PUGH, R. M. (1927) M. S. Thesis, Cornell University.
- ROCKLAND, L. B. (1960) *Anal. Chem.*, 32, 1375.
- ROMERO FABRE, PIEDAD (1972) Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid.
- SCOTT, W. J. (1957) *Adv. Fd Res.*, 7, 83.
- SNOW, D. (1949) *Ann. Appl. Biol.*, 36, 1.
- STEPHEN, W. A. (1938) *Canad. Bee J.*, 46, 93.
- STEPHEN, W. A. (1946) *Sci. Agric.*, 26, 258.
- TYSSET, C., DURAUD, C. et TALERCIO, Y. P. (1970) *Rev. Med. Vet.*, 146.
- WATERS, R. (1923) *N.Z. J. Agric.*, 26, 105.
- WHITE, J. (1957) *Bee World*, 38, 57.