

638.16 MOR/sp

# TRABAJOS CIENTIFICOS DE LA UNIVERSIDAD DE CORDOBA

Universidad de Córdoba

Instituto de Ciencias de la Educación

BIBLIOTECA

14-10-77

REFERENCIA

## Actividad del agua de la miel y retención de sustancias volátiles aromáticas

Maria Teresa Mora Ventura



UNIVERSIDAD DE CORDOBA  
CAMPUS RABANALES - BIBLIOTECA

R 2809

K 337809

D 229018

Servicio de Publicaciones  
Universidad de Córdoba (España).

Trab. Cient. Univ. Córdoba

No. 21 (1977)

## ACTIVIDAD DEL AGUA DE LA MIEL Y RETENCION DE SUSTANCIAS VOLATILES AROMATICAS\*

Maria Teresa Mora Ventura\*\*

### RESUMEN

La actividad del agua de la miel influye en la liberación/retención de sustancias volátiles aromáticas, existiendo entre la actividad del agua y el aroma de la miel una relación positiva. Este efecto de naturaleza física, en el que interviene un fenómeno de superficie, es explicable a la luz de la teoría de la deshidratación de alimentos líquidos y de la teoría de la difusión selectiva. En una población de muestras de miel la influencia de la actividad del agua sobre el aroma queda enmascarada por el mayor efecto que sobre el mismo tiene la procedencia floral.

### PALABRAS CLAVE

Miel, aroma y  $a_w$ , retención de volátiles y  $a_w$ .

\* Tesina de Licenciatura realizada bajo la dirección del Prof. Dr. A. Marcos Barrado, leída el 10-10-1975 y calificada de Sobresaliente.

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

## INTRODUCCION

El aroma de la miel es un importante factor de calidad que siempre debe tenerse en consideración en el control de la calidad del producto y que preocupa a los apicultores y envasadores.

Según White y Underwood (1974) las características generales de la miel natural (composición en azúcares, aroma y color) dependen casi exclusivamente de su origen floral.

Tanto el olor como el color de la miel varían ampliamente con la procedencia del néctar, existiendo entre ambas características de calidad una relación, en el sentido de que, en general, las mieles de color pálido poseen un aroma suave en comparación con las mieles de color oscuro, caracterizadas por su olor más intenso (White y Underwood, 1974).

El aroma de la miel se debe a la presencia de diminutas cantidades de una serie de sustancias odoríferas volátiles que forman una compleja mezcla. Tschogowadse *et al.* (1973) analizaron por cromatografía en fase gaseosa 20 muestras de miel procedentes de diferentes partes de Georgia (U.R.S.S.) detectando 27 componentes aromáticos de los que identificaron 17.

Durante la manipulación y el almacenamiento de la miel pueden liberarse componentes volátiles responsables del aroma, que determinan la disminución o la pérdida de la fragancia original del producto.

El problema de la retención/liberación de sustancias volátiles es de gran interés en tecnología de los alimentos, y particularmente en los procesos de deshidratación y liofilización, por su incidencia en el aroma de los productos deshidratados. Aunque durante su procesado y almacenamiento los productos alimenticios pueden perder aroma a consecuencia de reacciones químicas, lo común sin embargo es que sean mucho más cuantiosas las pérdidas de aroma de tipo físico.

Thijssen y colaboradores, en el Laboratorio de Tecnología Física de la Universidad Tecnológica de Eindhoven (Holanda), y el equipo de investigación dirigido por Karel, en el Departamento de Nutrición y Ciencia de los Alimentos del M. I. T. (EE. UU.), han efectuado numerosos estudios sobre la retención de sustancias volátiles aromáticas durante la deshidratación y liofilización de sistemas modelo a base de carbohidratos y diversos compuestos volátiles en los que los carbohidratos son insolubles.

Durante la deshidratación y liofilización de los alimentos, la pérdida de sustancias volátiles aromáticas, no combinadas químicamente, es directamente proporcional al valor de sus coeficientes de difusión, no influyendo apenas sus volatilidades relativas. Los coeficientes de difusión de los componentes volátiles disminuyen al aumentar el peso molecular. Para cada componente volátil, y para las moléculas de agua, los coeficientes de difusión disminuyen considerablemente al aumentar la concentración de solutos, siendo mucho mayor la dependencia relativa de los productos volátiles aromáticos debido a su menor concentración. Por encima de una concentración de solutos "crítica", dependiente a su vez de la naturaleza de los solutos, los componentes volátiles son completa-

mente retenidos. La citada concentración crítica disminuye al aumentar el tamaño molecular de los componentes volátiles y aumenta con la temperatura. La retención del aroma durante los procesos evaporativos es máxima por tanto, cuando al comienzo del proceso la pérdida de agua es muy rápida y la concentración de solutos en la interfase líquido-gas alcanza pronto el valor crítico (Thijssen, 1972).

En los sistemas deshidratados los componentes volátiles quedan retenidos en parte por adsorción a los componentes sólidos y, sobre todo, por quedar capturados e inmovilizados en microrregiones formadas, durante la deshidratación, en la matriz amorfa de soluto. La microscopía óptica y electrónica han evidenciado la existencia de microrregiones secuestradoras, cuyo tamaño varía con la polaridad de los componentes orgánicos volátiles y cuyo tamaño y número aumenta con el peso molecular de las sustancias volátiles. Investigaciones recientes utilizando sistemas modelo liofilizados, a base de carbohidratos, han demostrado que los polisacáridos son menos eficaces en la retención de compuestos volátiles que los azúcares, debido a que por su menor movilidad tardan más en formar microrregiones impermeables. También según la teoría de las microrregiones, la retención de sustancias aromáticas aumenta al aumentar la concentración de sólidos hasta alcanzar una concentración límite, que depende de la naturaleza del soluto y de la naturaleza y concentración de la sustancia volátil (Karel, 1973).

Cuando los sistemas deshidratados absorben agua se produce una liberación de compuestos volátiles, —cuyo grado depende de la cantidad de agua captada y de la naturaleza de la matriz de soluto— debido a que las microrregiones pierden su integridad estructural al ser sensibles al agua. Esta hidrolabilidad de las microrregiones se ha demostrado claramente en experiencias de humidificación de sistemas liofilizados a base de carbohidratos y alcohol. Exponiendo un sistema liofilizado de polivinil-pirrolidona (PVP) y l-propanol a una serie de humedades relativas constantes, se ha podido demostrar que, a las humedades relativas en equilibrio con cantidades de agua de hidratación verdadera de la PVP inferiores al valor de la monocapa B.E.T. (de aproximadamente 12,5 g de agua/100 g de PVP seca), la liberación de alcohol es mínima (probablemente debida a desadsorción y/o fuga de microrregiones imperfectas), mientras que una vez alcanzado dicho valor, a una humedad relativa de equilibrio del 30 %, se inicia una sustancial liberación de volátiles por pérdida de la impermeabilidad de las microrregiones, que es tanto mayor cuanto mayor es el contenido en agua del sistema.

Estudiando la actividad del agua de la miel, Lázaro Alvarez (1974) observó que el olor de las muestras expuestas a diferentes humedades relativas constantes decrecía con la humedad relativa; atribuyó este hecho a la formación en el producto de una película superficial que actuaba como barrera frente a la evaporación de agua y de sustancias volátiles con una eficacia creciente con su grado de deshidratación.

Tomando como punto de partida la antedicha observación, no habiendo encontrado en la bibliografía científica publicaciones que hagan referencia a la posible relación entre el aroma de la miel y su contenido en agua o su actividad del agua y pensando que el conocimiento de tal relación puede ser útil a efectos de envasado de la miel, se ha planteado el presente estudio para obtener información al respecto.

## MATERIAL Y METODOS

**Muestras de miel.**— El presente estudio se ha realizado sobre 72 muestras de miel "comercial", adquiridas al azar sin tener en consideración si se trataba de miel natural pura o de productos sucedáneos elaborados.

Las muestras N.<sup>o</sup> 1 a 17, cuya actividad del agua fue determinada por Lázaro Alvarez (1974), se adquirieron durante los meses de abril y mayo de 1973 y se conservaron almacenadas en frigorífico a una temperatura de 4<sup>o</sup> C hasta el momento de iniciar este trabajo.

Las muestras N.<sup>o</sup> 18 a 36 se recogieron en el mes de agosto de 1973, permaneciendo también almacenadas en frigorífico, y las muestras N.<sup>o</sup> 37 a 72 durante los meses de agosto, septiembre y octubre de 1974. La actividad del agua de todas estas muestras fue determinada por la autora en conjunción con Alcalá Aguilera (1975).

La toma de muestras de producto de los diferentes tarros, tanto para la determinación de la actividad del agua como para la evaluación del aroma, se hizo de acuerdo con los métodos de análisis de la A.O.A.C. (1965).

**Evaluación del aroma de muestras de miel mantenidas a diferentes humedades relativas constantes.** Se hizo paralelamente a la prueba de la determinación de la  $a_w$  de las muestras 18 a 36 (ambas inclusive) en las condiciones descritas por Alcalá Aguilera (1975). Al cabo de la primera semana de exposición de las muestras de miel a las diversas humedades relativas —después de la pesada utilizada para calcular los valores  $a_w$ — los desecadores conteniendo soluciones salinas saturadas para obtener HH.RR. constantes, que cubrían el margen 44 % al 86 %, fueron codificados al azar con letras (en sustitución de la cifra indicativa del porcentaje de humedad relativa) y presentados para su olfacción a cada uno de los miembros aislados de un equipo de diez jueces constituido por personal vinculado a la Cátedra (panel del laboratorio) para que emitiesen una calificación sobre el olor detectado de acuerdo con la escala incluida en el estadiillo a cumplimentar (Figura 1). Terminada la prueba se calculó la calificación media correspondiente a las muestras de cada desecador.

El ensayo organoléptico se repitió a intervalos semanales hasta transcurrir un mes desde el comienzo de la exposición de las muestras de miel a las diferentes humedades relativas, momento en que se obtuvo la calificación media global de todas las pruebas parciales.

**Evaluación del aroma de una muestra de miel expuesta a una corriente de aire de humedad relativa controlada.** Para obtener un flujo de aire con humedad relativa constante se construyó un aparato similar al descrito por Wilson (1921) para determinar la H.R.E. El aparato (Figura 2) consta de una bala de aire comprimido provista de manómetros (para medir la presión del gas almacenado y la del sistema) y regulador de flujo, un frasco lavador conectado a un embudo de separación y a una columna rellena de fibra de vidrio cuyo extremo distal está conectado a un tubo de desecación en U y éste a su vez a un embudo.

Fecha..... Prueba N.º.....

Nombre.....

**MUESTRA**                      **CALIFICACION(\*)**

Q                                      .....

J                                      .....

S                                      .....

D                                      .....

F                                      .....

R                                      .....

V                                      .....

P                                      .....

M                                      .....

- 
- (\*) No olor "a miel" 0  
Ligero olor "a miel" 1  
Olor normal "a miel" 2  
Intenso olor "a miel" 3

NOTA: La primera muestra (Q) posee olor normal a miel (2).

FIGURA 1. Hoja a cumplimentar, indicando el baremo de puntuación, en la evaluación organoléptica del aroma de la miel.

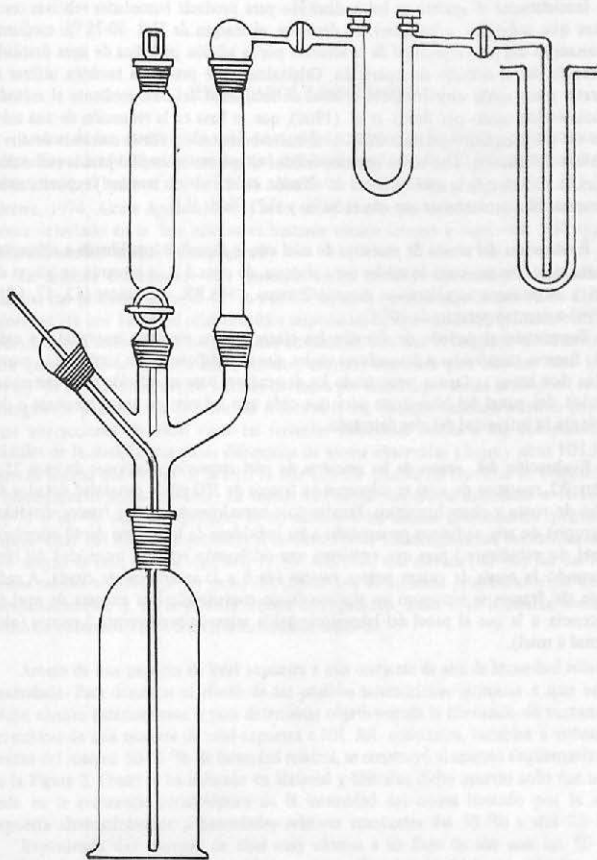


FIGURA 2. Aparato empleado para estudiar la liberación/retención de los componentes volátiles aromáticos de la miel.

En el tubo en U se introdujeron anillos de Raschig —previamente impregnados en una muestra de miel muy olorosa y perfectamente escurridos— y en el frasco lavador se puso una solución de ácido sulfúrico con una H.R.E. del 50 %, cierta cantidad de perlas de vidrio y un densímetro apropiado. Seguidamente se dejó pasar a través del sistema una corriente de aire con una velocidad de flujo de 50 cc/min.

Inicialmente el aparato se había diseñado para producir humidades relativas constantes que cubriesen, a los intervalos deseados, el margen de H.R. 50-75 % mediante la variación del peso específico de la solución por la adición periódica de agua destilada contenida en el embudo de separación. Originalmente se pretendía también utilizar el aparato para medir objetivamente el nivel de intensidad del olor mediante el método colorimétrico usado por Brody *et al.* (1960), que se basa en la reducción de una solución de permanganato potásico 0.001 N al hacer borbotar en ella la corriente de aire a la salida del sistema. Tras varios intentos fallidos el aparato se empleó para la evaluación subjetiva del olor de la miel (pruebas de olfacción en el embudo terminal) expuesta alternativamente a corrientes de aire con el 50 % y el 75 % de H.R.

**Evaluación del aroma de muestras de miel con la superficie equilibrada a diferentes valores  $a_w$ .** Seis muestras de mieles muy olorosas, de unos 5 g, se pusieron en placas de Petri y expusieron seguidamente durante 2 meses a H.H.R.R. constantes (52, 57, 68 y 73 %) a una temperatura de 20° C.

Terminado el periodo de difusión las placas con las muestras mantenidas a cada H.R. fueron transferidas a desecadores vacíos que se codificaron con símbolos. A partir de las dos horas se fueron presentando los desecadores para su olfacción a los miembros aislados del panel del laboratorio para que cada uno indicase en orden creciente o decreciente la intensidad del olor detectado.

**Evaluación del aroma de las muestras de miel comercial.** Porciones de unos 25 g de las 72 muestras de miel se colocaron en frascos de 300 ml de capacidad dotados de tapón de rosca y cierre hermético. Pasadas doce horas lotes de unos 18 frascos, divididos en grupos de seis, se fueron presentando a los individuos de un equipo de 40 miembros (panel de estudiantes) para que emitiesen una calificación sobre la intensidad del olor utilizando la escala de cuatro puntos enteros (de 0 a 3) anteriormente citada. A cada grupo de frascos se incorporó un séptimo frasco conteniendo una muestra de miel de referencia a la que el panel del laboratorio había asignado previamente 2 puntos (olor normal a miel).



## RESULTADOS Y DISCUSION

**Aroma de las muestras de miel mantenidas a diferentes humedades relativas constantes.** Exponiendo 19 muestras de miel comercial a una serie de HH.RR. constantes que cubren todo el margen de oscilación natural de los valores  $a_w$  del producto (Lázaro Alvarez, 1974; Alcála Aguilera, 1975) se ha comprobado, por métodos subjetivos, que el aroma detectado en la fase gaseosa es bastante menos intenso a bajas HH. RR. que a humedades relativas altas (véase Figura 3).

La drástica diferencia de olor apreciada en las muestras mantenidas a humedades relativas tan próximas como el 68 % y el 70 %, no es consecuencia de que entre dichos valores exista una humedad relativa crítica responsable de una transición definida entre la liberación y la retención de las sustancias aromáticas, sino que es resultado de la interacción química de la solución salina (cloruro cúprico) empleada para obtener una H.R. del 68 % con los compuestos volátiles liberados por la miel, que serían oxidados (con la consiguiente desaparición del olor) al reducirse la sal. Aunque también pueden producirse interacciones químicas entre las restantes soluciones salinas y los componentes volátiles de la miel, las marcadas diferencias de aroma observadas a bajas y altas HH.RR. parecen indicar que el olor de la miel es más acusado cuando las muestras se mantienen a humedades relativas elevadas. La menor intensidad del aroma detectado a HH.RR. del 79 y 86 % podría explicarse, de no deberse a las citadas interacciones químicas, porque estas HH.RR. altas permiten el crecimiento de microorganismos osmotolerantes que alteran la miel (Alcalá Aguilera, 1975). A la H.R. más elevada (86 %) las calificaciones medias emitidas por el panel del laboratorio decrecieron progresivamente desde aproximadamente 2, en la primera semana de exposición, hasta 1, en la cuarta semana, hecho no observado en las restantes humedades relativas.

**Aroma de una muestra de miel expuesta a una corriente de aire de humedad relativa controlada.** Para descartar el efecto de las posibles interacciones químicas a que se ha hecho alusión anteriormente y para determinar objetivamente la liberación de sustancias aromáticas de una muestra de miel expuesta a HH. RR. constantes, variables a voluntad dentro del margen 50-75 % de humedad relativa, se construyó el aparato esquematizado en la Figura 2. Como se ha indicado en Material y Métodos dicho aparato solo fue utilizado en la evaluación organoléptica de la intensidad del aroma liberado por la miel expuesta alternativamente a humedades relativas constantes del 50 % y del 75 %.

Exponiendo una muestra de miel muy olorosa a un flujo de aire con un 50 % de H.R. el olor apenas era perceptible con el gas efluente a las 24 horas, mientras que después del mismo periodo de exposición a una corriente de aire con el 75 % de H.R. se detectaba intenso aroma a miel. Esto indica, sin lugar a dudas, que la humedad relativa a que se expone la miel influye en la liberación-retención de sustancias orgánicas volátiles, de forma que la liberación aumenta al aumentar la humedad relativa. Que la retención de volátiles a baja humedad relativa se debe a un fenómeno de naturaleza física se ha confir-

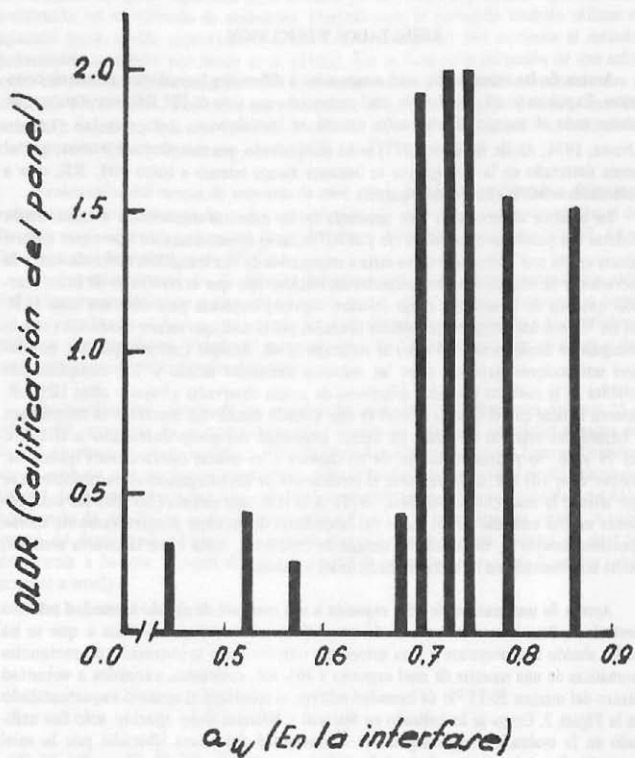


FIGURA 3. Aroma de muestras de miel mantenidas en desecadores con soluciones salinas saturadas de diferentes valores  $a_w$  constantes.

mado al comprobar la desaparición del olor de la miel expuesta en un desecador que contenía en la base sílica gel.

**Aroma de muestras de miel con la superficie equilibrada a diferentes valores  $a_w$ .**  
Otra prueba adicional de tipo confirmatorio se efectuó equilibrando durante dos meses la capa superficial de seis muestras de miel olorosas con varias humedades relativas constantes comprendidas entre el 52 y el 73 % de H.R., cambiando las muestras equilibradas a desecadores vacíos y presentando éstos, debidamente codificados, a los miembros del panel del laboratorio, después de transcurrido un periodo de difusión de los componentes volátiles, para que los dispusiesen en orden creciente o decreciente de olor detectado. Los resultados, expuestos en la Tabla 1, indican que el 40 % de los miembros del panel dispusieron los desecadores en orden totalmente coincidente con las humedades relativas a que previamente se habían mantenido las muestras. Considerando los resultados globales del panel (tabla 2) los porcentajes de aciertos relativos al orden de coincidencia decreciente entre aroma y H.R. fueron 80 %, 60 %, 50 % y 60 %. Los resultados de esta prueba ponen en evidencia que el cambio brusco de la intensidad del olor detectado, en presencia de las soluciones salinas utilizadas para obtener humedades relativas constantes, es consecuencia de la destrucción de las sustancias aromáticas liberadas y no de la retención de las mismas por la miel.

La citada prueba también demuestra que la intensidad del aroma de la miel está positivamente relacionada con la humedad relativa a que se expone el producto.

TABLA 1.— Actividad del agua de la interfase miel-gas correspondiente a las muestras dispuestas en orden de intensidad de olor decreciente por cada uno de los miembros del panel del laboratorio.

JUEZ N.º	Puesto por orden de intensidad del aroma			
	1.º	2.º	3.º	4.º
1	0,73	0,68	0,57	0,52
2	0,73	0,68	0,57	0,52
3	0,73	0,68	0,52	0,57
4	0,73	0,52	0,68	0,57
5	0,73	0,68	0,57	0,52
6	0,73	0,57	0,68	0,52
7	0,73	0,68	0,57	0,52
8	0,68	0,73	0,57	0,52
9	0,68	0,73	0,52	0,57
10	0,73	0,68	0,52	0,57

**Aroma de las muestras de miel comercial.** En las Tablas 3, 4, 5 y 6 figuran las puntuaciones medias asignadas por el panel de estudiantes al aroma de cada una de las 72 muestras de miel comercial evaluadas, así como también el color de las mismas y sus corres-

TABLA 2.— Resultados globales de la evaluación organoléptica por el panel del laboratorio del aroma de muestras de miel con difersos valores  $a_w$  interfaciales.

Puestos por orden de intensidad de aroma	Porcentaje de respuestas afirmativas	$a_w$ interfacial de las muestras de miel
1.º	80 0/0	0,73
	20 0/0	0,68
2.º	60 0/0	0,68
	20 0/0	0,73
	10 0/0	0,57
	10 0/0	0,52
3.º	50 0/0	0,57
	30 0/0	0,52
	20 0/0	0,68
4.º	60 0/0	0,52
	40 0/0	0,57

pondientes valores  $a_w$ . En la Figura 4 se han representado gráficamente las puntuaciones medias del aroma de las muestras de miel frente a sus correspondientes valores  $a_w$ . El diagrama de dispersión resultante, a primera vista parece contradecir cuanto hasta ahora se ha descrito.

Existe una gran dispersión de valores y ambas variables no están positivamente relacionadas. La amplia variabilidad del aroma de las muestras de miel con los mismos valores  $a_w$  son debidas, sin duda alguna, al diferente origen floral de las mieles, que influye poderosamente en el olor (White y Underwood, 1974). El efecto mucho más marcado de la procedencia floral sobre el aroma, enmascara la relación positiva existente entre el aroma y la  $a_w$ .

Como señalan White y Underwood (1974) la procedencia floral del néctar no sólo influye poderosamente en el aroma de la miel sino también en su color, de forma que ambas características están relacionadas: las mieles de color oscuro son, en general, más aromáticas que las claras. La relación aroma/color mencionada por los autores citados es también aparente en el diagrama de dispersión representado en la Figura 4. El diferente origen floral de las mieles a cada uno de los diversos valores  $a_w$  se refleja porque, en general, la intensidad del olor de las mieles claras es menor que el de las oscuras. La puntuación media del olor correspondientes a las 30 muestras de color claro ( $a_w$  media = 0,576) fue de 1,36 y la correspondiente a las 23 muestras de color oscuro ( $a_w$  media = 0,613) fue de 1,74.

**Interpretación de los resultados.** Los resultados que se acaban de exponer indican que la influencia de la  $a_w$  de la miel sobre la liberación/retención de sustancias volátiles aromáticas es de naturaleza física y debida esencialmente a un fenómeno de superficie,

interpretable a la luz de la teoría de la deshidratación de alimentos líquidos (Chandrasekaran y King, 1972 a; Kerkhof *et al.*, 1972; Kerkhof y Schoeber, 1973) y de la denominada teoría de la "difusión selectiva".

La miel puede considerarse en esencia, a efectos de la presente discusión, como un sistema fisicoquímico constituido por tres componentes de distinta naturaleza: una gran cantidad de azúcares (ca. 80 %) , una cantidad mucho menor de agua (ca. 20 %) y una proporción mínima de sustancias orgánicas de bajo peso molecular y naturaleza volátil (alcoholes principalmente).

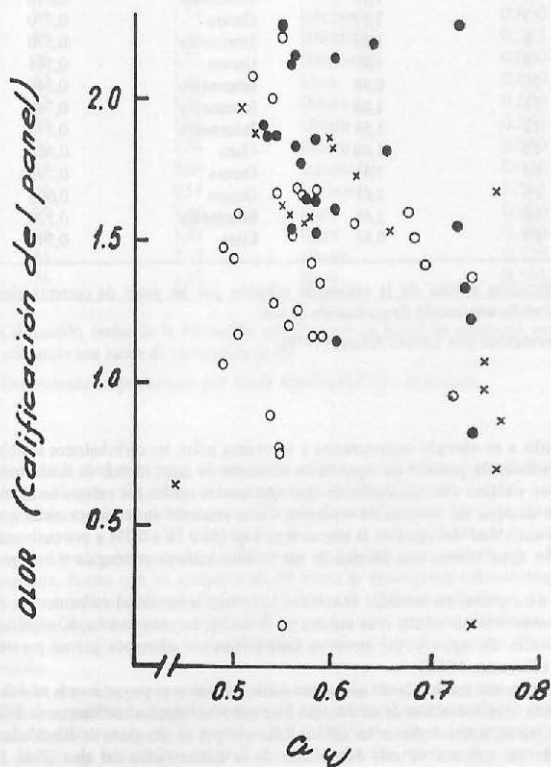


FIGURA 4. Aroma y actividad del agua de muestras de miel de color claro (o), oscuro (●) e intermedio (x).

TABLA 3.— Aroma, color y actividad del agua de las muestras de miel comercial n.º 1 a 17.

N.º Muestra	Olor (1)	Color	$a_w$ (2)
1	1,24	Claro	0,565
2	1,97	Intermedio	0,505
3	1,37	Claro	0,740
4	1,57	Intermedio	0,570
5	2,13	Oscuro	0,560
6	1,18	Intermedio	0,610
7	1,77	Oscuro	0,570
8	1,23	Intermedio	0,570
9	1,87	Oscuro	0,545
10	0,98	Intermedio	0,745
11	1,08	Intermedio	0,745
12	1,58	Intermedio	0,575
13	1,60	Claro	0,680
14	1,33	Oscuro	0,735
15	1,61	Oscuro	0,605
16	1,88	Intermedio	0,520
17	0,88	Claro	0,540

(1) Calificación media de la evaluación subjetiva por un panel de cuarenta alumnos utilizando una escala de puntuación de 0-3.

(2) Determinada por Lázaro Alvarez (1974).

Debido a su elevada concentración y naturaleza polar, los carbohidratos solubles de la miel reducen la presión de vapor de las moléculas de agua, además de interactuar por sus grupos polares con moléculas de agua que quedan unidas por enlaces de hidrógeno en forma de agua de hidratación verdadera. Como resultado de las mencionadas interacciones la actividad del agua de la miel es muy baja (de 0,50 a 0,75) y por tanto sus moléculas de agua tienen una libertad de movimiento bastante restringida y baja presión de vapor.

Por otra parte, en ausencia de circulación interna la movilidad molecular por transporte convectivo no existe o es mínima en la miel y, en consecuencia, la migración de las moléculas de agua y del aroma se halla totalmente gobernada por un proceso de difusión (Thijssen, 1965).

El transporte molecular de agua y sustancias aromáticas es pequeño en la miel debido a la elevada concentración de solutos, que hace que sean bajos los coeficientes de difusión de una y otras, sobre todo de las últimas dado que por su alto grado de dilución la difusividad de las mismas es más dependiente de la concentración del agua (Fish, 1958; Thijssen y Rulkens, 1968; Menting, 1969; Menting *et al.*, 1970; Chandrasekaran y King, 1972b). Además, se ha demostrado experimentalmente (Thijssen, 1972) que cuando la concentración de agua es baja (inferior a ~ 40 % del peso) el flujo de las moléculas de agua no influye en el flujo de difusión de las moléculas del aroma.

TABLA 4.— Aroma, color y actividad del agua de las muestras de miel comercial n.º 18 a 36.

N.º Muestra	Olor(1)	Color	$a_w$ (2)
18	1,16	Claro	0,585
19	0,87	Intermedio	0,760
20	0,70	Intermedio	0,755
21	1,68	Intermedio	0,755
22	0,14	Claro	0,555
23	1,73	Intermedio	0,625
24	1,54	Intermedio	0,660
25	1,86	Intermedio	0,595
26	1,83	Intermedio	0,600
27	1,06	Claro	0,490
28	1,87	Oscuro	0,535
29	1,83	Oscuro	0,565
30	1,54	Oscuro	0,560
31	0,64	Intermedio	0,440
32	0,14	Intermedio	0,735
33	1,44	Claro	0,500
34	1,47	Claro	0,490
35	2,27	Oscuro	0,725
36	1,59	Claro	0,505

- (1) Calificación media de la evaluación subjetiva por un panel de cuarenta estudiantes utilizando una escala de puntuación de 0-3.  
 (2) Determinada conjuntamente por Alcalá Aguilera (1975) y la autora.

Cuando la miel se expone, en atmósferas estáticas, a diferentes humedades relativas constantes, el agua y las sustancias aromáticas de la interfase miel-gas tienden a establecer un equilibrio con la atmósfera gaseosa. El grado de volatilidad de los componentes aromáticos disueltos o volatilidad relativa viene dado por el cociente entre la volatilidad de los compuestos aromáticos y la volatilidad del agua de la misma solución y a la misma temperatura. Puesto que los componentes del aroma se encuentran extraordinariamente diluidos su volatilidad es mucho mayor que la del agua (Thijssen y Rulkens, 1968; Bomben, 1969; Chandrasekaran y King, 1971) y se evaporan preferencialmente con gran rapidez, reduciéndose a cero su concentración interfacial inmediatamente después de la exposición.

Por lo que al agua respecta, no existirá intercambio molecular entre el producto y la atmósfera, cuando la presión de vapor de agua sea igual en el producto y en la fase gaseosa (es decir cuando  $a_w$  de la miel = H.R./100). Si el valor  $a_w$  es superior, las moléculas de agua de la superficie del producto que posean una presión de vapor superior a la de la atmósfera migrarán a la última, con lo que disminuye la  $a_w$  en la interfase con cierta rapidez, dependiente de la fuerza motriz (gradiente en la presión de vapor), hasta equilibrarse con la humedad relativa constante. Si la relación H.R./100 es superior al valor  $a_w$  del producto, el valor  $a_w$  asciende hasta ajustarse a la centésima parte de la

TABLA 5.— Aroma, color y actividad del agua de las muestras de miel comercial n.º 37 a 54.

N.º Muestra	Olor(1)	Color	$a_w$ (2)
37	2,00	Claro	0,540
38	1,90	Oscuro	0,530
39	2,26	Oscuro	0,550
40	1,86	Oscuro	0,585
41	0,77	Claro	0,550
42	1,17	Claro	0,505
43	1,66	Claro	0,545
44	1,68	Claro	0,585
45	1,53	Claro	0,560
46	1,66	Claro	0,570
47	1,60	Intermedio	0,555
48	2,08	Claro	0,520
49	1,20	Claro	0,560
50	0,95	Claro	0,725
51	1,42	Claro	0,695
52	1,22	Oscuro	0,740
53	1,57	Claro	0,625
54	1,17	Claro	0,595

- (1) Calificación media de la evaluación subjetiva por un panel de cuarenta estudiantes utilizando una escala de puntuación de 0-3.
- (2) Determinada conjuntamente por Alcalá Aguilera (1975) y la autora.

H.R. debido a la naturaleza higroscópica de sus componentes sólidos, sobre todo de la fructosa.

Agotadas en la superficie de la miel las sustancias aromáticas, la ulterior liberación de componentes volátiles deja de ser dependiente de su volatilidad relativa quedando controlada exclusivamente por la velocidad con que las moléculas del aroma difunden a la interfase líquido-gas. La pérdida de aroma se hace entonces directamente proporcional a los coeficientes de difusión de los compuestos volátiles. Si el valor  $a_w$  de la interfase se ha reducido, los coeficientes de difusión de las moléculas del aroma, mucho menores aún que el del agua, se reducen todavía más a nivel de la interfase, en un grado tanto mayor cuanto mayor sea el descenso de la  $a_w$  interfacial, hasta que se alcanza un valor  $a_w$  límite o crítico, a partir del cual la interfase se hace impermeable a los componentes volátiles, que quedan completamente retenidos. Deshidratando un sistema modelo de medio de azúcar, Thijsen (1972) ha demostrado que la retención del aroma es total cuando la concentración del agua en la superficie de la película es inferior al 7,5 % (corresponde a la evaporación del 42 % del agua inicialmente presente en el sistema). Cuando, por el contrario, la  $a_w$  de la superficie aumenta, se produce también un aumento concomitante de los coeficientes de difusión de los componentes volátiles a nivel de la interfase, en cuyo caso la pérdida de aroma se halla limitada por los coeficientes de difusión correspondientes al seno del producto (dependientes del valor  $a_w$  del mismo), a los que es directamente proporcional.



TABLA 6.— Aroma, color y actividad del agua de las muestras de miel comercial n.º 55 a 72.

N.º Muestra	Olor(1)	Color	$a_w$ (2)
55	2,22	Claro	0,550
56	1,68	Claro	0,565
57	0,75	Claro	0,550
58	1,35	Claro	0,590
59	1,55	Oscuro	0,725
60	1,64	Oscuro	0,585
61	1,62	Intermedio	0,550
62	2,15	Oscuro	0,565
63	2,15	Oscuro	0,605
64	0,82	Oscuro	0,745
65	1,53	Oscuro	0,585
66	1,82	Oscuro	0,660
67	2,20	Oscuro	0,645
68	1,42	Claro	0,580
69	1,15	Oscuro	0,610
70	1,28	Claro	0,540
71	1,65	Oscuro	0,575
72	1,51	Claro	0,685

- (1) Calificación media de la evaluación subjetiva por un panel de cuarenta estudiantes utilizando una escala de puntuación de 0-3.
- (2) Determinada conjuntamente por Alcalá Aguilera (1975) y la autora.

Por su parte el agua se vaporizará también con dificultad creciente a medida que desciende la  $a_w$  de la superficie del producto, hasta que se alcanza otro valor  $a_w$  límite o crítico, más bajo del que corresponde a las sustancias aromáticas, a partir del cual la interfase se opone eficazmente a la deshidratación del producto. Esto explica la imposibilidad de determinar el contenido acuoso de la miel por los procedimientos ordinarios de desecación en estufa. Si no se alcanza el valor  $a_w$  crítico, la migración de las moléculas de agua desde el producto a la atmósfera gaseosa determinan la aparición en la capa superficial de la miel de un marcado gradiente de valores  $a_w$ , que decrece desde el que corresponde a la atmósfera hasta el propio del seno del producto. Si por el contrario, la  $a_w$  interfacial aumenta, la migración de agua ocurre hacia el interior del producto, de una forma muy lenta, originando un gradiente de valores  $a_w$  inverso al anterior.

Según lo anteriormente expuesto, el aroma detectable en la atmósfera de los desecadores, por liberación de sustancias volátiles de la miel mantenida a diferentes humedades relativas, estaría positivamente relacionado con la H.R., en particular a las H.R./100 inferiores a la  $a_w$  de la miel, de no existir interacciones químicas entre los componentes aromáticos y las soluciones salinas.

Si la miel se somete a una corriente de aire de humedad relativa constante ocurren los mismos cambios que en las atmósferas estáticas pero las condiciones de equilibrio tienden a alcanzarse con mayor rapidez y además se evitan acciones químicas sobre los componentes volátiles liberados.

En las muestras de miel cuya interfase líquido-gas ha sido previamente equilibrada a diferentes valores  $a_w$ , dentro del margen de oscilación que se presenta en las mieles comerciales, y en las que la capa superficial muestra un gradiente de valores  $a_w$  creciente o decreciente entre el interfacial y el original de la muestra, la liberación de sustancias aromáticas, en un periodo de difusión determinado, será tanto mayor cuanto mayor sea la  $a_w$  interfacial si ésta es inferior al valor  $a_w$  inicial, y tanto mayor cuanto mayor sea la  $a_w$  original de cada muestra particular y la  $a_w$  interfacial, si ésta es superior a la primera.

Todo lo anteriormente expuesto es válido también para las muestras de miel comercial en condiciones naturales, si bien la influencia de la  $a_w$  en la retención/liberación del aroma, para un conjunto limitado de muestras de variado origen, queda enmascarada por el mayor efecto sobre el aroma de la procedencia floral de la miel. Para una muestra, mezcla o partida de miel determinada la retención del aroma estará, sin embargo, negativamente relacionada con el valor  $a_w$  y el aroma detectable estará por tanto positivamente relacionado con la  $a_w$ .



## WATER ACTIVITY OF THE HONEY AND VOLATILE AROMAS RETENTION

### SUMMARY

Loss/retention of organic aroma volatiles from honey is controlled by the product water activity. There are a positive relationship between the liberation of volatile odorous compounds and the honey water activity. The effect is a physical one—a surface phenomena being implicate—that can be explained by the drying liquid foods theory and selective diffusion theory. In a population of honey samples of different floral origen, the influence of the water activity on the aroma is masked by the more pronounced effect on flavor of the floral source.

### KEY WORDS

Honey, aroma and  $a_w$ , flavor and  $a_w$ , volatile retention and  $a_w$ .

## BIBLIOGRAFIA

- ALCALA AGUILERA, M. (1975) Tesina de Licenciatura, Facultad de Veterinaria, Universidad de Córdoba, España.
- A.O.A.C. (1965) "Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemist", 10 th ed., Washington, D.C.
- BOMBEN, J. L. (1969) Sixty second annual meeting, A.I.Ch.E., Washington, D.C., Nov. 16-20.
- BRODY, A. L., THOMAS, D. W. and LAFEBER, L. (1960) *Ashrae J.*, Abril.
- CHANDRASEKARAN, S. K. and KING, C. J. (1971) Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 67, N.º 107.
- CHANDRASEKARAN, S. K. and KING, C. J. (1972a) *A. I. Ch. E. Jl.*, 18, 520.
- CHANDRASEKARAN, S. K. and KING, C. J. (1972b) *A. I. Ch. E. Jl.*, 18, 513.
- FISH, B. P. (1958) "Fundamental aspects of the dehydration of foodstuffs", Trabajo leído en la conferencia celebrada en Aberdeen, Society of Chemical Industry, 143.
- KAREL, M. (1973) *C. R. C. Critical Reviews in Food Technology*, 3, 359.
- LAZARO ALVAREZ, F. (1974) Tesina de Licenciatura, Facultad de Veterinaria, Universidad de Córdoba, España.
- MENTING, L. C. (1969) Tesis Doctoral, Universidad de París.
- MENTING, L. C., HOOGSTAD, B. and THUSSEN, H. A. C. (1970) *J. Food Technol.*, 5, 111.
- THUSSEN, H. A. C. (1972) Proc. 6th Nordic Aroma Symp., Junio 6-8, Finland, 154, 5.
- KERHOF, P. J. A. M., RULKENS, W. H. and van der LIJN, J. (1972) Int. Symp. on Heat and Mass Transfer Problems in Food Eng., Octubre 24-27, Wageningen, The Netherlands.
- KERHOF, P. J. A. M. and SCHOEBER, W. J. A. H. (1973) Symp. on Adv. in Preconcentration and Dehydration, Septiembre 2-8, Sanderstead.
- THUSSEN, H. A. C. and RULKENS, W. H. (1968) *De Ingenieur*, 80, 45.
- TSCHOGOWADSE, K., KOBLIANIDSE, G. L. and DEMBIZKIJ, A. (1973) *Lebensmittel-Industrie*, 20, 225.
- WHITE, J. W. and UNDERWOOD, J. C. (1974) "Symp.: Sweeteners" (ed. Inglett, G. E.), Avi.
- WILSON, R. E. (1921) *J. ind. eng. Chem.*, 13, 326.