

300627  
12  
24



**UNIVERSIDAD LA SALLE**

**ESCUELA DE QUIMICA**

**INCORPORADA A LA U.N.A.M.**

**"ESTADO ACTUAL DE LA TECNOLOGIA EMPLEADA EN  
LA ELABORACION DE PRODUCTOS ALIMENTICIOS DE  
HUMEDAD INTERMEDIA PARA CONSUMO HUMANO"**

**TESIS PROFESIONAL  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
QUIMICO FARMACEUTICO BILOGO  
P R E S E N T A  
MARIA ESTHER HERNANDEZ AVILA**



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## I.- GENERALIDADES.

### 1.- ANTECEDENTES.

La modificación de los alimentos para incrementar su vida de anaquel ha sido practicada desde hace muchos años. La preservación de éstos, basada en la reducción de la actividad acuosa con la cual el crecimiento microbiano es reducido, ha sido aplicada en los alimentos secados por el sol y en aquellos que son salados. Tanto la salazón como la adición de azúcar son prácticas antiguas, (36). El principio de estos procesos es remover el agua o enlazar de tal manera, que el alimento empiece a ser estable tanto para la deterioración química como microbiana. Las bases fisicoquímicas por las cuales esto ocurría, no fueron entendidas hasta finales de los cincuentas, cuando Scott (1957) & Salwin, (1959) independientemente introdujeron el concepto de  $A_a$ , (65).

El agua es el más abundante constituyente individual por peso en los alimentos, es el solvente universal y el medio de transporte de organismos vivos, aún en aquellos alimentos en los cuales la proporción de agua ha sido deliberadamente reducida durante la manufactura o procesa-

miento para obtener la modificación deseada en sus propiedades o como ayuda en la preservación. De acuerdo al contenido de humedad de los alimentos, se clasifican en:

- a) Alimentos de humedad baja
- b) Alimentos de humedad intermedia
- c) Alimentos de humedad alta, ( 2).

Ultimamente ha resurgido un interés en alimentos que presentan vida de anaquel estable por reducción de Aa y la adición de ciertos agentes antimicrobianos, tales productos se llaman Alimentos de Humedad Intermedia, (39). - - Kaplow (1970) define un Alimento de Humedad Intermedia como:

El alimento que puede ser ingerido como esta, sin rehidratación y que tenga una vida de anaquel estable sin refrigeración o proceso térmico, (50).

Los AHI pueden ser definidos en términos sensoriales:

Son lo suficientemente húmedos para ser consumidos sin alcanzar una sensación de sequedad desagradable, pero son lo suficientemente secos para presentar una vida de anaquel

estable, (57).

Los AHI tienen disueltos en su humedad una concentración de solutos suficientes para deprimir el Aa abajo del que se requiere para soportar el crecimiento microbiano, como una consecuencia de esto no requieren refrigeración, (17, 105). El término AHI sirve para identificar a un grupo heterogéneo de alimentos, los cuales se asemejan a los alimentos secos en cuanto a su resistencia a la deterioración microbiana, pero contienen demasiada humedad para considerarse como tales; además son fáciles de masticar y no producen sensación oral de sequedad, (18).

De acuerdo a Karel (1976) los AHI tienen un contenido de humedad entre 10% y 40% y un Aa de 0.65-0.90. Corry (1976) ha señalado que los intervalos de Aa difieren de un autor a otro con valores de 0.70-0.85 (Brockmann, 1976) 0.60-0.85 (Plitman, Gómez & Sinskey, 1973). 0.70-0.90 (Karel, 1973) y 0.16-0.90 (Collins, Chen Park, Mundt, Mc Carty & Jhonston, 1972). (36). Estos valores de Aa y contenido de humedad dependen del método de preparación y la cantidad de humectantes agregados. (104). Corry (1976) señala que el intervalo de Aa de 0.70-0.90 para los AHI es adecuado debido a que un alimento con un Aa abajo de -

0.7 es estable durante largo tiempo con respecto al daño microbiano, clasificándose como secos y los alimentos con una Aa de 0.90 o abajo de este valor no soportan el crecimiento y producción de toxinas de la mayoría de las bacterias, (36). Sin embargo, estos alimentos son susceptibles al crecimiento de mohos, degradación enzimática, oxidación de lípidos y obscurecimiento no enzimático. (144). Para evitar el crecimiento de mohos y levaduras se les adicionan agentes antimicóticos, (39).

Actualmente existen varios AHI:

Naturales (miel)

Manufacturados (confitería, jaleas y mermeladas).

Horneados (pastel de frutas)

Deshidratados (higos, dátiles, peperoni, etc., (18, 36, 57, 104, 144). La leche condensada con un nivel de azúcar de 63% basado sobre el contenido de agua, también se considera AHI. En estos productos, la preservación es debida a la alta presión osmótica, asociada con una alta concentración de solutos y en algunos, un efecto preservativo adicional, es contribuido por sales ácidas y otros solutos específicos, (105).

Los requerimientos empíricos que sostienen la preparación

de los AHI, han sido conocidos por muchos años; sin embargo, el desarrollo comercial de nuevos productos, se ha confinado principalmente a alimentos para mascotas, ya que ha tenido un éxito rotundo en el mercado estadounidense (aproximadamente 40% en alimentos para mascotas), (18, 113, 114, 134). Este esfuerzo se ha logrado debido a la disponibilidad de adecuados antimicóticos, los cuales son efectivos para suprimir el crecimiento de mohos y levaduras. Incorporando un efectivo agente antimicótico, calor para destruir los organismos vegetativos, y ajustando a una Aa de - - 0.85, los alimentos para mascotas son sellados en bolsas de plástico, presentando una excelente estabilidad bajo condiciones de mercado, (18). Debido a los éxitos comerciales de los alimentos para mascotas, se ha estimulado el interés en desarrollar esta tecnología para consumo humano. (11, 15). La mayoría de los AHI han sido desarrollados en Estados Unidos para el ejército por presentar menor volumen y gran contenido calórico, (36, 96). Debido a que presentan plasticidad, pueden ser moldeados dentro de bloques cohesivos de uniformidad geométrica para facilitar el empaque y almacenamiento, estas ventajas son de gran importancia, ya que se utilizan bajo circunstancias en las cuales el abastecimiento no es fácil y el soldado debe agregar a su carga, estos alimentos que más tarde se consumirán. Los -

AHI son adecuados para consumirse directamente, sin un es fuerzo de preparación, solo quitando la cubierta protecto ra. En contraste con los alimentos liofilizados los AHI son más aceptables para su consumo humano directo, ya que ellos no alcanzan la sensación de aspereza que dá el seca do y su textura se acerca más a los alimentos naturales - que a las estructuras rígidas o quebradizas de los alimen tos completamente deshidratados; sin embargo, el actual - inventario de los AHI, muestra que no es adecuado para la alimentación de la milicia, ya que tales alimentos, como frutas secas, confitería y productos horneados, tienen li mitadas aplicaciones, mientras que la salchicha seca y el sala mi seco, presentan un valor calórico por unidad de peso - alto; éstos y otros AHI tal como las carnes, son demasia- do saladas para ser sus principales raciones. (18). Los beneficios de los AHI para uso militar han despertado in- terés en la NASA, quienes están interesados en desarrollar alimentos para sus vuelos espaciales (Klicka, 1969; - - Lahance & Klicka, 1969; Labuza, 1973, 1974), (56, 74, 96, 97). Otras investigaciones en AHI se hacen para uso espe- cial en dietas para personas que sufren de fallas cróni- cas renales, (96).

El interés de los AHI para consumo humano, se debe al po-



tencial que ofrece la tecnología de estos alimentos, los cuales presentan atributos positivos como eliminación de refrigeración, alta densidad calórica, textura húmeda sin la necesidad de agua para su rehidratación, eliminación de grumos asociados con productos deshidratados y aunque sean dañados los empaques de los AHI no sufren inmediatamente daño microbiano, debido a su baja Aa. Las envolturas de los AHI son simples ya que únicamente requiere encerrarlos dentro de cubiertas baratas, (105).

Para desarrollar un nuevo proceso se debe esperar que éste ofrezca algunas ventajas sobre los métodos ya existentes, éstas son sobre todo en las áreas de:

- a) Calidad (nutrición, sensorial)
- b) Económica (nuevo material, energía usada, seguridad microbiana).

Los AHI ofrecen ventajas relativas sobre los procesos competitivos como son: el térmico, refrigeración, secado y congelación. Estas diferencias se traducen en calidad y energía, ésta última va a ser altamente independiente del método usado para producir el AHI.

Karel (1976) describe los principios sobre los cuales es-

tán basados los modernos AHI.

- 1) Disminución de la Aa a través de la adición de humectantes.
- 2) Adición de agentes antimicrobianos (antimicóticos y bacteriostáticos).
- 3) Adición de otros agentes químicos para dar estabilidad y calidad sensorial, (39).

Las propiedades que debe tener un AHI han sido ampliamente discutidas e incluyen:

- a) Estabilidad microbiana a Aa reducida.
- b) Estabilidad de almacenamiento sin condiciones especiales.
- c) Reducción de peso y compactibilidad del producto.
- d) Puede ser ingerido como tal, sin rehidratación.

Mucho de este trabajo se ha concentrado alrededor del control de la Aa por el uso de solutos para lograr una textura aceptable en alimentos de vida de anaquel estable.

En el mercado Estadounidense los AHI se han dividido en cuatro categorías: (Tabla 1).

- 1) Históricos.- Los productos de esta categoría son conocidos y usados desde años. Karel (1976) los describe de la siguiente manera:
  - a) Aquellos que son secados sin agregar humectantes (ciruela pasa, albaricoque, etc.).
  - b) Los preservados por adición de azúcar (dulces de frutas, malvaviscos, miel, mermeladas, jarabes, rellenos de pie).
  - c) Aquellos que han sido secados por medio de azúcar y/o sal (jamón, pemmican)
  - d) Productos horneados.

Por lo anteriormente dicho, estos AHI ocupan un área muy grande en los alimentos procesados.

- 2) Tradicionales.- Son productos nuevos, los cuales son simplemente extensiones de esta tecnología histórica. Por ejemplo la fruta rellena con pasta (Pop Tarts), - internacionalmente hecha para calentarse en tostador eléctrico, es una nueva idea de mercado, la cual usa dos conceptos históricos (mermelada y horneado) aunque es una innovación, está basada aún sobre prácticas antiguas.

- 3) Semitradicional.- Estos alimentos todavía están basados en algunos conocimientos tradicionales, pero en menor intensidad que los anteriores. Por ejemplo: el pan en forma de cuadrados el cual esta hecho para un rápido horneado, son simplemente productos con formulaciones de nieve. El concepto de mercado y fabricación se acercan mucho más al avance tecnológico que las categorías mencionadas anteriormente; el más nuevo en esta área es la costra de pizza, la cual usa el semihorneado más la adición del 2% de etanol para evitar el crecimiento de mohos.
- 4) Nuevos.- Estos se caracterizan porque usan la nueva tecnología y no están asociados a las prácticas históricas. Dentro de este tipo los más exitosos, no son para la alimentación humana, sino para mascotas, (15, 36, 38).

TABLA 1.- Clasificación de los AHI en el mercado estadounidense, (15)

Tipo	Nombre	Licenciador
Historicos	Mermeladas, jaleas	Muchas
	Salchichas	
	Algunos quesos	
	Fruta seca	
	Malvaviscos	
	Miel	
	Jamones campiranos	
Tradicionales	Pescado salado	Kellogs ITT Continental ITT Continental
	Jarabe de arce	
	"Pop-Tarts"	
	Pie del anfitrión	
Semitradicionales	Betún listo para untar	General Mills General Mills Fairmont Foods
	Cuadrados de pan	
	Rebanadas de pie	
Nuevos	Costa de pizza	Muchos Pillsbury
	Alimentos para mascotas.	
	Barras de alimentos.	

## 2.- ISOTERMAS DE ADSORCION.

Los tejidos animales y vegetales contienen agua en diferentes concentraciones, varían de manera compleja y heterogénea; las proteínas, carbohidratos y lípidos, forman complejos hidratados de alto peso molecular dentro de estos. El contenido de humedad de un alimento se refiere a la agua en forma global que contiene, sin considerar regiones microscópicas que debido a una alta concentración de lípidos no permiten la presencia de esta obligándola a distribuirse en forma heterogénea, (9). No solo contribuye a la textura o estructura de un alimento pero su interacción con los componentes químicos presentes, determinan la relativa habilidad de almacenamiento de éste. (Labuza, 1971; Rockland, 1969), (60,117). El grado en el cual interacciona con los componentes y contribuye a la textura del mismo, es determinado por la cantidad de humedad (gr. de agua/100 gr. de sólidos) y su estado termodinámico definido por el potencial químico en la ec. (1).

$$U = U_0 + RT \ln a \quad (1)$$

U = potencial químico del agua

U<sub>0</sub> = estado estandar del potencial químico

R = constante de los gases.

T = temperatura absoluta.

a = actividad termodinámica del agua.

El contenido de humedad de un alimento consta de dos porciones de agua:

a) Libre

b) De enlace

Aunque las definiciones de estos dos estados no están universalmente aceptadas y las subdivisiones de éstos son posibles, uno puede decir que el agua de enlace es la porción de humedad total, la cual tiene propiedades medibles que difieren del volumen de agua o soluciones simples. Estas diferencias pueden ser atribuidas a fuerzas de interacción entre las moléculas de agua y los componentes sólidos de la misma. De ahí que esta clasificación se refiera a la superficie de humedad y a las primeras capas que rodean a los sólidos. El agua libre muestra las propiedades del volumen de la misma, mientras que la de enlace muestra una presión de vapor reducida, un bajo punto de congelación, etc. Desafortunadamente esta última no es una entidad simple y puede presentar un número de estados físicos tal como agua de hidratación, capilaridad, etc. Este concepto de diferentes formas de agua de enla-

ce es de gran importancia en la preservación por congelamiento, evaporación, deshidratación o proceso térmico. - El estado de agua presente gobierna indebidamente la energía requerida para el proceso térmico, la cual es de vital importancia en la preservación de AHI contra cambios químicos y biológicos. De este modo una caracterización de cada forma de agua de enlace que presente en el intervalo de Aa de 0.3 a 0.95 hará capaz a los científicos de alimentos de determinar el papel del agua en los AHI, y de este modo hacer su formulación sobre bases científicas, esto por consecuencia llevará a un mejoramiento de los AHI, (75).

Es bien sabido que algunos atributos importantes que controlan la calidad del alimento en el almacenamiento, son la cantidad total de agua en el alimento y el estado físico-químico en el cual existe, como ha sido demostrado por muchos autores (Stitt, 1958; Labuza, 1968; Bone, 1969). - La relación entre la pérdida de calidad del alimento y el contenido de humedad, esta mejor representado por el término Aa, (80). La actividad de agua determina su grado de interacción con los demás constituyentes de los alimentos, y es una medida indirecta del agua disponible para llevar a cabo diferentes reacciones a que estén sujetos y



está dada por:

$$Aa = \frac{P}{Po} = \% \text{ HR}/100 \quad (2)$$

Aa = actividad acuosa.

P = presión de vapor del agua del alimento a una temperatura T.

Po = presión de vapor del agua para una temperatura T.

HR = humedad relativa de equilibrio del alimento a la cual no se pierde ni se gana agua, (18).

De esta fórmula, se puede deducir que los solutos de bajo pm, influyen más en la reducción de Aa, que los solutos de alto pm. El agua interacciona con los alimentos, o puede permanecer inmóvil unida a proteínas y carbohidratos, o bien pudiera estar más o menos libre cuando se encuentra débilmente unida a otras moléculas. A valores de Aa de 0.2 a 0.3 se encuentra la capa monomolecular BET (Brunauer, Emmett y Teller) que se forma cuando una fracción de agua interacciona directamente con la superficie polar del alimento, cubriéndola con una capa de moléculas de agua; a medida que aumenta la Aa se forman diferentes capas que pueden permanecer distribuidas en los capilares del alimento, o bien atrapadas en sus componentes. No existe un sentido estricto de agua inmóvil, ya que aún

en la monocapa hay una cierta movilidad, y el término de agua libre, no es muy apropiado ya que no se encuentra - verdaderamente libre sino unida, ya sea a través de otras moléculas de agua o con otros constituyentes.

La isoterma de adsorción de un alimento es la mejor descripción de la representación gráfica de la cantidad de - agua adsorbida como una función de la HR o de la actividad del vapor que rodea al material. Esta cantidad de - agua es aquella que es retenida después de que el equilibrio es alcanzado a temperatura constante, (9, 59). Es - la llave para entender las propiedades de adsorción de - agua de un alimento, la forma de ésta refleja la manera - en la cual el agua es enlazada, (150). Esta es muy usada no solo para mostrar el contenido de agua en que se logran niveles deseados o no deseados de Aa, sino que también in dica los cambios significativos que se llevarán a cabo en ese contenido, en términos de Aa, (144).

La isoterma de adsorción de agua representa un análisis - de las propiedades de enlazar agua de un alimento, (134). Puede ser obtenida en dos direcciones. La isoterma de ad sorción es hecha por colocación del material completamente seco dentro de varias atmósferas, incrementando la hu-

medad relativa y midiendo el peso ganado debido al agua. En cambio en la de desorción, se coloca el material inicialmente mojado bajo condiciones de HR, pero en este caso, se mide la pérdida de peso. En general el equilibrio de humedad relativa de vapor de un alimento se puede describir en la figura 1. Como se puede observar en esta curva el 80-90% del vapor total de agua presente en el alimento ejerce una presión de vapor cercana a la del agua pura. Si esta parte de la curva es expandida como se muestra en la figura 2, resulta una isoterma típica de los alimentos, ésta forma es descrita como la isoterma del tipo II de acuerdo a la clasificación de Brunauer, (1954), (59).

La isoterma puede ser dividida en tres regiones (A,B,C) dependiendo del estado del agua presente. Cuando el agua es agregada a un material seco, las moléculas son adsorbidas dentro de los sitios apropiados, hasta que estadísticamente por lo menos se encuentran todos ocupados, esto constituye la monocapa de agua formada en la región A de la isoterma. Cerca del punto en que se completa ésta, se dan cambios en el contenido de humedad teniendo la más marcada influencia sobre la Aa. El  $H_2O$  que se encuentra en esta zona es muy estable comportándose como parte del

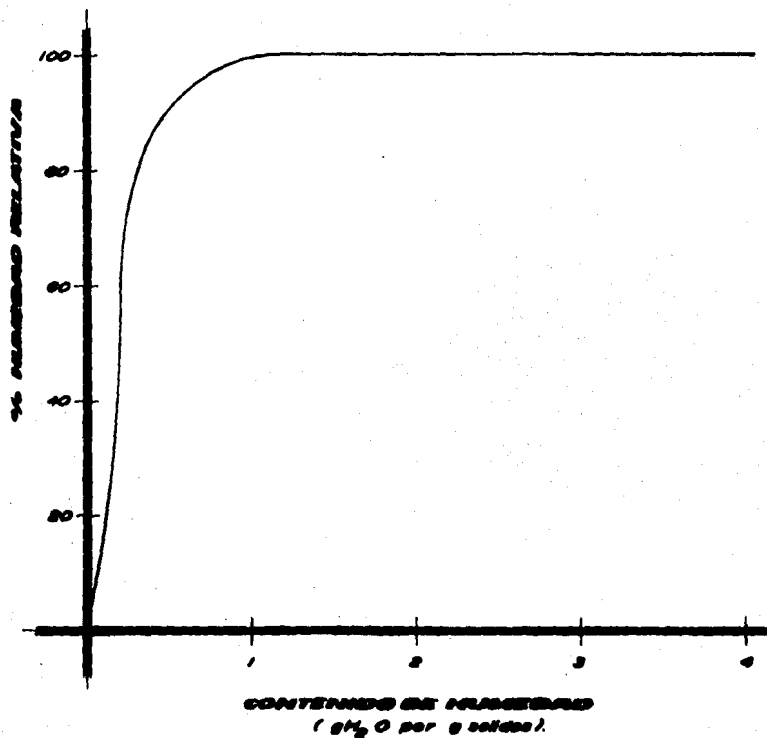


Fig. 2 Relación de humedad para alimentos

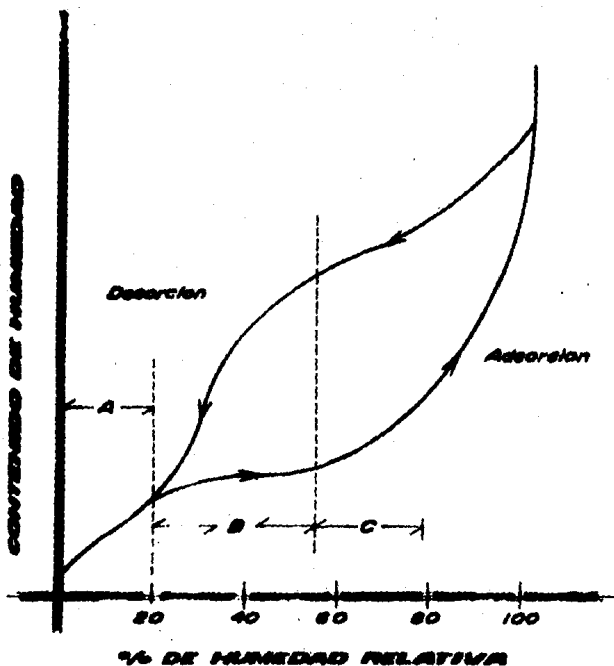


Fig. 2. Relación de  $e_0$  cuando el contenido de humedad está abajo del 50 %

sólido y creyéndose que no es congelable a cualquier temperatura (Duckworth, 1974). Esta monocapa está formada - como anteriormente se mencionó por la capa monomolecular BET, es la más difícil de eliminar en los procesos térmicos comerciales de secado. En algunos casos se puede reducir parcialmente durante la deshidratación pero no durante la congelación, las reacciones de oxidación de lípidos se efectúan más fácilmente en esta área, por lo que en la Industria, los productos deshidratados deben tener un mínimo contenido de humedad, (9, 59, 75, 144). El agua en la zona B de la isoterma es enlazada en menor grado que en la monocapa, ocurre aquí una adsorción de multicapas y la solución de los componentes solubles parecen ser importantemente modificadas por la naturaleza de los sólidos insolubles presentes. Esta agua es más fácil de eliminar que la de la región A, pero es más difícil de eliminar que la de la C, ya que se encuentra distribuida en microcapilares; en ésta las reacciones químicas se reducen considerablemente y además se evita el crecimiento microbiano, a ésta se le conoce también como multicapa. Los AHI caen dentro de la parte más alta de la curva mientras que los alimentos liofilizados y deshidratados caen en la parte más baja (mono y multicapa), (9, 50, 59, 72, 144). La C tiene una Aa casi igual al del agua pura, es -

la más abundante y está disponible para las diferentes -  
reacciones químicas y crecimiento microbiano, esta zona -  
se le conoce también como región de la condensación de ca-  
pilaridad, ya que el agua se condensa en las estructuras  
de los poros y actúa como solvente de varios solutos. La  
parte final de esta área corresponde a los tejidos fres-  
cos de los alimentos, (9, 50, 59).

### 3.- HISTERESIS.

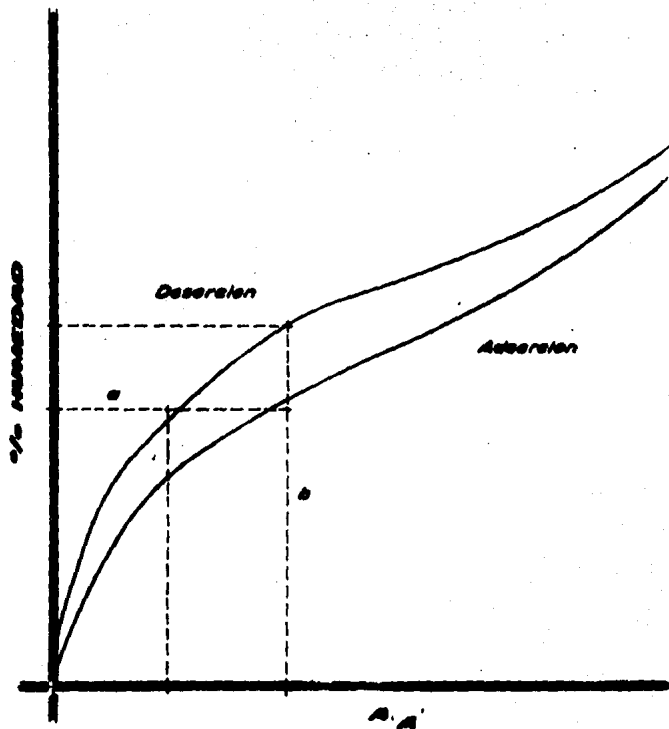
Labuza, (1972) y Acott & Labuza, (1975) han enfatizado la importancia de la histéresis en la manufactura de los AHI. Un alimento previamente deshidratado (proceso de adsorción), que es tratado para obtener un nivel específico de Aa, puede poseer los mismos sólidos y Aa, pero un contenido de humedad más bajo que un alimento húmedo que ha sido equilibrado con una solución de Aa reducida (proceso de desorción), (104, 136,144). Los humectantes pueden ser agregados en estado seco o en solución disolviendo previamente el humectante en agua; como resultado de este método de adición dentro del sistema del alimento un efecto de histéresis puede ocurrir. (Ejemplo: Adsorción vs. Desorción). Rao, 1941; Taylor, 1961; Beithleim & Ehrlich, 1963; Berlin, 1969). El proceso de desorción presenta grandes ventajas debido a que es menos costoso y, si el cocimiento se incluye en el proceso, las enzimas son inactivadas, (12, 13, 108, 141, 144). Una consideración importante ha sido notada (Plitman, Park, Gómez & Sinskey, 1973; Wolf, Walter & Kapsalis, 1972), que a un nivel dado de humedad (línea a) un alimento preparado por desorción tiene un significativo Aa más bajo que aquel que es preparado por adsorción; contrariamente a una Aa dada (línea b)



un alimento elaborado por desorción puede tener un considerable contenido de humedad más alto que aquel preparado por adsorción, (136), como se indica en la figura 3.

En las isotermas de adsorción y desorción que se muestran en la figura número 3, se aprecia que la Aa o humedad relativa es menor durante la desorción que en la adsorción, esto es debido a que en la primera existen interacciones de los constituyentes de los alimentos de modo que los si tios físicos polares donde ocurre ésta se pierden, (9).

Por lo anteriormente dicho, la histéresis no es más que - la diferencia entre la adsorción y la desorción. Arnely Mc Dermfo (1957) consideraron la histéresis en relación a tres tipos de sorbentes sólidos. Rígido y poroso donde - la condensación de capilaridad del sorbato parece ser la causa de la nistéresis. Rígido no poroso donde la químio adsorción y otros efectos fueron de importancia primaria; y sólidos no rígidos donde los efectos estructurales del sorbente en la interacción con el sorbato estuvieron im-- plicados. La histéresis usualmente finaliza en la monoca pa, pero en algunos casos se extiende abajo de una activi dad de cero; muchas teorías han tratado de explicar la - histerésis las cuales están basadas sobre el efecto de - condensación de agua en los capilares, de ahí que la his-



**Fig. 35** Influencia del método de preparación sobre la relación existente de humedad y  $a_w$  en alimentos de humedad interr. Curva generalizada de histeresis.

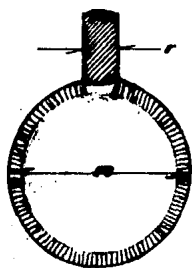
téresis solo debería ocurrir en la región C de la figura 2, pero este fenómeno también ocurre en la B, y las razones para ésto no está muy claro. La histéresis puede ser explicada por un cambio en el ángulo de contacto entre la adsorción y desorción. Utilizando la ec. (3) de Kelvin - un valor más alto del ángulo de contacto puede ser esperado para la adsorción desde que el agua debe mojar la superficie del sólido.

Para la desorción la superficie está enteramente mojada, debido a ésto el ángulo de contacto  $\theta$ , puede ser cero. - Las diferencias en  $\theta$  pueden producir el fenómeno.

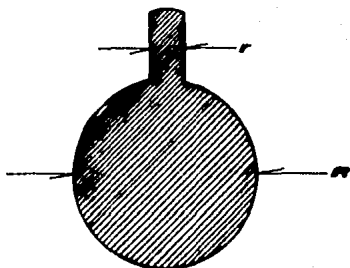
$$a = p/p_0 = \exp \left( \frac{-2v \cos \theta}{r} \frac{V_0}{RT} \right) \quad (3)$$

- a = cantidad de agua adsorbida por el capilar
- v = tensión superficial del líquido (dinas/cm)
- $\theta$  = ángulo de contacto del líquido en los poros
- $V_0$  = volumen molar
- r = radio de capilaridad

La teoría de la botella de "tinta" de Rao (1941) asume - que los capilares están compuestos de cuellos angostos - con cuerpos largos como se muestra en la figura 4. En la



**ADSORCION**



**DESORCION**

**Fig. 4 Histeresis en la teoría de la botella de tinta.**

adsorción el capilar no estará completamente lleno hasta que la actividad correspondiente al radio más largo  $r$  es alcanzado. (22). Otros dos factores que pueden contribuir a la histerésis, es la supersaturación de solutos en el agua del alimento durante la desorción y el estado físico de estos. (Labuza, 1974; Sloan & Labuza, 1975). La supersaturación puede ocurrir si el alimento es deshidratado y si la velocidad de remoción de agua es rápida, la viscosidad puede incrementarse rápidamente para que la cristalización se lleve a cabo. La solución resultante retiene más agua que la correspondiente forma cristalina. El tercer efecto está relacionado al mismo fenómeno, el material cristalino absorbe menos agua por unidad de peso que lo que absorbe el material amorfo, debido a que menos sitios hidrofílicos están expuestos a la fase de vapor (Mankower & Dye, 1956). Esto es posible ya que puede haber un pequeño grado de disminución de la  $A_a$  por solutos cristalinos, si ellos son agregados secos al alimento. (134).

#### 4.- HUMECTANTES

Cuando los solutos son disueltos en agua, la entropía decrece conforme las moléculas de agua, empiezan a ser orientadas con respecto a las moléculas de soluto. La presión de vapor baja por lo que las moléculas de agua es más difícil que escapen; consecuentemente el punto de congelación decrece y se eleva el punto de ebullición. La relación entre concentración y presión de vapor está dada por la ley de Raoult; esta ley establece que la relativa baja de presión del solvente es igual a la fracción molar del soluto. Si  $P$  y  $P_0$  son las presiones de vapor del soluto y solvente respectivamente y  $n_1$  y  $n_2$  son el número de solutos y solvente, la ley de Raoult va a ser expresada por:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1 + 2} \quad (4)$$

La relación de presión de la solución y el solvente puede ser expresada por el término  $A_a$ . Los solutos de interés en alimentos no son ideales y causan una depresión muy grande de la presión y por lo tanto una  $A_a$  mayor que la esperada por la ley de Raoult, (9, 20, 82, 144).

Muchos compuestos higroscópicos son usados en alimentos - para enlazar agua, (133). Estos compuestos se llaman humectantes y son de particular importancia en los AHI, son incorporados a estos alimentos para disminuir la Aa al intervalo de los AHI que es de 0.60-0.90, (25, 133). El incremento en estabilidad durante el almacenamiento de los AHI está basado en el principio que al agregar solutos, baja la disponibilidad de agua enlazándola y haciéndola química y biológicamente indisponible. Los solutos también incrementan la viscosidad de la fase líquida bajando la velocidad de difusión de los reactantes, (92, 128, 129). La adición de solutos causan que las reacciones decrezcan en velocidad cuando la Aa es disminuida. Al bajar la disponibilidad de agua, los solutos pueden cristalizar y parar la reacción completamente, éste es el principio básico de las operaciones de secado; además de sus propiedades enlazantes los humectantes presentan propiedades deseables como antimicrobianos, texturizantes, capacidad de endulzar y valor calórico, (132, 144). Al escoger un soluto para encontrar el Aa deseable se debe tomar en cuenta que puede afectar otros atributos del alimento. Los factores que se deben considerar son:

Sabor, solubilidad, pm, ionización, nutrición, compati-

lidad con otros factores del alimento, pH, límites fisiológicos, vida de anaquel y requerimientos de la FDA. Aunque el principal factor que se debe examinar antes, es su capacidad para disminuir la Aa, (15, 25).

Para el diseño de los AHI es necesario buscar materiales que bajen la Aa y que retengan las propiedades de humedad del producto (humectancia). Sinskey (1976) describe tres mecanismos por medio de los cuales los humectantes controlan el crecimiento microbiano.

- 1) Bajan la Aa.
- 2) Bajan la disponibilidad de humedad a una Aa dada.
- 3) Efectos microbianos específicos, (39).

Los humectantes más usados en los AHI son:

- a) Polioles
- b) Azúcares
- c) Sales, (15, 131, 133).

a) Polioles.- La funcionalidad de estos aditivos está basado en el alto número de grupos hidroxilo que contienen y debido a su estructura son solubles en agua, tienen ca-



pacidad de humectancia y por lo tanto son higroscópicos, dulces y forman soluciones de diferente viscosidad que dependen del tamaño de la molécula del poliol, (9). Son los más deseables desde el punto de adsorción de humedad debido a su bajo peso molecular y en algunos casos a que son líquidos. Basados en su capacidad de disminución de Aa, capacidad de enlazar agua y baja toxicidad, (25, 36) - el propilén glicol, polietilén glicol 400, glicerol, 1,3, butilén glicol y sorbitol son los polioles más deseables, debe ser notado que el sorbitol es un azúcar técnicamente llamado poliol, (3).

b) Azúcares.- Sobre las mismas bases la glucosa, sacarosa y fructosa, son los azúcares más deseables en la formulación de alimentos. La lactosa debido a su disponibilidad y bajo costo es usada pero en menor límite. Debido a su mínimo costo, excelente dulzura, pronta disponibilidad, el jarabe de maíz como el DE42 es posible que reemplace a la sacarosa.

c) Sales.- Las más comunes son NaCl y KCl y son las más usadas en alimentos.

Todos estos humectantes se consideran como GRAS menos el

1,3- butilen glicol. Sin embargo, se ha pedido al FDA que permita su uso en alimentos para mascotas, también se ha hecho la petición al comité que selecciona a los GRAS, (132). Datos toxicológicos de estos humectantes se presentan en la tabla 2.

Los resultados al tratar de producir AHI no han sido exitosos debido a que todos los solutos usados para disminuir la Aa producen productos con sabor desagradable para el paladar humano, por ejemplo el sabor agridulce del glic<sup>u</sup>cerol, la dulzura de la sacarosa, el sabor salado del cloruro de sodio, estos sabores objeccionables se deben a que se utilizan en altas concentraciones para disminuir la Aa, (11). De ahí que se traten de usar combinaciones de ellos o existe la alternativa de buscar nuevos humectantes, varias combinaciones de electrolitos y no electrolitos han sido usados para lograr la Aa deseada sin impartir sabor a los productos terminados. Muchas combinaciones de solutos pueden alcanzar efectos sinérgicos en cuanto a la disminución de Aa. (Bone, 1973; Loncin, 1975). Ejemplos de esto incluye combinaciones de NaCl-lactato de sodio, NaCl-propilen glicol, manitol-sacarosa. La sal y el azúcar son usados como humectantes en los tradicionales AHI. Una combinación atractiva es la sal y el glice-

TABLA 2.- Datos toxicológicos para humectantes comunmente usados en la Industria de Alimentos, (132).

Substancia	Ruta de Administración	Animal de prueba	DL 50 g/kg
Propilen glicol	oral intragástrico	ratas	30.0
1,3-butilen glicol	subcutáneo	ratas	20.1
	intraperitoneal	ratas	10.0
	oral	ratas	29.4
Poliétilen glicol 400	oral	ratas	43.6 (ml/kg)
Sorbitol	intraperitoneal	ratones	1.0
Glicerol	oral	ratones	31.5
	intravenosa	ratones	7.56
Sacarosa	oral	ratas-m*	34.4
	oral	ratas-h*	29.7
Fructosa	intravenosa	conejos	15.0
Lactosa	intravenosa	conejos	1.5
Glucosa	intravenosa	conejos	35.0
Jarabe de maíz	oral	ratas	30.0
Cloruro de sodio	intraperitoneal	ratas	5.0
Cloruro de Potasio	intraperitoneal	ratas	2.4

m\* machos

h\* hembras

rol, este último tiene menor sabor de impacto que la glucosa y la sacarosa, no es volátil, es bien tolerado fisiológicamente y es metabolizado para producir 4.3 Kcal/g. la sal solo es usada para dar un nivel normal de salazón, (18, 57, 83). El cloruro de sodio y la sacarosa son los más usados para disminuir la Aa. El NaCl es más efectivo pero la sacarosa es sensorialmente más compatible con productos de frutas que han sido elaborados tradicionalmente. La sacarosa desempeña un papel importante en el desarrollo de alimentos semihúmedos para mascotas, parece ser que a las mascotas no les importa el sabor azucarado de la carne. El NaCl es usado para reducir la Aa de productos de carne para consumo humano tal como tocino, jamón y algún tipo de salchichas, (144). Se ha visto que los derivados de proteína y dextrinas presentan apreciable retención de agua, por lo que prometen ser humectantes, (9). Se ha estado investigando las propiedades enlazantes de polímeros hidrofílicos para buscar compuestos que exhiban grandes desviaciones de la ley de Raoult en solución. En esta categoría se encuentra el  $\alpha$ c. láctico, pero algunos trabajos indican que depende un poco de otros componentes del sistema. También se han estudiado a los dioles y a los ésteres de dioles como humectantes, pero la efectividad de ellos debe estar considerada en términos de su - -

actividad antimicrobiana. El desarrollo de los AHI requiere de nuevos humectantes o combinaciones de ellos que no afecten el sabor, (39). Por lo que se deben explorar tres áreas.

- 1) Encontrar nuevos solutos.
- 2) Encontrar la manera de aumentar el límite para los solutos disponibles. Ejemplo: eliminar el sabor amargo del propilen glicol, la nota de Keroseno de la glicerina, la dulzura del azúcar, etc.
- 3) Encontrar maneras de establecer el control de Aa a ba concentración de soluto. Esta área es la que más promete, (15).

Cualesquiera que sean los solutos usados es esencial que la fase acuosa presente en el alimento sea llevada uniformemente a la Aa deseada. En la producción comercial de los AHI esto se logra por una concentración del soluto a través de la evaporación del agua. En el caso de la sal chicha seca, la sal es introducida en la carne y subsecientemente concentrada por evaporación. Aparte de introducir glicerol, sal y antimicóticos dentro de la masa

del alimento, las experiencias han demostrado que la evaporación del agua de productos con alto contenido de solutos deben ser cuidadosamente controlados para evitar el endurecimiento y acumulación de estos en la superficie, (18).

La interacción entre el agua y el soluto parece estar basado en la estructura tridimensional del agua. El agua no consiste en una simple mezcla homogénea de moléculas separadas, pero más que moléculas unidas juntas dentro de una red tridimensional quizá estén dentro de muchas estructuras tridimensionales en constante rearrreglo e interacción. Cuando un soluto es agregado al agua muchas cosas pasan, primero la concentración de agua es reducida y segundo la interacción del soluto puede romper o incrementar la estructura del agua. Ejemplo:

El LiOH rompe la estructura del agua e incrementa la concentración efectiva del agua ( $A_a$ ) arriba de su concentración actual. Mientras que la sacarosa crea más estructura en el agua y reduce la concentración efectiva del agua abajo de su actual concentración. El agua que rodea a los solutos no polares tal como la sacarosa, empieza a ser más estructural debido a que el soluto causa un incremento en la cantidad de hidrógenos enlazantes entre las -

moléculas de agua inmediatamente adyacentes al soluto. (Nemathy & Scherega, 1962). Como un resultado de este incremento en la reordenación, la concentración efectiva del agua se reduce, (15).

Según la ley de Raoult de fracción mol, se necesita una concentración de sacarosa de 63.5% en 30% de humedad para obtener una Aa de 0.9. La situación es, cuando se agregan 55 moles de agua, 3.9 moles de sacarosa actúan como si fueran 6.17 moles. En otras palabras una concentración actual de 3.9 moles de sacarosa actúa como una concentración efectiva de 6.17 moles o 1.58 veces como concentrado. Este factor es llamado coeficiente de actividad y este varía con la concentración como se observa en la Tabla 3.

Los tecnólogos que investigan otros solutos han encontrado que la mayoría de los solutos tienen factores de castigo que hacen que ellos actúen como si estuvieran menos concentrados de lo que realmente están. Al usar solutos con estos factores puede resultar un incremento de Aa arriba de lo esperado por la ley de Raoult. Ejemplo:

Una solución dos molal de LiOH pudiera tener una Aa de -

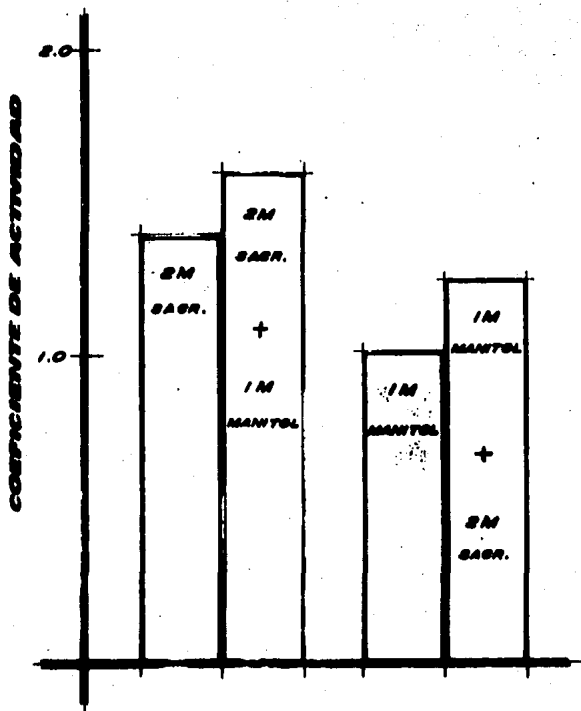
TABLA 3.- Coeficientes de actividad de varios solutos, (15).

Fracción Mol	Coeficientes de actividad			
	Sacarosa	NaCl	LiCl	LiOH
0.006	1.000	-----	-----	-----
0.009	-----	0.840	0.746	0.588
0.018	-----	0.825	0.788	0.532
0.036	-----	0.354	0.954	0.502
0.044	1.623	-----	-----	-----
0.108	2.796	-----	-----	-----



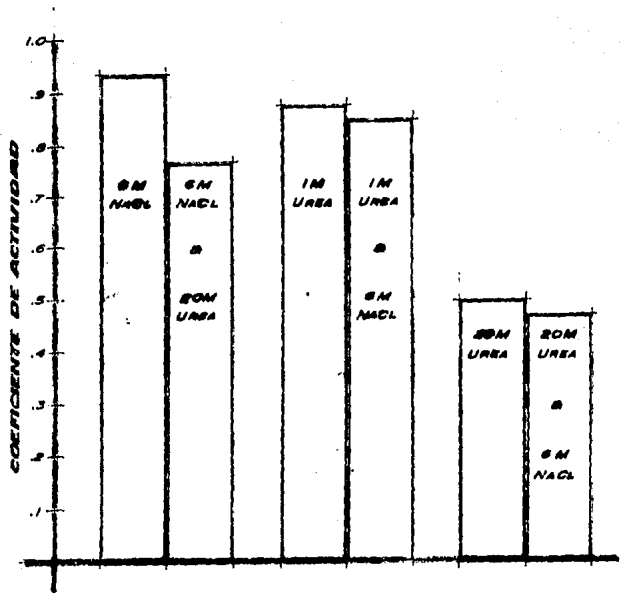
0.933 de acuerdo a la ley de Raoult, pero la solución dos molal tiene un coeficiente de actividad de 0.502 y la  $A_a$  actual es de 0.965, (15).

Hay otros solutos además de la sacarosa, que se comportan como si estuvieran más concentrados de lo que realmente están y de ahí que bajen la  $A_a$  más de lo que se pudiera esperar. Hay otras maneras de lograr esta baja de  $A_a$  como pudiera ser la que toma ventaja de la interacción entre solutos diferentes. El "salting out" causa que la concentración efectiva de los solutos sea más grande que la concentración actual, por lo tanto el coeficiente de actividad de la sacarosa es mas grande en la presencia de manitol y el de éste es mas grande cuando se encuentra combinado con la sacarosa como se observa en la figura No. 5, por lo que se tiene un factor adicional con el "salting out". Mientras que el "salting in" de un soluto por otro describe el mutuo incremento en solubilidad de dos solutos. Esto es, la solubilidad del soluto A, es más grande cuando se encuentra presente el soluto B y viceversa. Sin embargo, el efecto de interacción de los solutos sobre el agua es pequeña. De ahí que el coeficiente de actividad del NaCl es más bajo en la presencia de urea y el coeficiente de éste es más bajo cuando se en-



**Fig. 5** El **SALTING OUT** de los solutes incrementa el coeficiente de actividad de cada uno. Como se -- muestra en el primer juego de barras, el coeficiente de actividad de la sacarosa sola es mas bajo que el de la sacarosa en presencia de mantol.

cuentra en combinación con el NaCl como se observa en la figura No. 6, por lo que se tiene un factor de castigo - con el "salting in". Para ilustrar como afecta el - - "salting out" en la Aa de una solución consistente en una combinación de manitol (1 molal) y sacarosa (2 molal), se calculo ésta, considerando y sin considerar este concepto. Con el "salting out", el manitol presentó un coeficiente de actividad de 1.0103 y la sacarosa de 1.424, por lo que se obtuvo una Aa de 0.9358. Mientras que con el - - - "salting out" presento un coeficiente el manitol de 1.259 y la sacarosa de 1.595 obteniendo una Aa de 0.9258. Los conceptos de "salting in" y "salting out" lleva a la idea de que la estructura del alimento puede ser importante en la preservación de los AHI. Por ejemplo si la estructura de la fase líquida de un alimento es una emulsión agua en aceite se predice que la Aa será mas alta, si la fase - - acuosa esta separada, debido a que la presión de vapor de un liquido es más grande cuando esta en la forma de pequeñas gotas que si estuviera junta en un mismo recipiente. El tamaño de la gota en las emulsiones es importante. Una emulsión que presenta gotas mas finas en solución - - acuosa, se espera que tenga una Aa más alta que una con - gotas gruesas. El efecto del tamaño de la gota sobre la Aa es predecido por la ecuación de Kelvin (ec. 3). Como



**Fig. 6** SALTING-IN de 2 solutos reduce el coeficiente de cada uno. -- Como se muestra en el primer juego de barras el coeficiente de actividad de NaCl solo es mas grande que el del NaCl en la presencia de urea.

se observa en la Tabla 4, reduciendo el tamaño de la gota sobre la Aa, se incrementa rápidamente la Aa del agua pura, (15).

Sloan & Labuza (1975) estudiaron las propiedades de adsorción de los polioles, azúcares y sales de frecuente uso en la industria de alimentos. Basado solamente en la capacidad de enlazar agua, se encontró que los polioles son los humectantes más deseables. Sin embargo, en orden de encontrar un criterio para un buen reemplazo del propilenglicol o la sacarosa y minimizar el costo, una combinación de los humectantes presentados en este estudio será necesario para lograr la meta deseada.

En estudios realizados por Chirife & Ferro-Fontan (1980), se encontró que el polietilenglicol 200, 400 y 600 podrían ser humectantes potenciales en los AMI, ya que exhibieron grandes desviaciones negativas de la ley de Raoult. (25). Estos investigadores también estudiaron la capacidad para disminuir la Aa del ácido láctico, cítrico, málico, así como sus sales. Ellos encontraron que el ácido láctico no presenta ningún excepcional comportamiento en disminuir la Aa, presenta una desviación negativa normal de la ley de Raoult y es definitivamente inferior a la -

TABLA 4.- Efecto del tamaño de la gota del agua a 20°C sobre la Aa, (15).

Radio de la gota, cm	Aa
$10^{-4}$	1.001
$10^{-5}$	1.011
$10^{-6}$	1.114
$10^{-7}$	2.950

del cloruro de sodio. Ninguno de los otros ácidos o sales relacionados presentaron un notable comportamiento en disminuir la Aa, (26).

Arabshashi (1982) estudió el efecto del polietilen glicol 400 y el glicerol sobre la estabilidad de la tiamina en un SMHI. La conclusión fue que la tiamina en el sistema que contenía el polietilen glicol 400 (baja polaridad) mostró cerca de seis veces una velocidad de degradación más rápida que la tiamina en el sistema que contenía glicerol, - (8).

### 5.- DETERMINACION DE Aa.

Como se mencionó anteriormente los solutos de interés en alimentos no son ideales y causan una depresión muy grande de la presión de vapor y por lo tanto una Aa mayor que la esperada por la ley de Raoult. Para no electrolitos - la diferencia es pequeña, cuando menos arriba de la concentración molar pero para los electrolitos los efectos son grandes incrementándose con el aumento en el número de iones generados por moléculas. Para calcular el valor para solutos no ideales se usa un coeficiente osmótico molar - en la fórmula ( $\psi$ )

$$\text{Log } Aa = - Vm \psi / 55.1 \quad (5)$$

V = Número de iones generados por moléculas de solutos y es igual a uno para los no electrolitos.

m = concentración molar

Los valores para  $\psi$  son dados por Robinson & Stokes (1965) para electrolitos y por Scatchard (1968) para no electrolitos. (116, 124, 144).

Para elaborar un AMI se selecciona una apropiada Aa, des-



pués se consideran los ingredientes de la fórmula que den las concentraciones de solutos para lograr esta. La concentración total del soluto corresponde a cualquier  $A_a$  - que puede ser fácilmente calculado de la ec. basada sobre la ley de Raoult, en el caso de que la fase acuosa se comporte como una solución idela. Cuando las soluciones empiezan a ser más complejas, más concentradas ellas no se comportan de manera ideal y de ahí que los calculos relacionados a las concentraciones de soluto empiezan a ser - solo aproximaciones, esto se puede observar en la Tabla 5. Para una  $A_a$  de 0.995 por ejemplo la teoría llama a una - concentración total de soluto de 0.281 molal. La sacarosa y el glicerol los cuales no se disocian en solución se acercan a este ideal, el NaCl y el  $CaCl_2$  los cuales se disocian y producen dos y tres iones respectivamente, tam--bién presentan un comportamiento ideal en soluciones di--luidas cuando se toma en cuenta para la suma de la concen--tración de sus iones. Sin embargo, en soluciones concen--tradas los solutos empiezan a ser más efectivos en dismi--nuir la  $A_a$  de lo que se pudiera predecir sobre las fases del comportamiento ideal. Esto no es debido a la supre--sión del ión de disociación, el cual se podría esperar - que por el mismo contribuyera al efecto opuesto pero más que esto hay que pensar en el resultado de un incremento

de moléculas largas, las cuales disminuyen la posibilidad de que ocurra el reemplazo de moléculas de agua. Este fenómeno también ocurre con solutos no disociables tal como la sacarosa y el glicerol, ingredientes favorecidos en los AHI. En la Tabla 5 la teoría de la solución ideal predice una concentración molal de 9.80 para producir una solución más concentrada con una Aa de 0.85, esto se logra solo con una concentración molal de 5.98 de sacarosa tal fenómeno hace necesario un cálculo matemático de la Aa para establecer la composición de los AHI, (105).

Es necesario un método para calcular la Aa de la mezcla ya que facilita la formulación de los AHI, y reduce el número largo de experimentos de medición, (7, 20, 30). Muchos investigadores han desarrollado ecuaciones para predecir la baja de Aa por solutos simples en solución, (24, 70, 132). Pero la mayoría de estas han sido diseñadas para la industria de confitería, para predecir el equilibrio relativo de humedad (HRE) de soluciones de azúcar, jarabes y productos de confitería. La Aa (HRE/100) de un producto de confitería determina ya sea la pérdida o ganancia de humedad durante el almacenamiento y si el alimento va ser susceptible al deterioro microbiano, (Grover 1947).

TABLA 5.- Molalidades de algunos solutos para varios valores de Aa a 25°C, (133).

Aa	Valor Ideal	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	Sacarosa	Glicerol
0.995	0.281	0.150	0.101	0.272	0.277
0.990	0.566	0.300	0.215	0.534	0.554
0.980	1.13	0.607	0.418	1.03	1.11
0.960	2.31	1.20	0.770	1.92	2.21
-----	3.54	1.77	1.08	2.72	3.32
-----	4.83	2.31	1.34	3.48	4.44
-----	6.17	2.83	1.58	4.11	5.57
0.850	9.80	4.03	2.12	5.98	8.37
0.800	13.9	5.15	2.58	-----	11.5
0.750	18.5	-----	3.00	-----	14.8
0.770	23.8	-----	3.40	-----	18.3
0.650	30.0	-----	3.80	-----	22.0

Estas ecuaciones no pueden ser usadas para la mayoría de los AHI sólidos debido al comportamiento no ideal de los solutos y a las interacciones sólido humectante, aunque se han usado factores de correlación, estas no son efectivas, (43, 71, 133).

#### Ley de Raoult

La  $A_a$  es definida como la relación de la fugacidad del agua en una solución en relación a la del agua pura. La fugacidad puede ser aproximada por la presión parcial de vapor, bajo condiciones comunes de temperatura y presión atmosférica total.

$$A_a = P_a/P_a^* \quad (6)$$

$P_a$  = presión de vapor del agua

$P_a^*$  = presión de vapor del agua pura ambas medidas a la misma temperatura.

La ley establece para soluciones ideales que la presión parcial de cualquier componente puro y su fracción mol ( $X$ ) en la solución es:

$$P_i = X_i P_i^*$$

Combinando (6) y (7)

$$A_a = X_a = \frac{\text{moles de agua}}{\text{moles de agua} + \text{moles de soluto}} \quad (8)$$

Este enunciado crítico (8) es la ley de Raoult que se aplica a soluciones ideales. En otras palabras valores precisos de  $A_a$  solo se pueden esperar de soluciones diluidas, en las cuales las desviaciones de la idealidad son mínimas. Los errores son particularmente evidentes para soluciones multicargadas de iones, y esta ecuación carece de capacidad para contar las interacciones sólido-humectantes y el peso molecular de los sólidos no disueltos. (133).

Por otra parte muchas soluciones de no electrolitos son adecuadamente representados por la ley de Raoult. Ejemplo:

Una solución 1.39 molal de dextrosa tiene una  $A_a$  experimental de 0.975 a 25C, pero una  $A_a$  calculada de 0.974. De ahí que el uso de esta ley para 1.39 molal de dextrosa resulta un error de 0.2% en la  $A_a$  calculada, (16, 57, 64, 71, 119, 133).

La capacidad para predecir con precisión razonable la  $A_a$  de sistemas multicomponentes podría obviamente llevar a -

una más fácil y eficiente formulación y preparación de -  
AHI. Muchos modelos matemáticos que van de lo empírico a  
lo completamente teórico varían en complejidad de preci-  
sión y aplicabilidad, han sido propuestos para predecir -  
la Aa de soluciones acuosas multicomponentes. (Zdanovskii,  
1936; Robinson & Bower, 1965; Norrish, 1966; Stokes & - -  
Robinson, 1966; Reilly, Wood & Robinson, 1971; Meissner &  
Kusik, 1973; Pitzer & Kim, 1974; Ross, 1975; Ferro-Fontan,  
Benmergui & Chirife, 1980). En la mayoría de los casos -  
los efectos de las interacciones soluto-soluto son descui-  
dadas, se asume que sus efectos se cancelan mutuamente, -  
(102).

Existe un gran número de teorías empíricas, semiempíricas  
y teóricas para predecir la Aa de soluciones multicompo-  
nentes de electrolitos fuertes. (37).

Relación Zdanovskii. Stokes & Robinson (modelo ZSR).

Zdanovskii (1936) encontró que existe una relación lineal  
o aproximadamente lineal entre las molalidades de muchas  
soluciones acuosas de electrolitos. Dada una solución -  
mixta de solutos individuales a concentración  $M$  en equili-  
brio isopiéstico con soluciones binarias de molalidad  $M_0$ .

Se tiene que:

$$\frac{M_1}{M_0} = 1 + Aa \text{ constante} \quad (9)$$

Stokes & Robinson (1966) independientemente derivaron la ecuación de arriba para soluciones acuosas ternarias de no electrolitos asumiendo un comportamiento semideal de las mezclas de soluciones. Chen y Colaboradores (1973) han aplicado esta ecuación para predecir la Aa de 51 representativos electrolitos-electrolitos ternarios, electrolitos-no electrolitos y no electrolitos-no electrolitos. El obtuvo buena concordancia entre los valores de Aa calculados y medidos. Sin embargo, Teng & Lenzi (1974) señalaron que la precisión en la predicción de este método el cual descuida las interacciones específicas soluto-soluto, disminuirá a altas concentraciones (arriba de 12M. o antes de una Aa de 0.85) debido al incremento de las interacciones soluto-soluto. El método ZSR requiere del uso de datos binarios de soluciones a la misma Aa, en contraste con el modelo de Ferro-Fontan Benmergui & Chirife (1980) el cual usa datos de soluciones binarias de soluciones a la misma fuerza iónica total. Una limitación de

este método es la confiabilidad y la posibilidad del cálculo. La  $Aa$  no conocida de la mezcla debe encontrarse en la región común de los datos binarios disponibles.

Ejemplo:

$$(Aa)_{\text{mezcla}} > (Aa)^+$$

$(Aa)^+$  es el más alto restrictivo de actividades acuosas de los datos binarios. Sangster & Lenzi (1974) observaron que las ecuaciones más complicadas de Reilley Wood & Robinson (1971) y Meissner & Kusik (1973) no presentaron ventaja consistente en la predicción precisa de  $Aa$  sobre el modelo ESR y la ecuación de Robinson & Bower (1965). Ellos recomendaron que este método debe ser usado para soluciones que contienen no electrolitos.

Robinson & Bower (1965) proponen una regla para la disminución de la presión de vapor de las soluciones acuosas ternarias.

$$(1-Aa)_{\text{mezcla}} = M_1 (1-Aa_1)/M_1 I + M_2 (1-Aa_2)/M_2 I \quad (10)$$

donde  $I$  es la fuerza iónica de la mezcla de solución.



$M_1$  y  $M_2$  son componentes molales

$M_1 I$   $M_2 I$   $Aa_1$   $Aa_2$  son las molalidades y las  $Aa$  de las soluciones binarias de fuerza iónica (I)

Chen (1973) y Sangster & Lenzi (1974) probaron esta ecuación para mezclas ternarias, incluyendo NaCl, KCl,  $CaCl_2$ ,  $Na_2SO_4$ , los resultados de  $Aa$  fueron aceptables. (7).

Norrish (1966) propuso una ecuación para predecir la  $Aa$  de soluciones binarias de no electrolitos, la cual está basada en la relación de Gibbs-Duhem, (16, 25, 27, 133).

$$Aa = x_1 \exp (-K X_2^2) \quad (11)$$

Donde  $X_1$  y  $X_2$  = Fracción molar del agua y del soluto respectivamente.

$K$  = Constante de correlación.

Esta ecuación no cuenta el efecto de las interacciones sólido humectante ni la no idealidad del sistema soluto-agua. Norrish (1966) y Toledo (1973) presentaron una variedad de factores de correlación ( $K$ ) para un gran número de solutos (Tabla 6), (133).

Bromley (1973) desarrolló un sistema de presentación y es

timación de propiedades termodinámicas de electrolitos fuertes; esta ecuación todavía es útil a altas concentraciones (16). El coeficiente osmótico es:

$$\Psi = 1 + 2.303 \left[ -A\gamma \left| z_+ z_- \right| \frac{I^{1/2}}{3} \phi (PI^{1/2}) + (0.06 + 0.5B) \left| z_+ z_- \right| \frac{I}{2} \Psi (aI) + B \frac{1}{2} \right] \quad (12)$$

Donde I es la fuerza iónica total de la solución y

$$\phi (X) = 3/X^3 \left[ 1+X-1/1+X-2\text{Ln} (1+X) \right]$$

$$\Psi (X) = 2/X \left[ 1+2X/(1+X)^2 - \text{Ln} (1+X)/X \right]$$

Los valores numéricos de los parámetros son:

$$P = 1; a = 1.5 / \left| z_+ z_- \right| ; A\gamma = 0.511 \text{ Kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

B es una constante para cada electrolito la cual mide la fuerza de las interacciones soluto-soluto. El coeficiente osmótico es de interés particular ya que la Aa esta dada por:

$$Aa = - \left\{ z_{xp} - 0.018 \left( \sum M_1 \Psi \right) \right\} \quad (13)$$

$M_1$  es la molalidad disociada de la solución. (28, 37). - Por lo que a un coeficiente osmótico grande le corresponde una  $A_a$  baja de la ec. (12). Se concluye que un soluto con un número  $B$  alto tiene mejores propiedades de disminución de  $A_a$ , esto es debido al hecho que (coeficiente osmótico) es una función lineal de  $B$  con una positiva inclinación a todas las fuerzas iónicas. Bromley (1973) examinó cerca de 175 electrolitos fuertes y determinó sus segundos coeficientes viriales  $B$  a 25°C por el método de mínimos cuadrados.

El coeficiente virial esta dado por:

$$B = B_{\text{cation}} + B_{\text{anion}} + \gamma_{\text{Cation}} \gamma_{\text{anion}} \quad (14)$$

Graficando de una forma especial la ecuación anterior, revela las asociaciones favorables de iones desde el punto de vista de su capacidad para disminuir la  $A_a$ . Consecuentemente fueron ideados unos nomogramas (Figura 7 y 8) los cuales serán explicados con dos ejemplos:

Primero la Ec. (14) es reescrita en sus formas equivalentes.

$$B = B_+ + B_{-+} = B_{-+} + B_{-+} \gamma_+ \gamma_- \quad (14 a)$$

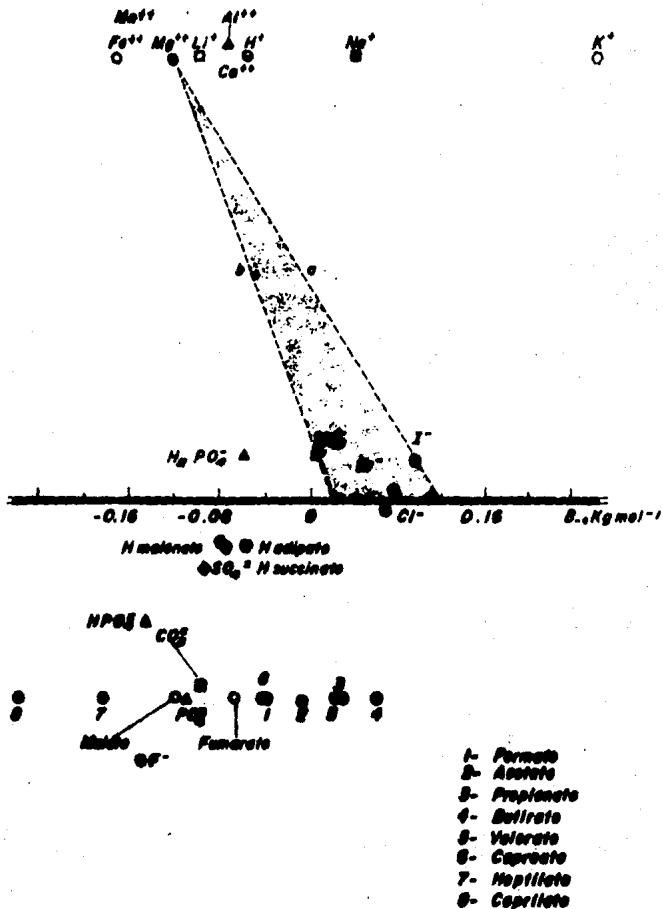


Fig. 7 Abundance percentages of sum of 28

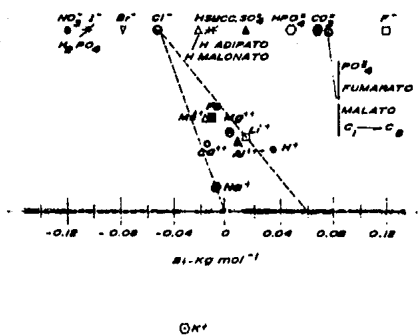


Fig. 6 Nomograma para evaluar el numero B.

$$B = B_- = B_{+-} ; B_{+-} = B_+ + \beta + \gamma - \quad (14 b)$$

Vamos a suponer que se quiere conocer el mejor anión usado en asociación con el  $Mg^{++}$  para disminuir la Aa. Obviamente es aquel que tiene el más alto  $B_{-+}$  de la ec. (14 a). El nomograma en la figura 7 automáticamente agrega a B el efecto de la interacción entre el catión escogido y cualquier otro compañero de tal manera que una línea recta sea trazada del catión  $Mg^{++}$ , su anion asociado intersectará el eje horizontal al correspondiente valor de  $B_{-+}$ . De ahí que la figura 8 muestra que  $I^-$  (a) es el mejor compañero para el  $Mg^{++}$  que el  $NO_3^-$  (b).

Si uno tiene que tratar con un ion específico la tarea es encontrar el catión que en asociación con el, dará el más alto valor de B y de ahí la disminución de Aa (a la misma fuerza iónica).

En este caso la figura 8 revela que el  $Li^+$  (b) es el mejor compañero para el  $Cl^-$  que el  $Na^+$  (a). Los nomogramas solo incluyen cationes y aniones que son considerados como aditivos en alimentos. El no. B es uno de los parámetros relevantes para caracterizar la habilidad de un electrolito como aditivo en los AHI. Sin embargo, este parámetro solo

no es suficiente. Se buscan componentes que sean capaces de bajar la Aa a peso reducido más que concentraciones molales, de manera de que la composición final de AHI sea alterada muy poco. Consecuentemente el pm del soluto es un parámetro de importancia relevante. Por ejemplo:

El butirato de sodio tiene un no. B alto pero es un aditivo pobre ya que se requiere en concentración en peso alta. La figura 9 muestra el no. B y el pm de los compuestos - considerando ambos, en las cuales sus contribuciones relativas son adecuadamente desplegadas. Esta figura hace posible hacer predicciones exitosas para escoger los mejores electrolitos que disminuyan la Aa de un AHI, los cuales son capaces de disminuir la Aa con un mínimo de sustancias agregadas, (38).

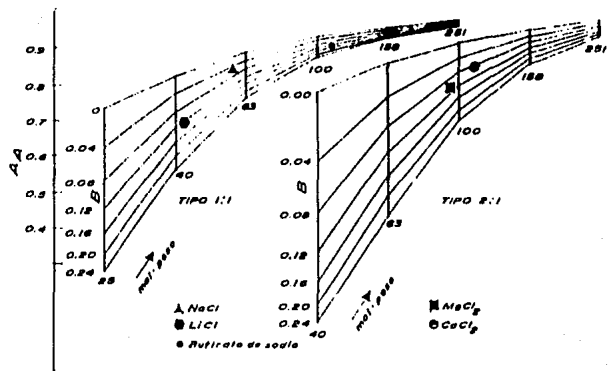


Fig. 2. Influencia del numero  $B$  por mol peso sobre la habilidad de disminuir el  $a_a$  de electrolitos del tipo 1:1 y 2:1



Modelo de Pitzer (1973)

El coeficiente osmótico  $\psi$  está dado por la ecuación desarrollada por Pitzer (1973).

$$\psi - 1 = Z_M^2 Z_X^2 \left[ f + m \frac{(2V_M V_X)}{V} B_{MX} + m^2 \frac{2(V_M V_X)^{3/2}}{V} C_{MX} \right] \quad (15)$$

Donde  $V_M$  y  $V_X$  son el número de iones M y X, en la fórmula

$Z_M$  y  $Z_X$  sus respectivas cargas

$C_{MX}$  = tercer coeficiente virial

De modo que:

$$V = V_M + V_X$$

Las otras cantidades tienen la forma:

$$f = -A \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \right]$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha I^{1/2})$$

Donde:  $I$ : fuerza iónica =  $1/2 \sum m_i Z_i^2$

$A$  es el coeficiente Debye-Huckel y tiene un valor de 0.392 a

25°C.

La constante  $b = 1.2$  para todos los solutos y  $\alpha = 2$  fue encontrado por Pitzer & Mayorga (1973) que fueron satisfactorios para todos los solutos considerados, Pitzer & Mayorga (1973) señalaron que para cada substancia los dos parametros  $\beta_{MX}^{(0)}$  y  $\beta_{MX}^{(1)}$ , definieron el segundo coeficiente virial y  $C_{MX}$  define el tercer coeficiente virial el cual es muy pequeño. Pitzer & Mayorga (1973) evaluaron los mejores valores de  $B^{(0)}$ ,  $B^{(1)}$  y  $C$  de diversos datos experimentales.

Estos datos fueron usados para calcular la  $A_a$  a través de la relación:

$$A_a = p/p_s = \exp(-\psi m_1 m_v) \quad (16)$$

donde

$\psi$  : coeficiente osmótico

$m_1$  : número de kg/mol  $H_2O$

$m$  : molalidad del soluto

$v$  : número de moles de todas las especies, las cuales dan 1 mol de soluto en solución.

Modelo de Pitzer & Kim (1974).

Pitzer & Mayorga (1973) dieron las bases teóricas para el tratamiento de mezclas de electrolitos sobre estas bases, Pitzer & Kim (1974) desarrollaron una ecuación para la representación y predicción de las propiedades termodinámicas de una mezcla acuosa de electrolitos fuertes. Para mezclas comunes de iones ( $M_X - N_X$ ) la ecuación para el coeficiente osmótico es:

$$\psi - 1 = \frac{1}{\sum_i m_i} \left[ 2IF + m_M m_X B_{MX} + m_N m_X B_{NX} + m^2 X (m_M C_{MX} + m_N C_{NX}) \right. \\ \left. + m_M m_N \Theta_{MN} + m_M m_N m_X \Psi_{MNX} \right] \quad (17)$$

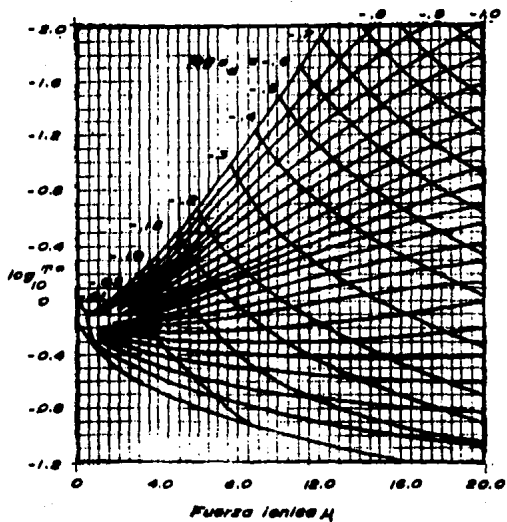
Donde:

$$f = -0.392 \frac{V I}{1 + 1.2 I} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

$$B_{ij} = \beta_{0ij} + \beta_{1ij} \exp(-2 V I)$$

$C_{MX}, C_{NX}, \Theta_{MN}$  y  $\Psi_{MNX}$  son constantes para cada soluto

Pitzer & Kim (1974) mostraron que la ecuación anterior da una descripción muy precisa de los datos medidos para mezclas acuosas de electrolitos. (102).



**Fig. 10** isothermas generalizados representan-  
de electrolitos de tipo 1:1

Modelo de Ross (1974)

Este modelo está basado en la relación de Gibbs-Duhem

$$\sum N_i d(\ln a_i) = 0 \quad (18)$$

$n_i$  = número de moles del componente  $i$

$a_i$  = actividad del componente  $i$

La forma integrada de esta ecuación es:

$$\begin{aligned} - 55.5 \int d(\ln \lambda_w) = & \int_0^m m_{sa} d [\ln (m_{sa} y_{sa})] + \\ & \int_0^m m_{cs} d [\ln (m_{cs} y_{cs})] + \\ & \int_0^m m_{cp} d [\ln (m_{cp} y_{cp})] + \\ & \int_0^m m_p d [\ln (m_p y_p)] \end{aligned} \quad (19)$$

donde,

- m = molalidad  
sa = sacarosa  
cs = cloruro de sodio  
cp = cloruro de potasio  
p = propilen glicol  
y = coeficiente de actividad del soluto a 25°C en la presencia de otros solutos a su respectiva molalidad.

Esta ecuación es difícil de resolver. Es necesario considerar cuantitativamente los efectos de interacción entre los solutos del modelo de solución. Estos valores de interacción no están disponibles cuando menos como lo indican las concentraciones y no pueden estar para todas las interacciones que involucran electrolitos y no electrolitos.

Sin la información requerida sobre las interacciones soluto-soluto en la forma apropiada de coeficiente de actividad, la ec. de Gibbs-Duhem es inútil para calcular la  $A_a$  de la solución. Sin embargo, si se asume que no hay interacción soluto-soluto la ec. (19) se reduce a la ecuación de Ross.

$$\Lambda_a = (A_a^{\circ 1}) \cdot (A_a^{\circ 2}) \cdot (A_a^{\circ 3}) \quad (20)$$

Esta ecuación dice que la  $A_a$  de una solución compleja es simplemente el producto de cada valor de la  $A_a$  de cada componente en solución acuosa.

Cuando son medidos a la misma molalidad o en otras pala- -bras la  $A_a$  de la mezcla es el producto de cada componente de  $A_a$  ( $A_a^{\circ}_1$ ), ( $A_a^{\circ}_2$ ), ( $A_a^{\circ}_3$ )... actúan como si ellos estuvieran disueltos en toda el agua del sistema independiente- -mente de los otros. (24, 36, 119). Para estimar la  $A_a$  del sistema, es necesario el conocimiento de  $A_a^{\circ}$  para cada soluto individual a la concentración apropiada.

La mejor fuente de información para lo anterior es la Ta- -bla de Datos Experimentales Publicados. Los coeficientes de actividad solos, son suficientes para soluciones bina- -rias si la ec. de Gibbs-Duhem es integrada gráficamente pe- -ro tal integración es difícil. Una excelente referencia - para valores directos de  $A_a$  de la sacarosa, KCl, NaCl y - -CaCl<sub>2</sub> es el Libro de Texto de Robinson & Stokes, (1965). - La Tabla Crítica Internacional (1928) provee también algu- -nos datos para otros compuestos químicos. Cuando no hay - datos publicados disponibles para cualquier soluto en par- -ticular debe ser usado algún método de aproximación. La - mayoría de los no electrolitos son adecuadamente represen-

tados por la ley de Raoult hasta muchas concentraciones molales. Incluyendo en estas categorías monosacáridos (dextrosa, levulosa) alcoholes polihidricos (sorbitol, propilenglicol) y jarabes de mafz.

Similarmente soluciones diluidas de sal (hasta 0.5 M) pueden ser tratadas por la ley de Raoult considerando cada especie iónica como un soluto distinto. La  $Aa^\circ$  de soluciones concentradas de electrolitos puede ser predocida adecuadamente por el método de Kusik & Meissner (1973). La técnica esta basada sobre el uso de isotermas generalizadas (figura 10) relacionando el log del coeficiente de actividad reducido ( $T_o$ ).

Las curvas del log constante  $Aa^\circ$  se refiere especificamente a electrolitos del tipo 1:1. Un ejemplo de esto son:

Que tanto el anión como el cation estan igualmente cargados.

En la ausencia de cualquier dato de  $T_o$ , la ec. de Bromley puede ser usada para calcular el log  $T_o$  a la fuerza iónica en cuestion:



(21) para calcular el  $\log T_0$ .

Localizar la posición ( $\log T_0, \mu$ ) en la Fig. 10

- Determinar  $\log (Aa)_{1:1}$  de la ubicación de ( $\log T_0, \mu$ ) con respecto a las curvas constantes de  $\log (Aa^\circ)$
- Si el electrolito no es del tipo 1:1 corrija el  $\log (Aa^\circ)_{1:1}$  de acuerdo a la ec. (22). (119).

Modelo de Ferro-Fontan-Benmergui-Chirife (FBC)

Ferro-Fontan (1980) propuso una relación entre el  $Aa$  de una mezcla de solución y la  $Aa$  de soluciones binarias a la misma fuerza iónica total.

$$Aa = \prod Aa (I)^{I_i/I} \prod Aa (I) M_i/M_i(I) \quad (23)$$

$Aa (I) =$   $Aa$  de la solución binaria  $i$ , a la misma fuerza iónica total  $I$ , a la mezcla de solución

$I_i/I =$  fracción de la fuerza iónica del soluto  $i$  en la mezcla de solución.

$M_i =$  molalidad del soluto  $i$  en la mezcla de solución.

$M_i(I) =$  molalidad del soluto  $i$  a la misma fuerza iónica

ca total como en la mezcla de solución.

Si se toman los logaritmos naturales de ambos lados de la ecuación anterior resulta el modelo de Robinson & Bower (1965).

$$1-Aa = \frac{M_s}{M_x(I)} \left[ 1-Aas(I) \right] \quad (24)$$

$M_s$  = molalidad del soluto

$I$  = fuerza iónica

El modelo FBC sufre de la misma limitación evidente de la ecuación de Robinson & Bower (1965) en que los datos individuales binarios de  $Aa$  deben de estar disponibles a la misma fuerza iónica total.

Ross (1975) estudió la validez de su ecuación para soluciones de sacarosa-KCl y sacarosa-NaCl. Se midieron experimentalmente los valores de  $Aa$  y se compararon con el producto  $Aa^0$  para las soluciones correspondientes de sacarosa o sal sola, para obtener el término empírico de interacción ( $\chi$ ).

Este término dependió de la concentración de cada soluto y

tendió a incrementarse con el incremento de la concentración del soluto. Las mezclas de los tres solutos tendieron a cancelar las mutuas interacciones a un límite más grande que las mezclas de dos solutos. Desde que  $\chi$  puede ser considerado como una medición de error, los datos sugirieron que los errores incurridos por el uso de la ecuación de Ross fueron relativamente pequeños (18) en las concentraciones usuales de los alimentos, (119).

Chirife (1978) estudió la predicción de la Aa en sistemas sólidos de AHI mediante la ecuación de Ross. La conclusión del experimento fue:

Que la ecuación de Ross constituye un método preciso y fácil de predecir la Aa en los AHI. Sin embargo, es necesaria más investigación para aplicar esta en sistemas de AHI con grandes cantidades de sólidos no solutos, (24).

Benmergui, Ferro-Fontan & Chirife (1979) predijeron la Aa de soluciones acuosas de electrolitos fuertes con posibilidad de usarse como aditivos en los AHI, mediante el modelo de Pitzer y la ley de Raoult. Los resultados obtenidos sugirieron que si una Aa de 0.85 es considerada como el límite más alto de salvedad de los AHI, la concentra--

ción de la solución acuosa parece ser demasiada alta para ser compatible con sabor y otras propiedades físicas del alimento. De este trabajo se concluye:

Que parece ser difícil encontrar un electrolito que pueda ser utilizado como aditivo en los alimentos que presente una desviación grande de la ley de Raoult y que disminuya la Aa a 0.85 sin impartir características indeseables al alimento, (11).

Ferro-Fontan, Benmergui & Chirife (1980) probaron la precisión del modelo de Ross (1975) contra el modelo FBC - - (1980) para soluciones acuosas de electrolitos fuertes en el intervalo de Aa de interés en los AHI. La conclusión del experimento fue:

El modelo FBC es mucho mejor que la ecuación de Ross, este predice la Aa con alto grado de precisión en el intervalo entero de la Aa examinada. La ecuación de Ross solo dió una buena predicción de una Aa de 0.95 y desviaciones significativas entre los valores medios y experimentales fueron observados a Aa bajas.

En todos los casos la ecuación de Ross dió un valor más -

alto que los medios experimentales. Desde el punto de vista microbiano la ecuación de Ross, confiere a los AHI un factor de "salvedad", (37).

Chirife, Ferro-Fontan & Benmergui (1980) examinaron la predicción de la Aa mediante la ecuación de Ross para soluciones multicomponentes de no electrolitos y soluciones de electrolitos no electrolitos. En general existió una gran concordancia entre los valores predecidos y calculados. Esto fue atribuido a las pequeñas interacciones soluto-soluto que prevalecieron en las mezclas de no electrolitos y en las mezclas de electrolitos-no electrolitos. Si mas de un electrolito esta presente las desviaciones pueden ocurrir, (27).

Teng & Seow (1981) efectuaron un estudio comparativo de métodos para pronosticar la Aa de soluciones acuosas multicomponentes. El objetivo de este estudio fue predecir la Aa de soluciones ternarias y cuaternarias de electrolitos y no electrolitos con posible aplicación a AHI. La Aa se calculo con tres modelos.

Ross-Zdanovskii, Stokes-Robinson & Ferro-Fontan Benmergui Chirife. Los resultados mostraron que solo en pocas ex-

cepciones, la ecuación de Ross dió una precisión más baja que el modelo ZSR y el FBC. No obstante tuvo éxito en predecir la Aa de la mayoría de los sistemas estudiados - dentro de un intervalo de Aa de  $\pm 0.01$ , el cual puede ser adecuado en la aplicación de la tecnología de los AHI. Sin embargo, desviaciones grandes fueron observadas ( $\pm 0.02$  a  $0.04$ ) para algunos sistemas de electrolitos en concordancia con lo observado por Ferro-Fontan (1980). Los modelos ZSR y FBC fueron más consistentes en predecir habilidad en este respecto, dando valores de Aa en buen acuerdo con los valores experimentales, los resultados mostraron que la ecuación de Ross no siempre predice el valor de Aa más alto que el experimental, de tal modo que no posee ninguna clase de factor de "salvedad". Los resultados también manifestaron que el modelo ZSR no presenta ventaja consistente sobre el modelo FBC. En algunos sistemas el modelo FBC fue mejor que el ZSR mientras que en otros casos ocurrió lo contrario, (5).

Cualquier modelo para la predicción de Aa de soluciones complejas en conexión con la producción de AHI debe estar sujeto al siguiente criterio:

- 1) Debe estar basado en principios teóricos.

TABLA 6.- Coeficientes de correlación de los solutos para la ecuación de Norrish, (133).

Soluto	Valor K
Sacarosa	-2.70
Jarabe de maíz DE42	-2.31
Sorbitol	-0.85
Dextrosa	-0.70
Fructosa	-0.70
NaCl	-7.60
KCl	-4.70
Glicerol	-0.38
Propilen glicol	-0.20
1, 3-butilen glicol	-0.20

TABLA 7.- Valores seleccionados de la constante B para -  
 usuarios en la ec. (21), (119).

Electrolito	B Kg./mol
$Al_2(SO_4)_3$	-0.0044
Fumarato de fierro	-0.0450
HCl	0.1433
$HNO_3$	0.0776
$H_3PO_4$	0.0394
$H_2SO_4$	0.6006
Acetato de potasio	0.1188
$K_2HPO_4$	-0.0096
$KH_2PO_4$	-0.1124
$KNO_3$	-0.0862
KOH	0.1131
$K_3PO_4$	0.0344
$MgCl_2$	0.1129
$NH_4OH$	0.0540
$(NH_4)_2CO_3$	-0.0287
Acetato de sodio	0.1048
$Na_2HPO_4$	-0.0265



Continuación

TABLA 7.- Valores seleccionados de la constante B para usarlos en la ec. (21).

Electrolito	B Kg./mol
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	-0.0460
$\text{NaNO}_3$	-0.0128
NaOH	0.0747
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	0.0043
Propionato de sodio	0.1325

- 2) El modelo debe ser suficientemente sencillo para computarlo.
- 3) Debe exhibir una predicción razonable en las concentraciones de los AHI.
- 4) Debe ser aplicable tanto para electrolitos, no electrolitos y sus mezclas. (esto último es lo más común), (5, 135).

## 6.- METODOS DE PROCESAMIENTO DE LOS AHI

Frecuentemente el agua es agregada o removida para producir AHI. El mejor método para disminuir la cantidad de agua es la liofilización, ya que mantiene la calidad del producto aunque es costoso. Kaplow (1970) ha reportado que la merma y dureza están asociados con otros procesos de secado. La remoción de agua reduce la Aa pero la textura suave que es deseada en los AHI, se pierde si se desaloja demasiada agua. Kaplow (1970) describe dos métodos para lograr la Aa deseada en los AHI; (36).

1) El alimento se sumerge en una solución de composición predeterminada después de un equilibrio con el agua en el alimento, éste logra la Aa deseada. Cociendo a 95-100°C en un baño de agua o en calor húmedo y dejando toda la noche a temperatura de refrigeración se alcanza el equilibrio. Con artículos previamente cocinados y con vegetales, los cuales no respondan favorablemente al cocimiento, una absorción prolongada bajo refrigeración es la mejor manera de lograr el equilibrio, (36, 57, 96).

Las Tablas 8 y 9 muestran las soluciones de equilibrio de AHI representativos.

2) El contacto del alimento con una solución por corto -

TABLA 8.- Composición de soluciones de equilibrio, (27, 54).

Productos equilibrados							
Componentes de la solución %	Tuna	Zana- horia	Maca rron	Cerdo	Piña	Apio	Res
Glicerol	53.6	59.2	42.7	45.6	55.0	68.4	87.9
Agua	38.6	34.7	48.8	43.2	21.5	25.2	-
Cloruro de sodio	7.1	5.5	8.0	10.5	-	5.9	10.1
Sacarosa	-	-	-	-	23.0	-	-
Sorbato de Potasio	0.7	0.6	0.5	0.7	0.5	0.5	-
Benzoato de Sodio	-	-	-	-	-	-	2.0

TABLA 9.- Preparación de los AHI por equilibración, (27,54).

Material Inicial	% agua	a	Proceso	Producto equilibrado	
				% Agua	Aa
Tuna enlatada * 1 cm.	60.0	0.59	c b	38.9	0.81
Cubos de zanahoria cocinada.* 0.9 cm.	88.2	0.48	d e	51.5	0.81
Codo de res cocinado y drenado	63.0	0.43	d e	46.1	0.82
Lomo de cerdo crudo * 1 cm.	70.0	0.73	d e	42.5	0.81
Trozos de piña enlatada	73.0	0.46	c	43.0	0.65
Apio blanqueado	94.7	0.52	b c	39.6	0.83
Costilla de res * 1 cm.	70.8	2.35	d e		0.86

a Relación peso inicial/peso de la solución

b Enfriamiento

c remojo

d cocción 95-98°C

e refrigeración

\* grosor

tiempo bajo condiciones tales que se logre la Aa deseada y la composición, se llama método de no equilibrio, (27, 54).

Karel (1976) y Heidelbaugh & Karel (1975) han dividido el proceso de modificación de Aa dentro de tres áreas:

a) Infusión húmeda.- Los alimentos sólidos son remoja-- dos y/o cocidos en una solución de solutos con una concen-- tración adecuada de manera que el producto tome los solu-- tos y pierda agua en cantidades adecuadas de manera que - se llegue a los intervalos adecuados de Aa y a los nive-- les de antimicóticos deseados. Las Tablas 8 y 9 muestran los alimentos preparados por este método.

b) Infusión seca.- Las piezas sólidas de los alimentos, primero son deshidratadas (generalmente por liofilización) seguidas de una infusión por remojo en una solución que - contiene los agentes osmóticos deseados.

c) Mezclados.- Los componentes del sistema final son pa-- sados, mezclados, cocinados y/o extruidos para dar al pro-- ducto la deseada Aa, (39, 46).

Como se puede observar la energía para estos procesos es

muy diferente. Es obvio que la infusión seca gasta mucha energía; la infusión húmeda con tiempos de calentamiento dependientes de la difusión de solutos y el agua en los tejidos será el método que le siga en consumo de energía. Mientras que el mezclado con sus niveles precisos de humedad y el pequeño tiempo de extrusión-cocción debe ser el que requiera menor energía. Por lo que este último proceso de AHI, tiene un gran interés. La infusión húmeda se encuentra relacionada con el método de equilibrio de - - Kaplow y la infusión seca se encuentra relacionada al segundo método de éste, (46). Heidelbaugh & Karel (1975) - elaboraron cubos de jamón, bagre, queso y leche de coco, mediante la liofilización e infusión de los sólidos seguido de un mezclado, este método es usado para la produc- - ción de AHI para mascotas, (39). Se han tenido eviden- - cias que los AHI preparados por el método de equilibrio - sobre todo en frutas y vegetales retienen color, textura y apariencia cercano al alimento natural después de tres meses de almacenamiento, (18). El arreglo de la composi- ción y Aa pueden involucrar tanto la remoción de agua o - la adición de la misma. Debido al fenómeno de histéresis en la curva de Aa vs. contenido de humedad (isoterma de - adsorción), pueden ser obtenidas dos diferentes medicio- - nes de Aa para el mismo contenido de humedad, cuando son

usados los diferentes métodos. Generalmente el verdadero equilibrio de humedad se encontrará entre estos valores, (36). De ahí que dependiendo de la dirección que alcance la Aa final, ya sea por adsorción yendo hacia arriba de la isoterma o por desorción yendo hacia abajo del contenido natural de humedad, uno puede obtener AHI de composición de sólidos similar, la misma Aa pero diferente contenido de humedad. En la Tabla No. 10 se enlistan algunos de los procesos usados para preparar AHI bajo estas condiciones. Debe ser notado que en todos los casos un humectante o agente enlazante es agregado para disminuir la Aa al nivel deseado y todavía mantener suficiente contenido de humedad para dar la textura plástica, (11). La Aa final de los AHI no parece depender del método de orden de mezclar los humectantes, (144).

Debido a que el método de liofilización es muy caro, se buscó otro método de infusión que pudiera ser usado en alimentos crudos o húmedos. Se desarrollaron dos métodos, las piezas infusionadas retuvieron la apariencia, textura y sabor del alimento.

En el primer método el alimento se seca al vacío o se liofiliza y después se filtra en una solución de infusión al punto en el cual después del drenado, las piezas del ali-



mento tengan un apropiado contenido de humedad y Aa para que puedan ser comidos, sin una hidratación posterior y se mantengan estables a temperatura ambiente. Se encontró - que si los poros deshidratados del alimento se filtran en una solución, en la cual la viscosidad es demasiada alta para penetrar, el alimento absorberá una cantidad de solución aproximadamente igual a la cantidad de agua que normalmente absorbería.

El segundo método consiste en filtrar un alimento de humedad normal en una solución de equilibrio de manera que - después de drenarlo, el contenido de humedad y la Aa han - sido reducidos a los niveles deseados, haciendo al alimento comestible sin una hidratación posterior y estable a - temperatura ambiente, éste puede estar precocinado o crudo, se encontró que si está crudo puede ser cocinado en - la solución de equilibrio.

La fórmula de procesamiento esta basado en que los aditivos se difundirán dentro del alimento a un límite en que la concentración final en éste y en la solución será similar, (50,144). La cantidad de solución debe ser suficiente para lograr la inmersión de éste. Estos métodos de difusión tienen limitaciones en cuanto al sabor dulce-amargo contribuido por el humectante (glicerol). Se encontró

que un pequeño aumento del agua de infusión reduce los sabores indeseables, (50).

La producción de AHI no dependen solo de la disminución de la Aa. El pensamiento de una relación directa de Aa y humedad del producto (es de gran importancia con respecto a la palatabilidad) no es prácticamente válida desde que la Aa puede ser disminuída por la adición de humectantes, los cuales mantienen la humedad del producto a altos niveles, que sí la disminución de Aa solo se logra por desorción de agua.

Los AHI están dejando a los productos los cuales son físicamente procesados, la estabilidad de los AHI va a depender del uso de compuestos químicos. Parece ser que el futuro de estos alimentos es considerado producto ingenieril con agentes químicos agregados para:

- 1) Reducir la disponibilidad de agua (Aa).
- 2) Inhibir microorganismos
- 3) Prevenir la oxidación de lípidos
- 4) Prevenir el obscurecimiento no enzimático
- 5) Proteger los nutrimentos

En la formulación de los AHI hay un problema, que es el -

de encontrar las combinaciones correctas de todos los aditivos y los factores físicos, los cuales dan un producto de palatabilidad óptima y estabilidad, (39). Los factores que deben ser considerados en la formulación y procesamiento de los AHI son:

- 1) Clases y concentración de solutos
- 2) Clases y concentración de no solutos
- 3) Interacción sal-azúcar
- 4) Interacción sal-sal
- 5) Interacción soluto-solvente
- 6) Interacción no soluto-soluto
- 7) Orden de mezcla, (16).

Recientemente la Administración de Drogas y Alimentos de Estados Unidos introdujo el concepto de Aa en sus regulaciones de buenas prácticas de manufactura. El control y medición de la Aa es para asegurar que el consumidor está protegido contra la posible presencia de microorganismos patógenos y daños microbianos en los alimentos que consuma, (59).

TABLA 10.- Manufactura de los AHI, (11).

---

Proceso de Desorción

Alimento húmedo + ingredientes secos + humectantes-cocimiento-extrusión = alimento semisólido

Alimento semilíquido mezclado + humectantes = alimento semisólido

Alimento húmedo + solución de infusión-cocción-remojo = alimento semisólido

Proceso de Adsorción

Alimento seco + solución remojante (humectante)=alimento semisólido

Alimento seco + humectante seco humidificación = alimento semisólido

---

## 7.- REACCIONES DE DEGRADACION.

La degradación bacteriana puede ser controlada manteniendo el alimento a una Aa menor que 0.9, el crecimiento de levaduras y hongos puede ser inhibido a una Aa menor que 0.8 - (Bons, 1969). Las reacciones químicas de degradación pueden ser controladas manteniendo la Aa o el contenido de humedad bajo. La máxima estabilidad se cree que se logra cuando el contenido de humedad del alimento se encuentra cerca de la monocapa BET (monomolecular) de humedad - - - (Salwin, 1945). Cuando el contenido de humedad se incrementa arriba de la monocapa BET, la velocidad de degradación de los alimentos aumenta y conforme el contenido de humedad decrece antes del alcance o amplitud de la monocapa BET, la oxidación lipídica se puede incrementar otra vez a causa de la rápida degradación de los alimentos. El agua controla las reacciones de degradación de los alimentos mediante varios medios, "shock" osmótico, disponibilidad insuficiente de nutrimentos o construcción de productos finales metabólicos que son tóxicos al organismo, estos se creen que son algunos medios por los cuales el bajo contenido de humedad o límites de Aa inhiben el crecimiento de microorganismos.

Las reacciones químicas de degradación dentro de los alimentos, son controladas a través del efecto de contenido de humedad o Aa. Un incremento en la humedad (contenido) o en la Aa puede aumentar la solubilidad del soluto, la movilidad y por ende la velocidad de reacción química. Contrariamente un incremento en el contenido de humedad tenderá a diluir la concentración de los reactantes y por lo tanto la velocidad de la reacción química será mas lenta. Si el agua es un producto de la reacción concerniente, un aumento en el contenido de humedad disminuirá la velocidad de reacción por la ley de la acción masa, ejemplo: Producto final de inhibición. Pero si éste es pequeño aunque la difusión sea lenta en el sitio de reacción tendrá un gran efecto. De acuerdo a lo anteriormente dicho, un solo factor o la combinación de los mismos pueden limitar la velocidad de degradación de las reacciones químicas que alteran a los alimentos cuando el contenido de humedad de estos o la Aa es aumentada o disminuida, (147).

Un número de autores ha notado que el intervalo de las reacciones de degradación pueden ocurrir en los AHI. En 1970 Labuza publica la figura No. 11 la cual muestra la velocidad de varias reacciones como una función de Aa.

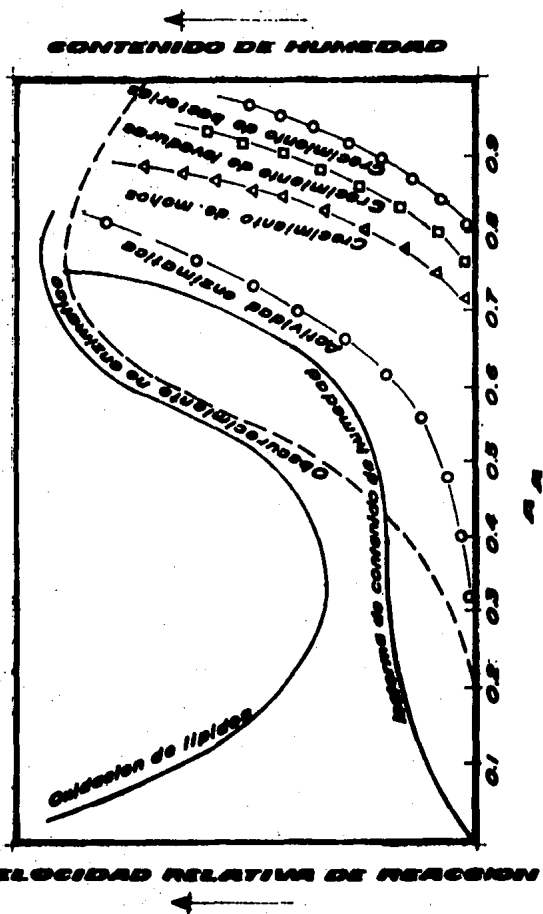


Fig. 11 Mapa de actividad oscura.

Este mapa de actividad está basado en un promedio de datos de experimentos realizados para la velocidad del daño microbiano (hongos, levaduras y bacterias), oxidación de lípidos, pérdida de nutrimentos solubles en agua, actividad enzimática y obscurecimiento no enzimático. Esta figura es de gran ayuda ya que demuestra que estas reacciones son simultáneas a un mínimo aproximado de 0.25-0.35, el mínimo aceptado en los AHI es el intervalo de 0.60-0.85. En la región de los AHI se incrementa rápidamente la mayoría de las reacciones químicas, el crecimiento de hongos empieza a aparecer en la parte más alta de este intervalo. Este incremento en la velocidad se debe a la aparición de agua disponible en la cual las reacciones químicas son hidratadas, movilizadas, solubilizadas, etc. Independientemente del contenido total de humedad, cuando el contenido de agua disponible es bajo, la concentración de los reactantes debe ser alta y la ley de acción de masas dará un incremento en la velocidad de reacción cuando los reactantes son solubilizados y movilizados a altas concentraciones efectivas, (36, 46, 71, 125). El mapa de actividad solo es válido para sistemas en los cuales la Aa es regulada por adición o remoción de agua, ésto se logra ya sea - por adsorción de vapor dentro de los materiales secos o - por desorción de agua de alimentos húmedos, (38). Debido



a las reacciones de degradación que sufren los AHI, se visualiza que estos alimentos poseen problemas potenciales en términos de aceptabilidad para consumo humano, (46).

El desarrollo de los AHI involucran el uso de aditivos para dar a el producto estabilidad apropiada, empaque y un procesamiento para inactivar enzimas y destruir microorganismos. Heidelbaugh & Karel (1975) han señalado que el calentamiento y los aditivos químicos son frecuentemente usados para lograr la estabilidad microbiana, el blanqueamiento es usado para inactivar enzimas y la deterioración fisicoquímica es prevenida por la adición de antioxidantes quelantes y emulsificantes, (36).

Williams (1976) discutió el valor nutritivo y la estabilidad química de los AHI notando que las variables de almacenamiento son de gran importancia para la gran variedad de reacciones degradativas. Entre los tópicos cubiertos estuvieron los efectos de envasado y el de la temperatura sobre la oxidación de los componentes lipídicos, (46). - La estabilidad de los AHI se puede lograr envasandolos en contenedores impermeables al oxígeno, al vapor de agua y almacenándolos a temperatura baja, (46, 65). Se puede lograr un efecto adicional envolviéndolo en una película im

permeable comestible. La importancia de usar aditivos tales como BHA, EDTA ó ácido cítrico, es debida a que parecen presentar efectos antioxidantes. Williams también - discutió el obscurecimiento no enzimático, vió que a baja temperatura, valores intermedios de ph (5-6) y Aa baja se reducía la velocidad de esta reacción. La adición de aditivos específicos redujeron la esporulación. Se mencionó que la principal pérdida de nutrimentos fue la proteína - asociada con el ONE, aunque también se mencionó la oxidación de la vitamina C. En la Tabla 11 se da una lista de los aditivos que proveen estabilidad a los AHI, (22).

**TABLA 11.- Aditivos que proveen estabilidad a los AMI,(122).**

---

**Humectantes:**

Ardcar, sal, propilen glicol, sorbitol, jarabe de maiz, -  
etanol.

**Agentes antimicrobianos:**

Sorbato de potasio, ác. propionico, propionato de sodio y  
calcio, sórbico, ác, parafinas ác. benzoico, butanediol,  
pimaricina, propilenglicol, glicerol.

**Antioxidantes:**

BHA, BHT, PG, ác. ascórbico, agentes metal quelantes (ác.  
citríco, EDTA)

**Inhibidores del oscurecimiento.**

Dioxido de azufre, sulfitos.

---

## 8.- ESTABILIDAD MICROBIANA.

Los AHI exhiben un grado de estabilidad contra el daño microbio, el cual esta inversamente relacionado a la cantidad de agua disponible expresado como Aa. Sin embargo, la resistencia a éste depende de otros factores como; tipo de flora que pueda contaminar el alimento, pH, temperatura de almacenamiento, atmósfera, presencia de agentes antimicrobianos e ingredientes. La Aa en un sistema esta determinado a una temperatura dada por la cantidad de agua presente y la concentración de sustancias osmóticamente activas, tales como azúcares, sales, glicerol, etc. Este parámetro restringe los tipos de microorganismos capaces de crecer y requiere de una Aa mínima para que ciertos microorganismos puedan crecer. (Tabla 12). Las bacterias requieren de una Aa más alta y los mohos de una Aa más baja sin embargo, esto es modificado por la presencia de otros ingredientes en el medio. No todas las actividades de los solutos son reducir la capacidad de agua disponible, como por ejemplo el propileno glicol tiene muchas funciones como es enlazante de agua, humectante y antimicrobio. Existe una diferencia entre la Aa mínima y la óptima. Al alejarse la óptima, la fase de desplazamiento se incre

TABLA 12.- Valores mínimos de Aa para el crecimiento de microorganismos, (2, 33).

<u>Valores de Aa mínimos</u>	<u>Bacterias</u>	<u>Levaduras</u>	<u>Mohos</u>
0.96	Pseudomonas		
0.95	Salmonella		
	Escherichia		
	Bacillus		
	Clostridium		
0.94	Lactobacillus		
	Pediococcus		
	Mycobacterium		
0.93			
0.92		Rhodotorula	Rhizopus
		Pichia	
0.90	Micrococcus	Saccharomyces	
		Hansenula	
0.88		Candida	Cladosporium
		Torulopsis	
		Debaryomyces	
0.87			
0.86	Staphylococcus		
0.85			Penicillium
0.75	Halophils		
0.65			Aspergillus
0.62		Zygosaccharomyces	
0.60			Xeromyces

menta y la germinación de esporas es retrasada. A una Aa más baja que la óptima lleva a una mínima producción de células. En general una Aa baja hace al microorganismo más resistente a los efectos físicos, pero cuando estos valores son muy bajos se ha encontrado que la resistencia decrece otra vez. El pH determina la microflora. El pH influye en la actividad de muchos antimicrobianos, la mayoría de estas sustancias exhiben una gran actividad a pH bajos, lo cual es particularmente importante para los sorbatos debido a que su efecto se debe a la presencia de ácido sórbico libre. Otros factores que pueden influir en el crecimiento microbiano son condiciones de almacenamiento, atmósfera, temperatura, tipo y cantidad de antimicrobianos. Las cantidades de estos agentes son selectivos e influyen en el tipo de microflora que puede sobrevivir en un alimento. Una atmósfera de nitrógeno dentro de un contenedor puede cambiar la microflora por eliminación aerobia y estimular el crecimiento anaeróbico, tales métodos de empaquetamiento son muy caros, por lo que no se usan en los AHI. Otros investigadores han encontrado que si el agua es agregada a los sistemas secos (adsorción) la Aa mínima a la cual los microorganismos pueden crecer es mucho más alta. (Tabla 13). Estos resultados indican que la actividad microbiana no solo depende de la Aa sino tam

TABLA 13.- As mínima para el crecimiento de microorganismos en AHI, (2,33).

<u>Alimento, Organismo</u>	<u>Desorción</u>	<u>Asorción</u>
Plátano AHI		
Mohos	0.68	) 0.9
Cerdos AHI		
Mohos	0.75-0.68	) 0.9
Levaduras	0.84-0.75	) 0.9
Pseudomonas	0.84-0.75	) 0.9
Staph	0.84-0.75	) 0.9

bién el contenido de humedad. Los alimentos preparados por adsorción a la misma Aa tienen más agua por lo que el crecimiento microbiano puede ser más rápido en alimentos preparados por desorción que por adsorción, (2, 3, 44, 75).

La Aa puede ser una escala de disponibilidad para el agua en el proceso de crecimiento de microorganismos. La literatura resumida por Scott (1957, 1962) Mossel & Ingram (1955) Christian (1953) Frazier (1967) y otros indican que las esporas no pueden germinar y pocas especies de bacterias incluyendo una sola patógena se puede multiplicar a una Aa de 0.90 bajo condiciones favorables, S. aureus ha sido observado que crece a una Aa de 0.86. Bacterias halofílicas pueden crecer a una Aa tan baja como 0.75 las cuales corresponden a una solución saturada de NaCl. Las especies comunes de mohos y levaduras son suprimidas a una Aa de 0.85 y 0.80 respectivamente mientras que los límites de hongos xerofílicos y levaduras osmofílicas son de 0.65 y 0.60 respectivamente. (Tabla 14), (18, 28, 40, 91, 126). A valores de Aa abajo de 0.65 el crecimiento de mohos es completamente inhibido pero una Aa tan baja no es aplicable a los AHI, este nivel puede corresponder a un contenido de humedad total abajo de 20%, tales productos pierden masticación y se acercan a produc



TABLA 14.- Valores de Aa mínimos para el crecimiento de microorganismos, (18).

Organismo	Aa mínima
Bacterias	0.91
Levaduras	0.88
Mohos	0.80
Bacterias halofílicas	0.75
Fungi xerofílicos	0.65
Levaduras osmofílicas	0.60

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

tos verdaderamente deshidratados.

Para la mayoría de los productos una Aa entre 0.70 y 0.85 son requeridos para la textura semihúmeda. Estos niveles no son lo suficientemente bajos para inhibir el crecimiento de mohos y levaduras, por lo que se requiere agregar a los AHI antimicóticos, (30, 50, 68, 125, 147). En la preparación de los AHI es importante minimizar la contaminación microbiana inicial. El proceso de calentamiento destruye microorganismos e inactiva enzimas esto a menudo es deseable. Los AHI deben prepararse en condiciones asépticas. (36). El patógeno S. aureus no es común que crezca a una Aa abajo de 0.83-0.84 y produce toxinas abajo de 0.86 (Troller, 1973). Una Aa de 0.85 permite el crecimiento de muchos mohos pero inhibe el crecimiento de la mayoría de las bacterias especialmente las patógenas. Sin embargo, en la formulación de los AHI es a menudo deseable tener una Aa algo más grande de 0.85 para que tenga una aceptabilidad en cuanto a textura. El crecimiento de este microorganismo puede empezar cerca de 0.83-0.84 dependiendo del producto, (Tatini, 1973). El S. aureus puede producir toxinas si la Aa es de 0.86 o está arriba de ese valor. Minor & Marth (1972) revisaron que el contenido staphylococcal es muy común en alimentos, si un in

gradiente de los AHI está contaminado, la producción de las toxinas puede ocurrir al final del proceso si el crecimiento es considerable. El hecho de que la Aa sea menor de 0.86 no garantiza que el alimento este a salvo. La producción de ésta puede ocurrir si la población excede de 10/CFU/gr, (Tatini, 1971, 1973). Sin embargo, si las condiciones son propicias ésta puede ser producida por altas poblaciones de células vegetativas, (Markus & Silverman, 1968, 1969), (57, 85, 86, 139, 140).

Entre los antimicrobianos usados en la Industria Alimentaria se tienen:

1) Inhibidores tipo ácido.

Se utilizan en alimentos ácidos, deben estar en su forma no disociada para inhibir a los microorganismos, (Sauer, 1972). Cuando el pH de los alimentos al cual el inhibidor ha sido agregado es disminuido, la preparación del inhibidor en el estado no disociado aumenta incrementándose su efectividad. Chichester & Tanner (1968) sugirieron que esto se debe a que la forma no disociada es altamente soluble en los lípidos y se acumula en las estructuras lipídicas de las células inhibiéndose su metabolismo, (1, 2).

El sorbato de potasio es comunmente usado en quesos, panes y en AHI para prevenir el crecimiento de mohos y levaduras. El propionato de calcio es usado en quesos y levaduras para panes (no interfiere en la fermentación activa de la levadura) inhibe mohos y bacterias. El ác. benzoico inhibe mohos y levaduras y es usado en alimentos de bajo pH donde generalmente no crecen, (1). El ác. caproico con una cadena de ác. grasos larga ha sido patentada para usarse en lugar de sorbato de potasio en los AHI para perros pero aún no ha sido aprobada por la FDA, (3, 17).

## 2) Parafinas.

Son ésteres del ác. parahidroxibenzoico, su configuración molecular no depende del pH para su eficacia como los inhibidores tipo ácido. (Chischester & Tanner, 1968), (3, - 22). Son altamente usados en cosméticos y alimentos, la parafina de propil es más efectiva que el metil éster pero es menos soluble en agua, por lo que se recomienda usarlas en combinación, (17). Son efectivas contra muchos microorganismos especialmente contra mohos y bacterias gram+, (Furia 1968), (41).

## 3) Antibióticos.

El antibiótico pimarcina es usado en países Europeos en

bajas concentraciones para quesos y salchichas, presenta inhibición selectiva contra mohos pero no contra bacterias.

#### 4) Alcoholes polihídricos.

Son usados como humectantes, plasticidas y emulsificantes, (3, 17). Estos solo tienen un grado de acción antimicrobiana relacionada con el sitio de los grupos hidroxilo y la longitud de la cadena. (Patsch & Hoehne, 1967).<sup>Y</sup> Algunos polioles como el glicerol son metabolizados por ciertos microorganismos; cuando esto ocurre el poliol no tiene función como agente inhibidor. Actualmente el propilenglicol es el antimicrobiano-humectante más usado en los alimentos semihúmedos, (3, 99).

El 1, 3-butandiol es usado en alimentos como agente acreedor de sabor. El manitol, sorbitol y el glicerol son usados en alimentos como humectantes, plastificantes y endulzantes. Estos aditivos son mezclados dentro del alimento ya sea por medio del agua o un agente como la acetona, dependiendo de la solubilidad del sistema. Cuando el agua es usada, ésta es omitida de la formulación para evitar un incremento en Aa. Cuando la acetona es usada se amasa hasta que el olor del solvente desaparezca, (1).

## 9.- REACCIONES DE OXIDACION.

A pesar de que los AHI y los productos deshidratados tienen un contenido bajo de humedad, están sujetos a muchas reacciones químicas de deterioración. Labuza & Karel - - (1973) han estudiado los problemas que existen en el almacenamiento con respecto a la oxidación. Ellos concluyeron que la calidad inicial, la cantidad de oxígeno disponible en el empaque y la permeabilidad de éste al oxígeno y al agua son importantes para controlar la vida de anaerobio. Dentro de estas reacciones deteriorativas que dependen del oxígeno están:

- 1) Oxidación de lípidos.
- 2) Obscurecimiento no enzimático.
- 3) Oxidación del ácido ascórbico.
- 4) Oxidación enzimática.

Para todas éstas, el contenido de agua es de vital importancia, ésta reacciona de varias maneras:

Hidratando grupos polares o grupos iónicos, la cual puede afectar su reactividad, disolviendo y movilizandoespecies permitiéndoles así reaccionar, hidratando e hinchando

do superficies, poniendo de manifiesto nuevos reactivos y finalmente disminuyendo la concentración del reactante y adsorbiéndolo en la fase viscosa como un incremento del contenido de humedad a una  $A_a$  alta. Se ha encontrado que la mayoría de las reacciones de la fase acuosa, el efecto del agua sobre la velocidad de reacción cesa antes de la monocapa (Labuza, 1973) desde que el agua es adsorbida estrechamente y no puede participar. Sin embargo, esto no es el caso en la oxidación de lípidos insaturados, en los cuales tales efectos ocurren antes de la monocapa como fue mostrado por Karel (1973). En estos casos existe un límite mínimo de reacción, al cual el producto empieza a ser sensorialmente inaceptable. El reto del procesador es controlar:

La oxidación a través de niveles de oxígeno.

La relación contenido de agua - $A_a$ - permeabilidad del empaque.

El problema que existe es que hay poca información acerca de la cinética de tales reacciones. Herlitze (1973) ha mostrado que en ciertos productos la secuencia tiempo-temperatura-humedad relativa del producto puede cambiar el límite de la oxidación al cual el producto ya no es aceptable, (64).

## 10.- OXIDACION DE LIPIDOS.

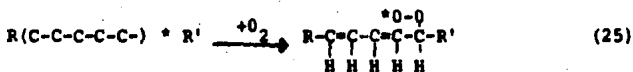
La oxidación de lípidos en la Industria se refiere a la rancidez hidrolítica. Es la acción de la lipasa sobre los triglicéridos y da como resultado la hidrólisis de ácidos grasos libres. En los AHI hay que cuidar el crecimiento de cualquier microorganismo que pueda producir enzimas exógenas las cuales pueden llevar a la hidrólisis, (9, 64). El principal mecanismo de la oxidación de lípidos es la oxidación de ácidos grasos insaturados vía radicales libres, en los cuales los dobles enlaces interrumpidos de metileno polinsaturados reaccionan con el oxígeno. Esto es controlado por el contenido de humedad, oxígeno, luz y trazas de metales catalíticos. Además de la producción de olores y sabores desagradables, los radicales libres y peróxidos producidos pueden reaccionar con pigmentos blanqueados, o con proteínas causando dureza y reduciendo la digestibilidad; pueden destruir la vitamina C y llevar a la formación de materiales tóxicos, (Labuza; 1977). Los productos de oxidación tal como los aldehídos y las cetonas pueden reaccionar con proteínas a través de la reacción de Maillard y causar dureza llevando a un obsecurecimiento y reducción de la digestibilidad, dando como resultado una reducción del valor nutricional de la pro-



teína. (9, 64, 69, 144).

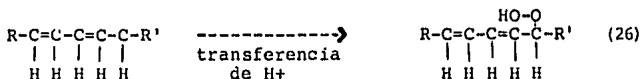
Las sustancias que producen radicales libres y otros factores tales como los iones de metales de transición y la luz, pueden catalizar la oxidación de los lípidos. Esta reacción involucra tres fases.

La primera se refiere a la formación de hidroperóxidos (período de inducción). Esta fase es seguida por un período en el cual la generación de radicales libres son propagados por ellos mismos. El tercer período es el de la terminación y este puede tomar lugar si los hidroperóxidos y los radicales libres reaccionan con cada otro y forman productos estables. Durante la fase de inducción, un átomo de hidrógeno es removido del átomo de carbono adyacente al doble enlace del ácido graso insaturado. El radical libre puede reaccionar con el oxígeno para producir radicales peróxidos.



Los radicales peróxidos son después reducidos para formar

hidroperóxidos. El ión hidrógeno viene de otras moléculas de ácidos grasos, de ahí que formen más radicales libres y trae como consecuencia la propagación de la reacción.



La división de estos productos puede ocurrir con la resultante producción de aldehídos, cetonas y ácidos grasos de cadena corta, los cuales son responsables de sabores rancios y olores desagradables. Los metales especialmente el fierro y el cobre pueden influir en la auto-oxidación. La naturaleza de los lípidos es muy importante, un lípido que contiene una alta proporción de ácidos grasos insaturados, es mucho más susceptible a la oxidación de los ácidos grasos menos insaturados. La temperatura tiene un efecto marcado sobre la auto-oxidación, principalmente en relación a la propagación (ec. 26) y a la descomposición de alquil peróxidos. Bajo la mayoría de las circunstancias la velocidad de auto-oxidación se incrementa con la temperatura. En la ec. 26 se observa que el oxígeno molecular se requiere para la oxidación. Contrariamente, la eliminación de oxígeno, ya sea al empacar al vacío o bien,

reemplazando la atmósfera por nitrógeno, retardará la formación de radicales hidroperóxidos y de ahí que interfiera en el proceso de oxidación. La luz puede acelerar el proceso de ahí que los alimentos se empaquen en contenedores impermeables a ciertas longitudes de onda del espectro. La radiación ionizante mide alimentos más susceptibles a la auto-oxidación, (144).

A bajo contenido de humedad, los productos se enrancian más pronto. Salwin (1959) propone que en la monocapa BET, el agua forma una barrera de protección previniendo que el oxígeno llegue a los ácidos grasos insaturados.

Halton & Fisher (1973) proponen una manera similar, el agua retarda la difusión de oxígeno a los sitios de enlaces dobles insaturados, esto está basado en el hecho que la difusión de oxígeno es  $10^4$  veces más rápida en el aire que en el agua. Karel y colaboradores determinaron el efecto del agua a baja sobre la oxidación de lípidos y encontraron los siguientes mecanismos.

- 1) Los hidrógenos del agua que se enlazan con los hidroperóxidos producidos durante el mecanismo vía radicales libres, esto hace que disminuya la velocidad de oxidación.

- 2) Muchas trazas de metales actúan como oxidante catalíticos. Cuando ellos empiezan a ser hidratados con agua, su efectividad decrece, por lo que disminuye la velocidad de oxidación.
- 3) El agua produce combinaciones de radicales libres y reacciones con otros componentes del alimento, reduciendo así la velocidad de reacción.
- 4) Algunos metales catalíticos pueden reaccionar con el agua y producir hidróxidos insolubles y no reactivos.

En la región de la monocapa conforme la Aa se incrementa, la velocidad de oxidación disminuye. Por lo anterior, el agua protege a los alimentos deshidratados y conforme la Aa se incrementa, la velocidad de oxidación decrece. Los mecanismos anteriores explican el efecto antioxidante del agua a niveles de Aa bajas, pero no explican la velocidad de incremento en sistemas acuosos, (28, 64, 70, 72).

La oxidación de lípidos es una importante consideración en el desarrollo de los AHI. Como se observa en la figura No. 11, la mínima velocidad de oxidación de los lípidos ocurre a una Aa de 0.3 a 0.4, (Labuza, Tsyuki & Karel

(1969) mostró que en la región de capilaridad de la isoterma (intervalo AHI) la velocidad de oxidación se incrementaba, (28, 46).

Heidelbaugn & Karel (1970) y Chou, Acott & Labuza (1973), tratan de dar una explicación a lo encontrado por Labuza, Tsyuki & Karel (1969), estudiaron la oxidación en la región de humedad intermedia, usando un modelo de linolato. Sus resultados mostraron que una vez que la región de agua de la monocapa es excedida las propiedades de solución del agua afecta de muchas maneras causando un eventual incremento en la velocidad. Cuando la Aa se incrementa los metales catalíticos aunque son menos efectivos, es más fácil movilizarlos a los sitios de reacción, pudiendo ser expuestos a nuevos sitios debido a la solución de los cristales precipitados, o a la hinchazón de las superficies de enlace y de ahí que se permita el acceso de oxígeno atmosférico, (36, 37, 46).

Labuza (1971) y Labuza, Mc Nally, Gallagher, Hawkes & Hurtado (1972) al estudiar un AHI encontraron que a la misma Aa las reacciones de deterioración pueden ser diferentes dependiendo de como se llegó a esa Aa, es decir el método de preparación que se uso, ya sea por adsorción o por de--

sorción. Ellos reportaron que los lípidos en el sistema de adsorción se oxidaban cuatro veces más lento que en los sistemas de desorción a la misma Aa. Chou, Acott & Labuza (1973) mostraron que un incremento en el contenido de humedad decrece la viscosidad de la fase acuosa permitiendo una rápida movilidad de la catálisis y de los grupos catalíticos, e hincha la matriz sólida exponiéndola a nuevos sitios catalíticos, tal hipótesis puede explicar el mecanismo de la velocidad de oxidación más rápida en los alimentos preparados por desorción, los cuales están más hinchados y contienen más agua que los preparados por adsorción, (28, 29, 80).

Estudios posteriores Labuza & Chou, (1974) ilustraron que los efectos de oxidación, era una función de la concentración total de metales agregados al sistema. A baja concentración de metal (10-50 ppm) conforme la humedad se incrementa, la velocidad de oxidación aumenta debido a la disminución de viscosidad, incrementando la movilidad y la hinchazón, los cuales exponen nuevos sitios catalíticos. Sin embargo, un sistema que contiene altas concentraciones de trazas de metales, la velocidad a Aa altas decrece conforme ésta se incrementa y es más lento para sistemas con alto contenido de humedad. Las razones

dadas son que a altas concentraciones de metales, la catálisis metálica es una fuerza predominante en inducir la formación de radicales libres. De ahí que cualquier decremento substancial en la concentración, disminuye la velocidad en exceso, como podría ser el caso cuando el contenido de humedad es aumentado, (46). El agua actúa de muchas maneras sobre el mecanismo de la oxidación de lípidos.

1) Efectos antioxidantes.

- a) Hidratación de trazas de metales.
- b) Enlazamiento de hidrógenos de hidroperóxidos.
- c) Remoción de radicales recombinados o haciéndolos reaccionar con otros componentes.
- d) Dilución de la concentración de metales.

2) Efectos prooxidantes.

- a) Reduciendo la viscosidad, promoviendo movilidad.
- b) Disolución de los catalíticos precipitados.
- c) Hinchazón de matrices sólidas exponiendo nuevas superficies catalíticas, (64).

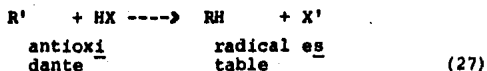
De lo anteriormente expuesto se puede deducir que a muy -  
bajos niveles de Aa, los alimentos que contienen grasas -  
insaturadas y que están expuestos al oxígeno atmosférico -  
son altamente susceptibles al desarrollo de la rancidez -  
oxidativa. Esta alta actividad oxidativa ocurre a nive--  
les de Aa abajo de la llamada monocapa. Conforme la Aa -  
se incrementa tanto la velocidad y el límite de auto-oxi-  
dación decrece hasta un intervalo de Aa de 0.3 a 0.5 depen-  
diendo del sistema investigado. A este punto la veloci--  
dad de oxidación aumenta y continúa a través del interva-  
lo de los AHI hasta que un estado firme es alcanzado nor-  
malmente a niveles de Aa arriba de 0.75, (144).

La prevención de la oxidación de lípidos se logra por me-  
dio de la:

- 1) Disminución del contenido de oxígeno ya sea por inun-  
dación de gas o logrando el vacío sobre el alimento y  
el empaque. Debe ser empacado en una película imper-  
meable al oxígeno y al vapor de agua, (46).
- 2) Adición de antioxidantes. El principal papel de los  
antioxidantes en los alimentos es la extinción de la  
propagación de los radicales libres. (ec. 25) y de -



interrumpir la cadena de las reacciones oxidativas. - Aunque estos compuestos (ec. 27) actúan como recogedores de radicales libres como se observa en la siguiente ecuación.



Muchos alimentos contienen antioxidantes naturales tal como el tocoferol. Aunque a menudo no son muy efectivos y costosos, como resultado de esto han sido sintetizados antioxidantes sintéticos efectivos. Entre algunos ejemplos tenemos el BHA, BHT y PG. En la práctica los agentes metal quelantes tal como el ácido cítrico o el ascórbico - pueden ser usados en combinación con antioxidantes sintéticos, en este caso se obtiene un efecto sinérgico.

La efectividad de los antioxidantes varía con la cantidad de agua presente en el sistema, este es un factor que debe ser considerado para asesorar su aplicabilidad a los alimentos sujetos a la auto-oxidación. Labuza (1969) encontró que el metil linolato contenido en modelos sistema, la actividad antioxidante del PG se incrementaba a altas, mientras que el BHT fue más efectivo en sistemas se-

cos. La solubilidad puede determinar en alto grado la efectividad de los antioxidantes, tal como el EDTA o el ácido cítrico. El incremento de Aa mejora la efectividad de ambos antioxidantes. El EDTA tiende a enlazar proteínas y de ahí que su efectividad en muchos alimentos es reducida. Los antioxidantes fenólicos tal como el BHA y el BHT no presentan el fenómeno anterior.

También el método de obtención del nivel de humedad (histeresis) influencia el efecto de la Aa sobre la auto-oxidación, por lo que altera la efectividad de los antioxidantes, (35). Labuza (1971) encontró en sistemas modelos de linolato que los antioxidantes solubles en lípidos, los cuales se combinan con los radicales libres, no son afectados por el contenido de humedad. Esto incluye al BHA, BHT y tocoferol. Los agentes metálicos quelantes son fuertemente afectados por el incremento de Aa. La efectividad del EDTA y el ác. cítrico se incrementa con la Aa arriba de la monocapa, reduciendo la velocidad significativamente. La razón de su mejor efectividad de los agentes quelantes es su incremento en solubilidad en la fase acuosa cuando la humedad aumenta. El ácido ascórbico no puede ser usado como agente quelante, ya que es degradado por él mismo y contribuye a la formación de radi-

cales libres incrementando la oxidación de lípidos, (29,64)

Chou & Labuza (1974) también encontraron en un sistema modelo que los antioxidantes tienden a ser más efectivos en sistemas preparados por adsorción que en sistemas preparados por desorción. Estos autores relacionan la velocidad efectiva del antioxidante (velocidad del tiempo de inducción en la presencia del antioxidante al tiempo de inducción de un control) a la Aa del sistema, tipo del alimento y condiciones de preparación. (adsorción y desorción), (144).

Por lo anteriormente visto, debido a que los AHI están sujetos a la oxidación de lípidos, es necesario agregar antioxidantes para asegurar la vida de anaquel de estos productos. Dos tipos de antioxidantes pueden ser empleados como son los agentes metal quelantes y los radicales libres como el BHA y el BHT.

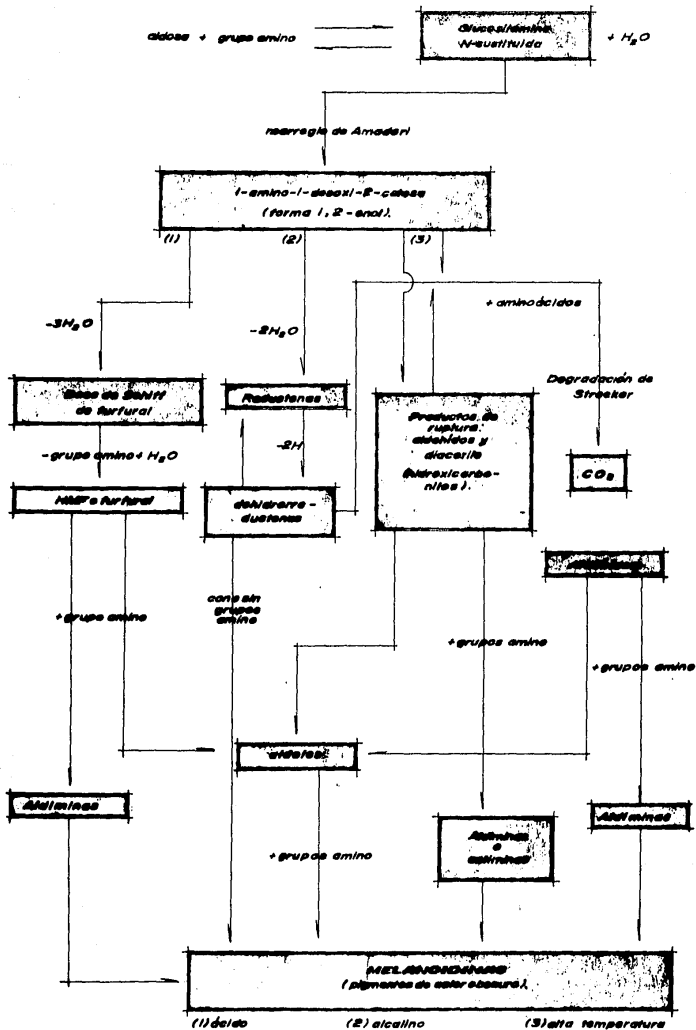


Fig. 18 Reacciones de oscurecimiento de Maillard.

## 11.- REACCION DE MAILLARD.

La reacción de obscurecimiento no enzimático (Maillard) - comprende la reacción entre un azúcar reductor y grupos amino de aminoácidos y proteínas, trayendo como consecuencia un obscurecimiento visible. Esta reacción causa deterioración en los alimentos y cambios en su valor nutricional, color y sabor. (Hodge, 1953; Reynolds 1963 y 1965). La figura No. 12 muestra el diagrama característico de acuerdo con Hodge, que resume todos los posibles mecanismos presentes en las reacciones de obscurecimiento de Maillard. Esta reacción ocurre cuando un azúcar reductor tal como la glucosa en presencia de agua se combina con un grupo amino libre tal como el grupo ε amino de la lisina y de ahí que decrezca la disponibilidad biológica de la proteína. Los colores producidos por los pigmentos van de un amarillo pálido a café oscuro dependiendo del tipo del alimento y/o límite de la reacción. (125, 134). 12). Esta trae como consecuencia la producción de sabores desagradables (Markova, 1972) pérdida de solubilidad de proteína. (Rao & Rao, 1972; Lea, 1958). La pérdida de valor nutricional de la proteína se debe al hecho que la lisina que es un aminoácido indispensable, es el reactante primario, aunque otros aminoácidos son también reacti-

vos, (149).

El ONE es un serio problema en los AHI ya que son normalmente equilibrados a una Aa entre 0.6 y 0.68 y este intervalo se encuentra dentro de los óptimos para provocarlo. A parte de sufrir decoloración, presenta una pérdida del 75% de disponibilidad de la lisina, por lo que esta reacción es una de las principales reacciones de degradación de los AHI, (125, 147). La mayoría de los alimentos tienen una velocidad ONE lenta a bajo contenido de humedad incrementándose al máximo punto en el intervalo de los AHI y después decrece la velocidad conforme la humedad es incrementada. La principal razón es que en este punto, la máxima cantidad de reactantes que pueden estar disueltos están en solución, el problema ya no es la difusión, pues conforme el contenido de agua aumentan los reactantes son diluidos. Según la ley de acción de masas, la velocidad de la reacción es proporcional a la concentración, un decremento en ésta causada por la dilución del agua disminuirá la velocidad. Si los AHI pueden ser llevados arriba del punto máximo de obscurecimiento sin deterioración microbiana, se puede lograr un incremento en la vida de anaquel, (72).

El ONE como se mencionó anteriormente es importante en los AHI debido a que la cantidad de agua presente, da como resultado una velocidad de reacción más grande que en los sistemas secos, (Lea & Hannan, 1950 y 1958; Labuza, 1971). Debido a la alta velocidad de reacción en la reacción de Aa de los AHI, los procesadores tienen problemas en el uso de azúcares reductores como dextrosa o sólidos de jarabe de maíz en sus formulaciones. Para la identificación de los factores que controlan el ONE sería útil establecer métodos de prevención. En general el incremento de obscurecimiento se da aumentando el pH y la temperatura durante el proceso o almacenamiento, (61, 78, 79, 148). Abajo de pH 5-6, la reacción es lenta pero se incrementa rápidamente conforme el pH aumente. La adición de dióxido de azufre y sulfitos disminuye la velocidad del ONE. Sin embargo, las regulaciones de alimentos tienden a reducir o prevenir su uso, (150). La velocidad de ONE se incrementa arriba de un máximo 0.6-0.8 y después decrece. Williams (1976) señala que la máxima velocidad de ONE ha sido atribuida a efectos de viscosidad, difusión, dilución y a la ley de la acción de masas. La dilución de reactante puede reducir la velocidad de Aa altas. Los valores de Aa altas también retardan las reacciones reversibles que producen agua. Hasta 3.5 moles de agua son for-

mados por mol de azúcar consumida en el ONE. (46, 148). La velocidad de oscurecimiento es significativamente influenciada por la concentración de azúcares reductores y grupos amino libres de proteína, los cuales son los primeros reactantes, (Lee & Hannan, 1949, 1950), (148). - - Wambier Schnickels & Labuza (1976) mostraron que la adición de solutos disminuía la velocidad de ONE, (46, 144, 147).

Muchos AHI han sido desarrollados actualmente para reemplazar desayunos completos y barras dietéticas con alto valor nutricional. El abastecimiento y/o costo de varias proteínas hacen que las compañías de alimentos busquen un sustituto a su fuente usual de proteínas con diferentes fuentes de éstas. El problema es que la nueva proteína puede alterar la estabilidad del producto debido a la velocidad de ONE durante el almacenamiento. Existen tres factores relacionados al ONE que se deben considerar cuando se usa una proteína para la formulación de los AHI.

- 1) El tiempo de inducción anterior a la detección visual de un incremento en el color café.
- 2) El cambio total en color debido a la producción del pigmento durante la vida esperada de anaquel del producto.



3) La cantidad de pérdida de lisina disponible, (120).

Schnickels, Warmbier, Henry & Labuza (1976) estudiaron el efecto de la sustitución de protefna sobre la velocidad del ONE en un SMHI. Las proteínas examinadas fueron: caseína, albúmina de huevo, concentrado de pescado, suero de leche, gluten de trigo y gluten de trigo fortificado (10% de lisina agregado). Se encontró que el gluten de trigo tuvo el período de inducción más largo y la velocidad de obscurecimiento más lenta, mientras que el gluten de trigo con lisina tuvo el tiempo de inducción más corto y la velocidad de obscurecimiento más grande. En general la relación tiempo de inducción y velocidad de obscurecimiento fue; a una velocidad lenta, el tiempo de inducción fue más largo excepto en el concentrado de pescado. La destrucción de lisina ocurrió muy rápidamente en el caso de gluten fortificado y soya. Para las otras protefnas ocurrió una pérdida arriba del 50% dentro del doble del tiempo de inducción excepto para la albúmina de huevo. Este estudio muestra que la sustitución de protefnas en los AHI, es una situación complicada con respecto a la estabilidad química y nutricional. El procesador puede - - substituir con una protefna de bajo contenido de lisina, pero ésto no asegura ni el incremento en estabilidad del

obsurecimiento ni la retención del contenido de lisina. Este trabajo verifica que la suplementación con aminoácidos libres en un AHI que contiene azúcares reductores no es posible, (125).

Warmbier (1975) estudió las cinéticas de Maillard en un SMHI, que contenía glicerol. Se encontró que la velocidad de producción del pigmento siguió una cinética de orden cero después del período inicial de inducción. La velocidad inicial de utilización de glucosa siguió una cinética de orden cero después del período inicial de inducción. Solo durante los primeros pasos de la reacción de Maillard, la velocidad de pérdida de lisina disponible siguió una cinética de primer orden. Conforme la temperatura aumentó, la velocidad de producción se incrementó. El método de agregación de agua no altero apreciablemente la velocidad de reacción. El orden en el cual el agua líquida fue agregada a los componentes secos, ni el orden de agregación de los ingredientes alteró tanto la velocidad de producción del pigmento como la utilización de glucosa, pero incrementó la velocidad en la cual la lisina empezó a ser no disponible. La concentración inicial de la relación glucosa-lisina tuvo efectos significativos en la velocidad de la reacción.

A 3 o más moles de glucosa o lisina ocurrió una máxima velocidad de oscurecimiento. Abajo de esta relación la velocidad decreció, de acuerdo a este trabajo realizado:

- 1) Las cinéticas de Maillard en los AHI pueden ser con--trolladas alterando la temperatura de almacenamiento, Aa, reducción de azúcares y/o contenido de grupos amino o humectantes usados.
- 2) Antes de que se detecten cantidades detectables de melanoidinas puede ocurrir una pérdida de nutrimentos - medidos por disponibilidad del contenido de lisina.
- 3) La pérdida de azúcares reductores puede ser usado pa--ra aproximar la pérdida de lisina disponible.
- 4) La adición de humectantes líquidos puede ser usado pa--ra prevenir el ONE en los AHI, (146).

Warmbier, Schnickels & Labuza (1976) estudiaron la influ--encia de la relación azúcar/amino molar sobre las cinéti--cas de reacción del ONE en un SMHI. Los resultados mos--traron que por lo menos hasta el 50% de pérdida de la - - reacción inicial de condensación de glucosa con grupos - amino fue de primer orden, no de orden cero como siguió - la producción del pigmento. Los datos mostraron que cuando la relación glucosa-lisina se incrementó ocurrió un au

mento en la velocidad constante de pérdida de lisina e indicaron que una gran cantidad de glucosa fue utilizada - por mol de lisina. Esto es debido a reacciones con otros grupos amino disponibles o regeneración de la amina en - los pasos iniciales de la reacción, (148).

Schnickels & Labuza (1976) estudiaron el efecto del glicerol y el contenido de humedad sobre el ONE en un SMHI. - Se encontró que después del período de inducción inicial, la cantidad de pigmento melanoidina, se incrementó linealmente con el tiempo. Los resultados indicaron que:

- 1) El glicerol podría causar un decremento en el obscurecimiento si se agrega a los AHI.
- 2) El método de adición de agua no influyó apreciablemente en la velocidad de producción del pigmento.
- 3) La velocidad de destrucción de glucosa y lisina disponible siguió una cinética de orden cero.
- 4) Una cantidad significativa de glucosa y lisina disponible es destruída antes que la producción de pigmen-to empieza a ser apreciable.

Hasta  $1/3$  de glucosa y lo más importante hasta el 70% de lisina disponible reacciona antes de que la velocidad de producción del pigmento siga una cinética de orden cero,

y aparezca el obscurecimiento visual. Es obvio que esto es importante nutricionalmente. Un alimento en el cual la reacción de Maillard puede ocurrir no pudo haber producido pigmento a velocidad suficiente, de tal manera que el color empieza a ser objeccionable durante el proceso o almacenamiento, (147).

## 12.- OXIDACION DEL ACIDO ASCORBICO.

El ácido L-ascórbico es una de las vitaminas indispensables para el hombre, pero tecnológicamente tiene un gran significado ya que es considerada como la más inestable. El mecanismo de su degradación envuelve catálisis metálica, pH y concentración de oxígeno en el medio. Ambos caminos tanto para la degradación aeróbica como la anaeróbica están presentes y son seguidos usualmente de mecanismos de radicales libres. (Bauerfiend & Pinkert, 1970). Ha sido observado que la degradación en alimentos puede ser tratada como una reacción simple de primer orden, (64).

Con el advenimiento de las regulaciones nutricionales ha habido un considerable y reciente interés en las velocidades de degradación de estas, tales como la vitamina C en alimentos, (Lee & Labuza, 1975; Waletzko & Labuza, 1968). Se ha hecho énfasis en la medición de reacciones cinéticas con el propósito de obtener constantes físicas de uso general en la predicción de pérdidas de nutrimentos durante el procesamiento y almacenamiento. En la ruta aeróbica, la velocidad del oxígeno transferido y la velocidad de reacción química interactúan y determinan la veloci-

dad de pérdida del nutriente, (49). Karel & Nickerson (1964) y Vojnovich & Pfeifer (1970) estudiaron la estabilidad del ácido ascórbico en varios alimentos secos, como función del contenido de agua hasta una Aa de 0.5. Se demostró que la velocidad de destrucción de éste, se incrementaba con un aumento en el contenido de humedad y Aa. Es obvio que con estos resultados la proyectada estabilidad del ácido ascórbico será muy corta en el intervalo de los AHI, (53, 89).

Lee & Labuza (1975) estudiaron la destrucción del ácido ascórbico en un sistema modelo de humedad intermedia, como función de la Aa y el contenido de humedad. Ellos encontraron que la velocidad de destrucción de éste se incrementó, con el aumento de Aa y el ácido fue más rápidamente degradado en los SA que en los SD, debido a un decremento en la viscosidad y a una posible dilución en la fase acuosa. De ahí que si el alimento es preparado por adsorción, la estabilidad de la vitamina podría ser mejorada a la misma Aa cuando se compara con el método de desorción. Sin embargo, la estabilidad total es muy pequeña y debe ser necesario algún tipo de envoltura para proteger el ácido ascórbico, (80).

### 13.- REACCIONES ENZIMATICAS.

Una enzima es una protefina de origen natural que cataliza reacciones biológicas en un cierto grado de especificidad; en su ausencia, la mayoría de las reacciones químicas en las células biológicamente activas, tardarían mucho tiempo o simplemente no se efectuarían. Todas las enzimas son de origen proteico. Al hablar de enzimas relacionadas con los alimentos, es necesario hacer una distinción entre las naturales y las que son añadidas para lograr una modificación en el producto final. Ambos grupos desempeñan un papel importante en las propiedades de cada alimento, (4, 9, 144). El incremento en la velocidad de reacción es generalmente de 4-5 ordenes de magnitud en una reacción enzimáticamente catalizada, pero en algunos casos puede ser más grande. Esta catálisis está caracterizada por dos procesos generales.

- 1) El enlazamiento de la enzima al substrato, usualmente como un complejo no covalente o un intermediario acil enzima.
- 2) El rompimiento de este complejo en producto o productos de reacción y la enzima.

Aunque se ha publicado muy poco acerca del papel que desem-



peña el agua en este proceso, probablemente se encuentra in volucrada en ambos pasos de la reacción enzimática, su principal función es incrementar la movilidad del substra to y la reacción del producto o productos. Probablemente poca agua está disponible para el movimiento del substra to y productos a niveles de Aa abajo de la monocapa BET. A estos niveles de Aa, la movilidad que provee el agua no está disponible para llevar a cabo las reacciones y de ahí que las reacciones enzimáticas tienden a ser suprimi das en la parte baja de la isoterma de adsorción. Sin em bargo, conforme la Aa del alimento es incrementada la con densación en los capilares comienza. Acker (1962) ha des crito esto como un proceso en el cual, se incrementa la cantidad de agua en los poros de los capilares, se llenan, resultando una gran disolución de sustratos y de ahí que se incrementen las velocidades de reacción. Obviamente el capilar de un alimento debe desempeñar un papel importante para definir la mínima Aa al cual el proceso enzim tico puede ocurrir. Una manifestación del efecto que la capilaridad ejerce sobre la actividad enzimática fue obte nida por Kiermer & Corduro (1955) quien probó sistemas al midón-amilasa y no encontró actividad de amilasa en prepa raciones que contenían 14% de agua. Sin embargo, cuando la reacción fue llevada sobre papeles filtros, la hidról i

sis ocurrió solo en la presencia de agua. Estas diferencias observadas en estos experimentos están relacionadas a la disponibilidad de agua libre, la cual tiende a persistir a bajas humedades relativas en los poros de papel filtro.

Las enzimas de los alimentos normalmente retienen su actividad por períodos prolongados si se mantienen cerca de niveles de pH neutros, temperaturas bajas y humedad reducida. Esta última condición no solo retarda la desnaturalización de la enzima (y de ahí su actividad) sino que también previene el crecimiento de microorganismos que pueden metabolizarlas, (9,144). El agua puede actuar como un solvente aún a Aa bajas. Una de las características de un solvente es que disuelve materiales, los cuales se difunden en virtud de un gradiente de concentración. La difusión de sustancias solubles ha sido demostrada por Duckworth (1963). Los reactantes que se encuentran en sitios específicos en la célula pueden difundirse fuera de estos sitios y reaccionar con otros aún a bajos contenidos de agua. Acker (1963) ha demostrado este efecto en términos de reacciones enzimáticas en varios alimentos. Sus resultados mostraron que algunas reacciones ocurren a muy bajas actividades, sin embargo a Aa altas especialmen

te en el intervalo de condensación de capilaridad, la reacción es acelerada. El concluye que las enzimas deben ser inactivadas para dar estabilidad a los AHI, (36, 72).

En el contenido de humedad intermedia no solo la difusión toma lugar, el agua actúa como un solvente capaz de disolver a los reactantes necesarios, (32, 33). Los niveles de Aa en los AHI que prevengan el crecimiento microbiano, pero que retengan la textura semihumeda no son lo suficientemente bajos para inhibir la actividad enzimática. Numerosos ejemplos de hidrólisis enzimática y oxidaciones de substratos han sido revisados por Acker (1969). Por lo consiguiente una Aa baja no es usada para el control de los cambios enzimáticos en los AHI. A pesar de esto las enzimas son inactivadas por cocción, pasteurización o blanqueo antes, durante o en la difusión de los solutos. Los efectos de las enzimas pueden ser inactivados por el uso del dióxido de azufre, ác. cítrico y otros tratamientos manejados en la tecnología de los alimentos, (125, 144).

C A P I T U L O   I I  
O B J E T I V O S

II.- Objetivos.

a) Objetivo General.

Dar a conocer los avances tecnológicos que se han logrado sobre el procesamiento de productos alimenticios de humedad intermedia para consumo humano.

b) Objetivos Especificos.

- 1) Señalar las bases teóricas fundamentales para realizar estudios experimentales sobre el procesamiento de productos alimenticios de humedad intermedia para consumo humano.
- 2) Establecer las limitaciones, así como las ventajas de estos alimentos en base a los trabajos experimentales que han sido realizados.

C A P I T U L O    I I I  
T R A B A J O S   E X P E R I M E N T A L E S   S O B R E   E L   P R O C E S A M I E N T O   D E  
P R O D U C T O S   D E   H U M E D A D   I N T E R M E D I A

### III.- TRABAJOS EXPERIMENTALES SOBRE EL PROCESAMIENTO DE LOS PRODUCTOS DE HUMEDAD INTERMEDIA.

#### 1.- PRODUCTOS CARNICOS.

Dentro de este tipo de productos, Labuza, Mc Nally, - - Gallagher, Hawkes & Hurtado (1972) estudiaron la oxidación de lípidos en cerdo y pollo. El objetivo de este estudio fue confirmar los resultados encontrados en los - - SMHI y verificar si el método de preparación afecta la velocidad de oxidación. Se hicieron tres experimentos, la composición de cada una se muestra en la Tabla 15. Cada uno de los sistemas fueron preparados tanto por adsorción como por desorción. A cada uno de ellos se le agregaron antioxidantes, y se corrió un control. Al primer experimento se le agregó BHA (200 ppm) y ác. cítrico (100 ppm). Al segundo y tercero se le agregó BHA (200 ppm) y EDTA - (100 ppm). Las muestras se almacenaron a 37°C en presencia de aire, para evitar el crecimiento de mohos fue agregado a cada muestra 0.3% de sorbato de potasio. En el primer experimento, la velocidad de oxidación decreció - conforme la Aa aumentaba; yendo de una AA de 0.1 a 0.32. Sin embargo, a una Aa de 0.75 (intervalo AHI), la velocidad aumentó considerablemente. El BHA actuó como un me--

TABLA 15.- Composición de los AHI, (71).

		%	Aa	CONTENIDO DE HUMEDAD g H <sub>2</sub> O	<u>g sólidos</u>
<b>Experimento 1</b>					
SD:	Pollo	27.4			
	Celulosa	53.4	0.75	0.31	
	Glicerol	19.2			
SA:	Misma		0.01	0.002	
	composi-		0.32	0.03	
	ción ini- cial		0.75	0.15	
<b>Experimento 2</b>					
SD: Aa=0.61	Pollo	41.4		0.47	
	Glicerol	58.6			
Aa=0.75	Pollo	62.3			
	Glicerol	37.7		0.93	
SA:	Misma		0.61	0.26	
	composi- ción de sólidos		0.75	0.48	
<b>Experimento 3</b>					
SD: Aa=0.75	Puerco	64.1		1.00	
	Glicerol	35.9			
Aa=0.84	Puerco	79.3		1.75	
	Glicerol	20.7			
SA:	Misma		0.75	0.38	
	composi- ción de sólidos		0.84	0.58	



por antioxidante que el ácido cítrico. Este se manifestó por el alto valor de los factores protectores (velocidad del control/velocidad del aditivo).

Este trabajo muestra que los sistemas AHI son altamente oxidables a condiciones de humedad intermedia. En el sistema preparado a una Aa de 0.75 por adsorción, tanto el BHA como el BHT proveyeron protección. Mientras que el control empezó a ser rancio en cuatro meses, las muestras probablemente tendrán por lo menos de cinco a seis meses de estabilidad. En este experimento, el método de preparación presentó un gran efecto en la velocidad de oxidación siendo cerca de cuatro a cinco veces más rápido en los SD. El BHA presentó una buena protección mientras que el EDTA no fue tan efectivo, a una Aa de 0.75. Un patrón similar se encontró para el tercer experimento.

Los resultados mostraron que la oxidación de lípidos se empezó a acelerar en el intervalo de los AHI. Esto significa que se debe tener cuidado en la preparación y el empaque para preparar AHI estables para consumo humano. El BHA es el antioxidante primario y un empaque adecuado puede asegurar la vida de anaquel por lo menos un año. Los agentes quelantes no son muy efectivos, ya que enla-

lazan proteínas. Con respecto al efecto independiente - del agua sobre el acceso de rancidez, es claro que de los resultados anteriores el sistema con alto contenido de humedad se oxido más rapido. En la mayoría de los casos el SD se oxido de tres a seis veces más rápido.

La conclusión de este trabajo fue:

Se mostró que la histéresis puede ser usada para examinar la reactividad química como una función de la Aa y contenido de humedad, esto es importante para los AHI ya que - comprenden el intervalo de histéresis. Con respecto a la oxidación de lípidos en los AHI, estos se oxidan rápida--mente, pero aquellos preparados por desorción deben tener una vida de anaquel más aceptable. Aunque el método es - más caro el incremento en estabilidad podría justificarlo, (71).

Labuza, Cassil & Sinskey (1972) estudiaron la relación - que existe entre el fenómeno de histéresis y el crecimiento microbiano. El objetivo del estudio fue saber si existe diferencia con respecto al crecimiento microbiano para los SA y SD. El AHI estudiado fue cerdo. La composición del sistema se muestra en la Tabla 16. Todos los organismos

**TABLA 16.- Composición del Cerdo AHI, (68).**

<b>SD COMPONENTE</b>	<b>% Aa = 0.90</b>	<b>0.84</b>	<b>0.75</b>	<b>0.68</b>
<b>Cerdo</b>	<b>100</b>	<b>79.3</b>	<b>64.1</b>	<b>57.2</b>
<b>Glicerol</b>	<b>0</b>	<b>20.7</b>	<b>35.9</b>	<b>42.8</b>
<b>(% de sólidos de cerdo).</b>	<b>21.9</b>	<b>17.4</b>	<b>14.0</b>	<b>12.5</b>
<b>pH</b>	<b>7.0</b>	<b>7.25</b>	<b>6.95</b>	<b>6.85</b>
<b>Contenido de Humedad g H<sub>2</sub>O</b>				
<b>g sólidos</b>				
<b>SD</b>	<b>3.57</b>	<b>1.63</b>	<b>1.00</b>	<b>0.81</b>
<b>SA</b>	<b>0.90</b>	<b>0.70</b>	<b>0.45</b>	<b>0.32</b>

mos de prueba fueron agregados al SD durante el mezclado.

Las muestras preparadas por adsorción fueron tomadas de ese lote, congeladas, liofilizadas y humidificadas a la misma Aa. Una vez preparadas se almacenaron a 25°C. Los organismos de prueba fueron; A. niger (moho), Candida utilis (levadura), Pseudomona fragi (Bacteria gram-) y la bacteria patógena S. aureus. Los resultados del sistema cerdo de pH alto señalaron que con respecto a los mohos - la Aa mínima para el crecimiento del SD fue de 0.7 mientras que para el SA fue más grande que 0.9. El sorbato de potasio no fue muy efectivo. Las levaduras y las - Pseudomonas siguieron los patrones esperados. En los SD, mostraron un crecimiento negativo a una Aa de 0.84 mientras que en los SA desaparecieron después de su preparación. S. aureus se encontró en los SD a una Aa de 0.75 - después de dos meses de almacenamiento, pero no creció ac - tivamente. También se encontró en los SA pero tampoco - creció activamente. A una Aa de 0.9 se le detectó des - pués de un mes. En general con respecto a los SD la Aa - mínima para el crecimiento reportado en la literatura pue - de ser usada como guía para determinar la estabilidad de los AHI. Desde el punto de vista de proceso, el creci - miento mínimo es mucho más alto si se usa el SA bajo con-

diciones donde el stress es eliminado. Esto significa - que la Aa no controla solo el crecimiento, por lo que se debe pensar en términos de contenido total de agua y Aa. La técnica de desorción es más cara desde el punto de vista de proceso pero se puede hacer sin la consideración de eliminar el stress, da AHI muy estable sin la necesidad - de agregar inhibidores químicos de crecimiento, (68).

Plitman, Park, Gomez & Sinskey (1973) estudiaron la viabilidad de S. aureus en AHI preparados por adsorción, desorción y el efecto bactericida y bacteriostático del glicerol, 1, 2-propandiol y 1,3-butandiol.

Los sistemas fueron; pure de papa, pollo preparado por la técnica de desorción a diferentes Aa. (0.92, 0.86 y 0.75) y cubos de cerdo preparados por la técnica de equilibrio. La Tabla 17 muestra la composición de las soluciones de - infusión usadas para prepararlos. Una vez inoculadas las muestras con S. aureus se incubaron a 25°C y a diferentes intervalos (hasta dos meses) las muestras fueron removi-- das del almacenamiento para las determinaciones. En el - sistema cerdo, a todas las Aa investigadas, las muestras de adsorción tuvieron menos contenido de humedad que las correspondientes muestras de desorción a la misma Aa. El

**TABLA 17.- Soluciones de equilibrio para la preparación de cubos de cerdo ANI, (2).**

Composiciones de las soluciones de equilibrio <sup>a</sup> (% peso)					
Agua	Glicerol	1,2-Propan diol.	1,3-Butan diol.	NaCl	Temperatura de equilibrio °C <sup>b</sup>
48.75	48.75	-	-	2.5	4
24.4	73.1	-	-	2.5	4
-	97.5	-	-	2.5	4
58.5	39.0	-	-	2.5	25
58.5	-	-	39.0	2.5	25
58.5	-	39.0	-	2.5	25
39.0	58.5	-	-	2.5	25
39.0	45.5	-	13.0	2.5	25
39.0	45.5	13.0	-	2.5	25

a= El peso de la relación de la solución cerdo/infusión -  
fue de 1:3.

b= Las muestras remojadas en la solución de infusión fue-  
ron calentadas por 15 min. a 96°C e incubadas por 24 -  
horas a la temperatura de equilibrio.

fenómeno de histéresis fue más grande a Aa bajas y las curvas de adsorción y desorción empezaron a acercarse más conforme la Aa aumentó.

Los patrones de viabilidad del S. aureus durante el almacenamiento del pure de pollo con glicerol fueron:

A una Aa de 0.92 las cuentas viables de S. aureus en las muestras preparadas por adsorción y desorción aumentaron durante los primeros días, después permanecieron estacionarias a  $10^8$  células/g; después de veinte días un decrecimiento lento en viabilidad fue observado a una Aa baja.

La Aa permaneció constante durante el período de almacenamiento en todas las muestras probadas.

Los resultados sobre la viabilidad de S. aureus en los cubos de cerdo fueron los siguientes:

A una Aa de 0.915 en las muestras preparadas por desorción y a 0.920 en las de adsorción. La población viable se incrementó durante los primeros treinta días y después decreció lentamente.

A una Aa de 0.88 en las muestras de desorción, las cuen--

tas viables permanecieron estables por 15 días y después empezaron a aumentar a una velocidad más lenta que en las muestras con una Aa de 0.915. Por el contrario en las muestras de adsorción a la misma Aa las células murieron más rápidamente durante las primeras tres semanas, después se observó un decremento en la velocidad de muerte. Los resultados indicaron que la máxima Aa que inhibe el crecimiento de S. aureus en los SA es más alta que 0.88 - mientras que en Aa más bajas que 0.88 son necesarias para inhibir el crecimiento en los SD de los cubos de cerdo con glicerol como agente enlazante. Abajo de una AA de 0.88 las cuentas viables decrecieron durante el almacenamiento. A Aa bajas la velocidad de muerte fueron altas. A la misma Aa, la velocidad de muerte en las muestras de adsorción fueron más altas que en las muestras de desorción. Los resultados de los efectos de los diferentes humectantes usados para preparar el sistema cerdo sobre la viabilidad de S. aureus indicaron que a Aa alta (0.915 a 0.925) el 1,2-propandiol y el 1,3-butandiol tuvieron un efecto bactericida sobre las células de S. aureus. A la misma Aa el efecto estuvo ausente en las muestras preparadas con glicerol, sin hacer caso de los humectantes usados para disminuir la Aa en las muestras preparadas por desorción a la misma Aa, (104).



Acott & Labuza (1975) examinaron el efecto del método de preparación con respecto a la adición de agua sobre el crecimiento de cuatro organismos. Pseudomona fragi, Candida cypolitica S. aureus y A. niger en dos AHI preparados por adsorción y desorción a la misma Aa. Los sistemas usados fueron:

Cubos de pollo y emulsión de cerdo. La composición de los sistemas se muestran en las Tablas 18 y 19. Los sistemas fueron preparados inoculándolos con una población conocida de microorganismos de prueba y almacenados a 21°C. Fueron muestreados periódicamente para medir los cambios de la población viable microbiana. El estudio del efecto del método de adición de agua sobre el crecimiento en el sistema cerdo, fue hecho básicamente para expandir el trabajo de Labuza, Cassil & Sinskey (1972). En el sistema cerdo, los SD a una Aa de 0.2 mostraron crecimiento mientras que los SA a la misma Aa mostraron una rápida pérdida de viabilidad confirmando el trabajo previo de Labuza, P. Cassil, S. & Sinskey J. (1972). La velocidad de inactivación decreció conforme la Aa disminuyó abajo de la mínima Aa para el crecimiento. (0.92). La velocidad de inactivación a una Aa de 0.86 fue más rápida que a una Aa de 0.67 para el SD pero no para el SA. Los cu--

**TABLA 18.- Composición del sistema Cerdo, (12).**

Aa del sistema	Cantidad ( g )			Contenido de Hu medad. g H <sub>2</sub> O/g sólidos	
	Cerdo	Glicerol	H <sub>2</sub> O agregada	SD*	SA*
0.67	5	7	0.0	0.50	0.42
0.71	5	7	0.4	0.58	0.46
0.81	5	7	1.4	1.01	0.87
0.86	5	7	3.0	1.39	1.11
0.92	5	7	7.0	2.28	1.27
0.97	5	7	12.0	5.40	4.90

\* Medida después de 4 semanas de almacenamiento.

**TABLA 19.- Porcentaje de la composición de la soluciones de infusión, (2).**

<b>Aa de los cubos de pollo.</b>	<b>0.75</b>	<b>0.79</b>	<b>0.83</b>	<b>0.86</b>	<b>0.90</b>	<b>0.93</b>	<b>0.97</b>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>41.8</b>	<b>48.3</b>	<b>54.8</b>	<b>61.8</b>	<b>74.3</b>	<b>78.8</b>	<b>88.6</b>
<b>NaCl</b>	<b>2.3</b>	<b>2.1</b>	<b>1.8</b>	<b>1.6</b>	<b>1.0</b>	<b>0.8</b>	<b>0.4</b>
<b>Pollo</b>	<b>4.1</b>	<b>3.7</b>	<b>3.2</b>	<b>2.6</b>	<b>1.9</b>	<b>1.8</b>	<b>0.8</b>
<b>Glicerol</b>	<b>51.4</b>	<b>45.6</b>	<b>39.8</b>	<b>33.8</b>	<b>22.6</b>	<b>18.3</b>	<b>10.9</b>

bos de pollo representan un típico AHI sólido. Los resultados fueron los siguientes:

P. fragi a una Aa de 0.93 creció en el SA pero fue más rápidamente inactivada en los SD. El efecto de la histéresis sobre el crecimiento microbiano fue evidente a una Aa de 0.93.

Las levaduras mostraron un crecimiento cercano al valor - literario (0.88). El efecto del crecimiento de S. aureus en el alimento sólido no fue tan distinto como en el alimento líquido. Sin embargo, la diferencia fue grande con respecto a la Aa al cual parece ser la línea límite de - crecimiento. (0.88-09.90).

Los resultados de A. niger mostraron un efecto obvio a - una Aa de 0.79. Este estudio fue hecho para determinar - si el método de preparación de los AHI con respecto a la - adición de agua puede afectar el crecimiento microbiano. Un alimento preparado por desorción tiene un alto contenido de humedad a una Aa dada, que otro preparado por adsorción.

En el sistema líquido los cuatro organismos mostraron que

requieren de Aa altas en los SA, confirmándose con el trabajo de Labuza, P., Cassil, S. & Sinskey, J. (1972). El mismo fenómeno ocurrió en menor grado en el sistema sólido, el cual presentó una pequeña histéresis. Estos resultados indican que el método de preparación, la cantidad de agua total, la disponibilidad de agua definida como Aa son importantes para el control de las reacciones biológicas, (2).

Acott & Labuza (1975) estudiaron la efectividad de los aditivos comunmente usados en alimentos, para inhibir el crecimiento de A. niger en AHI. El AHI usado fue una adaptación del "Pemmican" (receta india hecha a base de carne de bufalo y bayas). El pollo fue usado como base. La composición del sistema se muestra en la Tabla 20.

Una vez preparado el AHI se equilibró a una Aa de 0.85 pe ro posterior a esta equilibración se inoculó con una cantidad conocida de A. niger, y se le agregaron los aditivos. La mitad de las muestras se ajustó su pH a 5.7 y la otra mitad a 4.2. Posteriormente se almacenó durante nueve meses a 23°C. Los aditivos del estudio fueron del tipo ácido; parafinas, antibióticos y alcoholes polihidricos. Como se esperaba todos los inhibidores del tipo áci

**TABLA 20.- Composición del AHI (Pennican<sup>a</sup>), (19).**

<b>Componente</b>	<b>Cantidad (peso)</b>
<b>Pasas</b>	<b>30a</b>
<b>Agua</b>	<b>23</b>
<b>Cacahuates</b>	<b>15</b>
<b>Pollo liofilizado</b>	<b>15</b>
<b>Sólidos de leche no grasa</b>	<b>11</b>
<b>Mantequilla de cacahuete</b>	<b>4</b>
<b>Miel</b>	<b>2</b>

**a Contenido de humedad = 41 g H<sub>2</sub>O/100g sólidos; Aa=0.85.**

do fueron completamente activos a pH de 4.2 sin mostrar algún crecimiento cerca de nueve meses.

Se encontró que el sorbato de potasio (0.3%) en el intervalo del pH normal de los productos cárnicos, presentó un efecto inhibitor sin el efecto agregado del propilen glicol. El ácido benzoico no fue efectivo en la concentración permitida por la FDA (0.1%) a pH alto.

Las parafinas inhibieron a los mohos en todos los niveles probados, en una concentración mas baja de la que se encontró para los inhibidores del tipo ácido. El antibiótico pimarcina fue efectivo a 10 ppm a un pH de 5.7 y 4.2, mientras que a 10 ppm no fue efectivo. Los alcoholes polihídricos incluyendo el propilen glicol fueron inhibitorios a bajas concentraciones comparadas con las cantidades permitidas por la FDA. Las conclusiones del experimento fueron que el modo de acción de los inhibidores bajo estudio no es conocido, pero fueron efectivos en los microorganismos de prueba, con respecto al pH y a los subóptimos. Este estudio debe ser extendido a otros mohos encontrados como contaminantes a pH bajos y a la bacteria patógena S. aureus, (9).

Boylan, Acott & Labuza (1976) estudiaron el efecto de los inhibidores microbianos sobre el crecimiento de S. aureus en AHI. La producción de enterotoxina no fue medida. El AHI fue formulado al intervalo de Aa de 0.86 a 0.90. La composición del AHI ("Hennican") se muestra en la Tabla - 21. Las muestras presentaron un valor de pH de 5.6; pero la mitad de las muestras se acidificaron a un pH de 5.2. Debido a que se creyó que un pH bajo, daría como resultado un incremento en la inhibición de la bacteria, más bajas concentraciones de inhibidores que demostraron ser - efectivas a un pH de 5.6, fueron probadas en los sistemas a pH de 5.2. Los inhibidores usados fueron los del tipo ácido, parafinas y alcoholes polihídricos. Una vez que las muestras se inocularon, se almacenaron a 22°C. Las - muestras las cuales, no se les agregó inhibidores (control) e inhibidores tipo ácido, se almacenaron a una Aa - de 0.90. Las muestras que tuvieron bajas concentraciones de alcoholes polihídricos se almacenaron a una Aa de 0.88 y aquellas con altas concentraciones se almacenaron a - 0.86. En el control no acidificado (pH 5.6) S. aureus - creció más rápido que en el control a pH de 5.2.. Cuando el glicerol (1.5%) fue agregado al sistema con pH de 5.2, el crecimiento fue más rápido que sin su adición, todavía fue mas lento que en el control a pH de 5.6. La metil pa



**TABLA 21.- Formulación del "Hennican", (17).**

---

<b>Cacahuates molidos</b>	<b>13.37g</b>
<b>Pollo molido liofilizado</b>	<b>13.37g</b>
<b>Sólidos de leche no grasa</b>	<b>9.73g</b>
<b>Pasas molidas</b>	<b>26.73g</b>
<b>Mantequilla de cacahuate</b>	<b>3.53g</b>
<b>Miel,</b>	<b>1.44g</b>
<b>Agua</b>	<b>33.00g</b>
<b>Pimaricina</b>	<b>0.002g</b>

**Aa=0.91**

**pH=5.6**

---

rafina (0.10%) actuó como bacteriostático y el sorbato de potasio actuó como efectivo inhibidor e inactivador. En el sistema que contenía propionato de calcio (0.20%), la población decreció dentro de las tres primeras semanas de almacenamiento pero después aumento notablemente. Esto ilustra la vital importancia de extender los períodos de almacenamiento en los estudios de prueba. Como se esperaba un decremento del pH aumentó la efectividad de muchos inhibidores. Los alcoholes polihídricos variaron mucho en su efectividad, el propilen glicol y el polietilen glicol 600 fueron efectivos a altos niveles de concentración pero no fueron efectivos a bajos niveles. Ni el glicerol ni el sorbitol fueron inhibitorios ni aún a niveles altos. El 1,3-butilen glicol fue un efectivo inhibidor a bajas concentraciones, pero no ha sido aprobado por la FDA. La metil parafina fue más efectiva que la propil parafina a los niveles de adición empleados. La combinación de metil y propil parafina demostró ser ineficaz. A un pH de 5.2 el ácido caproico demostró ser un efectivo inhibidor. Esto indica que este compuesto merece un estudio posterior para usarse como inhibidor microbiano en AHI. Este estudio mostró que el crecimiento de S. aureus puede ocurrir a una  $\lambda_a$  cercano a 0.90 y de ahí que represente un peligro potencial para la salud en los AHI. Los compues-

tos probados en este estudio fueron menos efectivos en inhibir a S. aureus a un intervalo de Aa de 0.86 a 0.90 que lo que fueron para inhibir A. niger a una Aa de 0.85. Bajando el pH del sistema por la adición de ácido cítrico, se incrementa la efectividad de varios inhibidores, debido a la dependencia ácida de los compuestos que son más efectivos en su forma no disociada a pH bajos, (17).

Obanu, Ledward & Lawrie (1975) estudiaron la protefna de - la carne de humedad intermedia almacenada a temperatura - tropical. Los objetivos de la primera parte del experi-- mento fueron: Estudiar los cambios en solubilidad de las proteínas y los patrones electroforéticos, se empleó carne de res que fue preparada por desorción (método de equi- librio-remojo-cocción) y almacenada a 38°C (temperatura - tropical). Se observó el estado de la protefna durante - el almacenamiento (12 semanas). La carne con grasa visible fue cortada en piezas (1cm<sup>3</sup>), se sumergió 1.5 veces - su peso en soluciones de infusión que contenían NaCl - - (9.5%), antimicótico (0.5%) y predeterminadas cantidades de glicerol y agua para dar después de la equilibración - una Aa de 0.86. La Tabla 22 muestra la composición de - las soluciones de infusión. Después de la equilibración las piezas se sometieron a un secado al vacío para remo--

TABLA 22.- Composición de las soluciones de infusión, (48).

Aa	Agua (g)	99% Glicerol (g)	Sal (g)	Sorbato de Potasio (g)	Peso total de la solu- ción. (g)
0.82	406.7	412.4	95.0	5.0	1009.1
0.83	514.9	394.0	95.0	5.0	1008.9
0.84	534.1	374.7	95.0	5.0	1008.8
0.85	554.2	354.4	95.0	5.0	1008.6
0.86	575.3	333.0	95.0	5.0	1008.3

ver la humedad de la superficie. Posteriormente fueron almacenadas en bolsas de "cryovac". Como control se usó carne de res congelada con agua y estérilmente almacenada en bolsas de "cryovac" y polietileno. La CRHI no mantuvo el crecimiento microbiano como se mostró por el decremento en el almacenamiento de las cuentas totales de placa, levaduras y hongos. Esto también se apoya por el mantenimiento del pH durante el almacenamiento. Aunque el contenido total de proteína no cambió durante el proceso y el almacenamiento, ocurrieron cambios en la naturaleza de la proteína. Los electroforogramas indicaron que de 0 a 3 semanas de almacenamiento una considerable proteólisis - ocurrió en el infusinado del glicerol pero no en la carne de res cocinada con agua. El incremento de nitrógeno soluble en KCl estuvo de acuerdo en esta conclusión. Durante el almacenamiento la fracción soluble de la proteína empezó a ser menos soluble en DSS +  $\beta$  mercaptoenol sugiriendo que los enlaces cruzados se estuvieron formando. Esto fue apoyado por el decremento en concentraciones de todas las bandas de los electroforogramas. (48). Fue evidente que conforme el almacenamiento avanzó las reacciones de enlaces cruzados sobrepasó las reacciones de rompimiento. Menos nitrógeno no proteico (NNP) fue difundido de la carne dentro de la solución de infusión que en la -

ordinaria agua de cocimiento, esto pudo ser debido a balances osmóticos entre la carne y el caldo o fue debido al enlazamiento del NNP en la carne infundada con glicérol. Sin embargo, la similitud entre los electroforogramas de la carne cocida y la de humedad intermedia sugiere que tales uniones si son formadas en este paso son:

- 1) Rotas en el calentamiento con DSS +  $\beta$  mercaptoetanol.
- 2) Neutralizadas por la ruptura de otros enlaces de insignificant concentración.

Hubo una ligera pérdida de agua durante el almacenamiento pudiendo esto dar como resultado cambios en la estructura de las proteínas, llevando a un decremento en su capacidad de retener agua. Es posible que alguna reacción de enlace cruzado ocurrió durante el proceso ya que el nitrógeno fue menos soluble en KCl y en la CRHI, que en la carne de res cocinada ordinariamente. Como la carne de res cocinada y almacenada a 38°C no mostró un rompimiento ni reacción de enlace cruzado equivalente al observado en la CRHI, por lo que se concluye que ambos tipos de reacciones son inherentes y se aceleran en una infusión de carne con una Aa intermedia. El estado de las proteínas depende del balance de estas dos reacciones (rompimiento y

enlace cruzado), (96).

Debido a que las reacciones de rompimiento y de enlace - cruzado ocurrieron, puede haber cambios en la calidad nutritiva de la protefna. Por eso en la segunda parte del experimento se hicieron estudios para elucidar cualquier cambio en el patrón de los aminoácidos desde que ciertos aminoácidos esenciales pudieron empezar a ser no disponibles, debido a las reacciones de enlace cruzado y a la naturaleza del colágeno presente, ya que esta protefna es - el principal factor para determinar la textura de la carne, (Hill, 1966) así como el valor del ATB ya que es tomado - como índice de la oxidación de lípidos.

Las muestras de la CRHI y los controles se prepararon, - procesaron y almacenaron como se describió en la primera parte del experimento. Las cantidades de aminoácidos disminuyeron después del tratamiento con el glicerol, esto - sugiere que de alguna manera se combinan con el glicerol o con otro compuesto para formar productos, los cuales no son convertidos a aminoácidos libres durante la hidrólisis ácida. Se observó un decremento en solubilidad de la hidroxiprolina después de la equilibración, esto puede indicar que se forman algunos enlaces específicos entre las

proteínas desnaturalizadas y el glicerol, aunque una rápida liberación de la hidroxiprolina durante el almacenamiento sugiere que este aminoácido no está directamente involucrado en esas reacciones. Cualesquiera que sean los productos, la formación de ellos se incrementó durante un prolongado almacenamiento (seis semanas). El contenido de aminoácidos en el almacenamiento tendió paralelamente a la declinación de la solubilidad de la CRHI en DSS +  $\beta$  mercaptoetanol. Debido a que conforme avanzó el almacenamiento la liberación de la hidroxiprolina soluble aumentó, esto sugiere que:

La hidroxiprolina no está involucrada completamente en las reacciones complejas por lo menos no al mismo límite como otros aminoácidos.

La carne de res de humedad intermedia podría ser más tierna durante el almacenamiento. Esto ocurrió ya en la CRHI cuando el almacenamiento fue mayor a tres semanas, mientras que en la carne de res cocinada no hubo aparente incremento de la ternura de la carne con el almacenamiento aunque la reacción de rompimiento sí se efectuó. El desarrollo de rancidez en la CRHI se llevó a cabo, aunque no llevo a la inacceptabilidad del producto almacenado a 3



meses con un intervalo de Aa de 0.90 a 0.85. La conclusión del experimento fue:

Que los cambios estructurales no son el principal factor para determinar la aceptabilidad de los productos, (97).

Debido a que ocurrieron cambios marcados en la naturaleza de la protefna de la CRHI, ya que los complejos hematin son probablemente enlazados por las protefnas, además ellos determinan la aceptabilidad del producto por el consumidor y la calidad, porque pueden catalizar la oxidación de lípidos, por ello un estudio de estos en la CRHI se consideró deseable. El tercer experimento se centro en el estudio de estos complejos, se siguieron los procesos descritos anteriormente tanto para la preparación y almacenamiento de las muestras de CRHI, así como para los controles. La temperatura de almacenamiento fue de 28° y 38°C. El rompimiento del complejo hemoprotefna fue más rapido a Aa altas. El solvente piridina fue menos efectivo en los complejos hematin de las carnes procesadas que en las carnes cocinadas. Su efectividad decreció conforme el almacenamiento aumento de 0 a 6 semanas.

La insolubilización del complejo ocurrió en el almacena--

miento de la carne cocinada y fue más rápida durante el almacenamiento a 38°C en las bolsas permeables al aire (polietileno) que en bolsas impermeables al aire (crycovac). A todas las Aa conforme el almacenamiento avanzó las muestras de CRHI empezaron a ser más claras en color, fueron de un café oscuro grisáceo a un amarillo pálido. Los cambios en color fueron más lentos a 28°C que a 38°C. Otro factor que podría afectar el color de las carnes es el ONE, si este tipo de reacción ocurre se puede esperar un oscurecimiento en color y cambios de sabor. Sin embargo, durante las primeras seis a nueve semanas ningún oscurecimiento fue observado. De hecho el color empezó a ser más claro debido al rompimiento de los pigmentos hematin y ningún sabor fue observado de ahí que durante los primeros dos meses de almacenamiento el ONE no es un problema en la CRHI. Sin embargo, éste fue aparente después de doce semanas.

Las muestras fueron café oscuras después de 18 semanas a 38°C. Este tipo de reacción puede bien contribuir a la insolubilización reportadas en los experimentos anteriores. Debido a que los complejos hematin en carnes son nutricionalmente importantes ya que son una fuente importante de hierro, es deseable que se hagan estudios sobre la

calidad del hierro y las proteínas en las carnes de humedad intermedia, (95).

Walatzko & Labuza (1976), probaron la utilidad de usar altas temperaturas para acelerar la deterioración de los AHI. El objetivo fue usar tres temperaturas diferentes y ver si es posible determinar si el modo de determinación cambia con la temperatura, además se probó la utilidad de una película especial. (American Can Co. Maraflex 7 - oxygen Scavenger Web) para prevenir la rancidez. El AHI utilizado fue el Hennican. La Aa fue de 0.85 y los aditivos que se le agregaron fueron:

BHA (100 ppm), BHT (100 ppm), ác. ascórbico (2mg/g Hennican) y sorbato de potasio (0.3%). Las muestras se almacenaron a 25°, 35° y 45°C en aire. La mitad de las muestras fueron selladas en la película especial con una atmósfera de 98% nitrógeno y 8% hidrógeno. Se examinaron tres mecanismos de deterioración. Las pruebas se efectúan cada catorce días. Las bolsas con el medio libre de oxígeno se mantuvieron protegidas contra la oxidación de lípidos, esta protección se mantuvo aún después de tres meses de almacenamiento a 35°C. La oxidación de lípidos ocurrió en los sistemas almacenados en aire pero la velo-

cidad fue menor y no existió diferencia entre los valores de peróxido entre las muestras almacenadas en aire a las tres diferentes temperaturas, por lo que los antioxidantes fueron efectivos. La rancidez en este estudio no fue el modo de deterioración desde que el sistema antioxidante fue efectivo, hasta por 4 meses a 45°C. El ácido ascórbico se degradó rápidamente durante el almacenamiento del AHI, mediante una reacción de primer orden. El ácido fue menos estable en aire que en el sistema nitrógeno/aire y la velocidad de destrucción en ambos sistemas fue incrementada con la temperatura. A 25°C la velocidad fue siete veces menor en el sistema nitrógeno/hidrógeno comparado con el sistema aire, su efectividad se redujo a temperaturas altas. En ambos sistemas la velocidad se incrementó con la temperatura y ocurrió por medio de una reacción de orden cero.

Un índice posterior del obscurecimiento fue la dureza del producto durante el almacenamiento. En ambos sistemas la dureza de éste, se incrementó con el tiempo de almacenamiento y la temperatura. La diferencia de humedad fue poca entre el producto almacenado en aire y el almacenado en una atmósfera de nitrógeno/hidrógeno a una temperatura dada. Inicialmente el producto tenía una textura suave y

conforme el tiempo de almacenamiento fue aumentado, se empezó a endurecer sin pérdida de humedad.

Con respecto al principal modo de deterioración, es más lenta la pérdida de vitamina C pero ésta última puede ser ajustada usando un exceso de ascorbato. En el sistema AHI a 45°C los valores de lisina disminuyeron rápidamente a valores bajos. A 25°C después de un decremento de 25% en 6 a 10 días, la velocidad de degradación empezó a ser muy lenta. A 35°C en 10 días el decremento fue cerca del 50% y la reacción siguió un primer orden. Los datos indicaron que el desarrollo de color oscuro, es el principal modo de deterioración en los AHI con respecto a la calidad sensorial. La oxidación de lípidos fue inhibida y no contribuyó a la deterioración. Desde el punto de vista nutricional, la degradación de la lisina y la vitamina C ocurrió rápidamente.

## 2.- PRODUCTOS HORTICOLAS Y FRUTICOLAS.

Labuza, Cassil & Sinskey (1972) estudiaron la relación entre el fenómeno de histéresis y el crecimiento microbiano, ellos efectuaron estudios para saber si existe diferencia con respecto al crecimiento microbiano, para SA y SD. La composición del sistema se muestra en la Tabla 23. El organismo de prueba fue agregado al SD durante el mezclado, las muestras preparadas por adsorción fueron tomadas de ese lote congeladas, liofilizadas y humidificadas a la misma Aa. Una vez preparadas se almacenaron a 25°C y el organismo de prueba fue A. niger. Este alimento tuvo un pH alrededor de 4.5 para todas las Aa excepto para el de 0.9 (pH 5.8). El crecimiento ocurrió en todas las muestras preparadas por desorción siendo más rápido a Aa altas, después de 9 semanas hubo una nivelación y un ligero decremento. Al plátano que se le agregó sorbato, el moho desapareció después de una semana para el SD. A todas las Aa dadas del SA la cuenta de mohos decreció. A valores bajos de Aa (0.8 A 0.68) todo el moho desapareció en un mes, mientras que las cuentas se incrementaron muy lentamente a una Aa de 0.84 a 0.90. En general el comportamiento del sorbato fue ineficaz a Aa altos y con respecto a los SD, la mínima Aa para el crecimiento reportado en -

TABLA 23.- Composición del AHI, (68).

S D					
<u>COMPONENTE</u>	<u>Aa= 0.9</u>	<u>0.84</u>	<u>0.80</u>	<u>0.75</u>	<u>0.68</u>
Plátano de Gerber	83.3	100	88.7	78.4	66.7
Glicerol	0	0	11.3	21.6	33.3
Agua	16.7	0	0	0	0
(% de sólidos de plátano)	18.7	22.4	19.8	17.6	15
Contenido de humedad (g H <sub>2</sub> O/g sólidos)					
S D	4.36	3.46	2.20	1.55	1.07
S A	0.90	0.7	0.5	0.4	0.3
pH	5.78	4.40	4.36	4.52	4.68

literatura puede ser usado como guía para determinar la estabilidad de los AHI. Desde el punto de vista de proceso, el crecimiento mínimo es mucho mas alto si se usa el SA bajo condiciones donde el stress es eliminado. Esto significa que la Aa no controla solo el crecimiento con lo que se debe pensar en términos de contenido total el agua y Aa. La técnica de desorción es más cara desde el punto de vista de proceso pero se puede hacer sin la consideración de eliminar el stress, da AHI muy estables sin la necesidad de agregar inhibidores químicos de crecimiento, (68).

Quast & Texeira (1975) estudiaron los problemas de humedad que existen en una pasta de frutas almacenadas en climas tropicales. El objetivo de este estudio fue conocer la pérdida o ganancia de humedad en climas tropicales y secos. Este AHI tuvo un grosor de 3 cms. y fue envuelto con papel celofan. A una HR de 50% (clima seco), la Aa en el centro fue de 0.64 y 0.71 respectivamente para dos muestras estudiadas. En la superficie los productos perdieron humedad através de la película y la Aa alcanzada fue de 0.63 y 0.68 respectivamente. Se observó una ligera cristalización en la superficie y el contenido de humedad de la misma fue más bajo que en el centro. En climas



tropicales húmedos (HR 80%) ocurrió lo contrario; la difusión de humedad a través de la película, incrementó la Aa del producto en su superficie. Las conclusiones del experimento fueron que el exceso de absorción de humedad puede llevar al desprendimiento de una capa y esto hace que el producto sea menos aceptable. El daño microbiano en la superficie puede ocurrir aunque el contenido de humedad se encuentre en niveles adecuados. La absorción de humedad y la superficie suave puede causar una viscosidad indeseable en la cubierta de los dulces, aún cuando la superficie se seque otra vez. La Aa indeseable y los gradientes del contenido de humedad en el producto pueden ser evitados por el diseño adecuado del empaque. El coeficiente de difusión más bajo, la más baja permeabilidad del agua de la película deben ser permitidas. Sin embargo, datos sobre la difusión de vapor del agua no están disponibles, cuando la difusión de humedad en el producto está abajo de  $0.001 \text{ cm}^2/\text{día}$ . La transferencia de humedad a través de la película delgada de celofan puede no difundirse dentro del producto lo suficientemente rápido y causar suavidad en la superficie, (66, 67, 98, 102, 118).

Dentro de este tipo de productos Gee, Farks & Rahman - - (1977) estudiaron la posibilidad de desarrollar productos

hortícolas y frutícolas de humedad intermedia. En la primera parte del experimento se estudió el efecto del tratamiento de aditivos en ejotes. Las piezas de ejotes se cocinaron en una solución de prueba durante 5 minutos y se permitió que se estandarizaran toda la noche a temperatura de 8°C., posteriormente se drenaron las piezas y se secaron a una Aa de 0.60-0.7. La Tabla 24 muestra el efecto de los aditivos sobre el contenido de humedad de los ejotes secados a una Aa de 0.6-0.7. El glicerol y sus derivados dieron buenos resultados. De los polímeros naturales estudiados, fueron efectivos el alginato y el almidón de tapioca a bajas concentraciones. El tratamiento con aditivos químicos sugiere que durante el cocimiento resulta un reordenamiento de sitios de agua enlazada. Cuando el Verv fue usado ningún efecto se observó, todavía el Emplex tuvo un efecto positivo. Las moléculas pequeñas entran más fácilmente a los tejidos que las grandes pero tales polímeros como el alginato, goma arábiga y el almidón de tapioca dan grandes incrementos en el contenido de agua. Cocinado bajo presión a 121.12°C-20 minutos en la presencia de NaCl (2%), se encontró que este tuvo un efecto favorable sobre la capacidad de enlazar agua de los ejotes. Los compuestos iónicos, macromoléculas, surfactantes y extractos de plantas contribuyeron con un

TABLE 24.- Efecto de los aditivos sobre el contenido de humedad de ejotes secados a una Aa de 0.6 a - 0.7, (42).

TRATAMIENTO	CONCENTRACION DE LA SOLUCION POR PESO	Aa	% DE INCREMENTO O DECREMENTO EN HUMEDAD SOBRE EL CONTROL DE AGUA.
Triglicerol	2%	0.64	+41
Hexaglicerol dioleato	1%	0.61	+40
NaCl enlatado a 121-12°C 20 min.	2%	0.65	+35
Hexaglicerol	2%	0.65	+30
Glicerol	1%	0.66	+30
Goma arábica	0.5%	0.72	+25
Triglicerol	1%	0.63	+24
Ejotes secados no cocinados.		0.65	+24
Almidón de Tapioca	2%	0.65	+19
Hexaglicerol	1%	0.65	+1.9
Decaglicerol	2%	0.71	+14
Alginato	.5%	0.62	+14
Estereato de triglicerol.	1%	0.60	+11
Acido láctico	1%	0.59	+9
Duponol <sup>b</sup>	1%	0.66	+7.1
Goma arábica	1%	0.67	+6.0

TRATAMIENTO	CONCENTRACION DE LA SOLUCION POR PESO.	Aa	% DE INCREMENTO O DECREMENTO EN HUMEDAD SOBRE EL CONTROL DE AGUA <sup>a</sup>
Emplex <sup>c</sup>	1%	0.66	+5.5
Tween 60 <sup>d</sup>	1%	0.67	+4.5
Almidón de Tapioca	1%	0.70	+1
Control de agua		0.65	0
Verv <sup>d</sup>	1%	0.66	0
Methocel 8000	0.25%	0.78	-1
Goma guar	0.5%	0.68	-4
Almidón de arroz	2%	0.76	-5
Decaglicerol tetra <sub>o</sub> leato	2%	0.69	-6
Poli <sub>e</sub> tilen glicol	1%	0.74	-6
Gelatina	.5%	0.72	-8
Almidón de papa	2%	0.70	-12
Poli <sub>e</sub> tilen glicol	2%	0.70	-12
Decaglicerol tetra <sub>o</sub> leato	1%	0.66	-27
Goma de Tragacanto	.5%	0.74	-41

a= 12.5% de agua en ejotes sin tratamiento.

a Aa de 0.65

b Duponol = Lauril sulfato de sodio

c Emplex = estearil 2 lactilato de sodio

d Verv = estearil 2 Lactilato de calcio.

efecto positivo con respecto al problema de plasticidad de los AHI. Mientras que algunas macromoléculas (almidones) exhibieron un efecto negativo. La conclusión del experimento fue que debido a que en los alimentos procesados mucha de la capacidad de enlazar agua de la matriz celular es perdida debido a alteraciones en la composición celular, ingredientes de pm alto deben ser agregados para producir un incremento en el agua de enlace y de este modo hacer a los AHI más estables.

La segunda parte del experimento consistió en producir AHI a partir de productos hortícolas y frutícolas enlatados. Los productos estudiados fueron: maíz, ejotes, albaricoque, duraznos, peras, cocktail de frutas y zanahorias. Se drenaron y se secaron a una Aa de 0.65 y se almacenaron un año a 121.12°C-65%HR.

Después del año de almacenamiento se encontró que las muestras de frutas cuando se rehidrataron llegaron a su forma original. Esto no ocurrió con los vegetales que aparecieron arrugados y encogidos, o mostraron su estructura fisionada cuando se rehidrataron. Las frutas cuando se cocinaron antes del secado mantuvieron el color sin dióxido de azufre después del año de almacenamiento en la

obscuridad. Se secaron cubos de piña enlatada a una  $A_a$  de 0.55 y todavía presentaron color atractivo, sabor y textura después del año de almacenamiento. Parece ser que las frutas de humedad intermedia pueden ser preparadas de frutas enlatadas sin aditivos químicos escogiendo ciertas condiciones de proceso y fruta de apropiada madurez. Las piezas de frutas tiernas resultantes de gales tipo pectina formados y fortificados en la fruta durante el enlatado en un jarabe de azúcar y subsecuentemente deshidratados, presentan textura adecuada para los AHI. Los vegetales que forman piezas duras indican ausencia de esta estructura gelificada. La posible retrodegradación de la estructura del gel durante el almacenamiento, indica fuerzas de enlace de agua débil.

En la tercera parte del experimento se vió el efecto del tratamiento de aditivos sobre vegetales en salmuera deshidratados. Piezas frescas de zanahoria, col, cebollas, apio, pimentón dulce y pepinos, se cortaron en rebanadas de  $1/4$  de pulgada y se sumergieron en una solución que contenía NaCl (5%), sacarosa (3.5%) y ác. acético (0.17). Después de la fermentación, el líquido alcanzó el pH de 3.5, los vegetales fueron drenados y limpiados ligeramente con agua fresca. Algunas piezas fueron deshidratadas

directamente pero dieron una textura muy pobre. Las demás piezas fermentadas y drenadas fueron cubiertas con una solución hirviendo de vinagre, sacarosa y agua, permitiéndose que se estabilizara en un cuarto frío durante dos días, posteriormente fueron secadas y drenadas a 50°C y a una Aa de 0.65. Estas piezas dieron una textura tierna y el "crunch" cuando se masticaron. La conclusión del experimento fue que el tratamiento con salmuera produce cambios favorables en los constituyentes de la pared celular del material de los vegetales y parece ser que ofrece un mejoramiento sobre otros tratamientos químicos en la producción de los AHI.

En la cuarta parte del experimento se produjeron productos hortícolas y frutícolas estables sin el uso de aditivos. Duraznos, albaricoques, melones, plátanos, mangos, piña, peras, papayas, ciruelas, ejotes, apio, zanahorias, pimentón dulce, maíz, col y tomates fueron cortados en piezas con un grosor de 1/4 y 3/8 de pulgadas y se secaron a 40.89°C (Tabla 25). La temperatura de la pieza durante el secado tuvo un promedio de 37.78°C-43.34°C y el proceso duro 16-25 horas para alcanzar una Aa de 0.50. Las piezas deshidratadas sin blanquear fueron fácilmente masticadas. Se minimizó la formación de dureza y piel -

TABLA 25.- Relación entre Aa y el contenido de humedad -  
durante la deshidratación de piezas de frutas  
y vegetales sin blanquear a 48.89°C. (42)

	Aa	% H <sub>2</sub> O
Peras	0.48	9.4
Albaricoque	0.47	6.2
Durazno	0.47	7.5
Plátano	0.47	6.2
Manzana	0.48	9.3
Col	0.50	9.1
Tomate	0.50	8.6
Apio	0.48	8.4
Pimentón dulce	0.49	6.6
Zanahoria	0.47	6.2



correosa. Como se observó en la primera parte del experimento las piezas de ejotes sacadas sin un anterior tratamiento de calentamiento, mantuvieron más agua (24%) que los ejotes cocinados. La deshidratación directa sin precalentamiento parece mantener las estructuras, las cuales favorecen el enlazamiento de agua y mejora la textura del producto seco, estas frutas y vegetales tuvieron un brillo y color natural cuando se deshidrataron y parecen ser muy estables a muchos meses en la ausencia de luz a una Aa de 0.45-0.5.

Como este método de deshidratación no rompe paredes celulares, de ahí que prevenga que se mezclen los contenidos celulares, las reacciones indeseables son minimizadas, por otra parte, la activación enzimática es contrarrestada en la rehidratación y en el maceramiento celular. De este modo el sabor fresco puede ser preservado durante el almacenamiento y ser generado cuando el producto es comido. La reducción de Aa es fácilmente lograda a un valor de 0.45-0.50. Este intervalo es deseable para lograr una estabilidad grande. Aunque estos productos son bajos en humedad como se observa en la Tabla 25, no es imposible que se coman como están, y aunque en estos su Aa y contenido de humedad no están comprendidas dentro de los pará-

metros de los AHI, si están dentro de la definición primordial, ya que son alimentos estables durante el almacenamiento y listos para comer, (42).

### 3.- PRODUCTOS DE MAIZ.

En cuanto a productos de maiz, Pelaez & Karel (1980) realizaron estudios sobre el desarrollo y estabilidad de las tortillas de humedad intermedia. El objetivo de este estudio fue; desarrollar THI en las cuales no hubiera producción de enterotoxina ni crecimiento microbiano, y que tuviera propiedades sensoriales similares a las TN.

Las TN y las THI se prepararon usando harina de maiz nixtamalizada. Las TN se prepararon mezclando la harina con agua (1:1 por peso); las THI se prepararon usando la misma proporción de harina de maiz, agua y aditivos. Mediante un aparato mecánico se prepararon con un diámetro de 15.5 cm y 2-3 mm de grosor, posteriormente se cocinaron a 204.45-210°C. Doce formulaciones fueron preparadas usando diferentes combinaciones de aditivos, éstas se incorporaron de dos maneras.

- 1) Se agregaron como una solución acuosa a la pasta.
- 2) Se disolvieron en agua que subsecuentemente fue mezclada con harina para formar la pasta.

La Tabla 26 muestra la composición de las doce formulaciones.

TABLA 26.- Composición de las formulaciones de las THI, (100).

Formu la ción	Porcentaje de Ingredientes Adicionados										
	Harina de maíz	agua	Glu co sa	Saca ro sa	sal	Gli ce rol	Sorba to de Potasio	KCL	Jarabe de maíz	CaCl2	Solidos de maíz DE-42
1	44.83	44.83	2.24	-	2.24	5.65	0.20	-	-	-	-
2	44.83	44.83	-	2.24	2.24	5.65	0.20	-	-	-	-
3	44.86	44.86	-	-	2.29	5.78	0.20	-	-	-	-
4	44.50	44.50	2.22	-	2.89	5.61	0.20	-	-	-	-
5	44.50	44.50	-	2.22	2.89	5.61	0.20	-	-	-	-
6	44.30	44.30	3.32	-	2.21	5.69	0.20	-	-	-	-
7	45.85	45.85	3.44	-	2.29	-	0.20	2.36	-	-	-
8	42.11	42.11	3.16	-	2.11	-	0.20	-	10.32	-	-
9	43.90	43.90	3.29	-	2.19	-	0.20	1.14	5.38	-	-
10	44.03	44.03	3.30	-	2.20	1.94	0.20	0.77	3.52	-	-
11	45.89	45.89	3.44	-	2.29	-	0.20	-	-	2.29	-
12	44.13	44.13	-	-	2.20	5.56	0.20	-	-	-	3.75

nes.

El sorbato de potasio fue agregado como principal agente antimicótico, los demás ingredientes fueron usados para disminuir la Aa. De las doce formulaciones probadas solo seis fueron consideradas AHI desde que presentaron una Aa de 0.87, estas fueron las formulaciones 5, 6, 7, 8, 11 y 12. De estas solo tres (7, 8 y 12) tuvieron una Aa de 0.86. Las seis posibles formulaciones de AHI fueron sujetas a pruebas de sabor (escala hedónica) en las cuales tanto Mexicanos como no Mexicanos participaron. De estas seis formulaciones todas fueron objetadas a excepción de la formulación No. 12 (Aa de 0.96), y ésta fue escogida como la THI en los estudios subsecuentes. Esta THI no presentó crecimiento de bacterias (incluyendo S. aureus) levaduras, mohos y producción de enterotoxina. La conclusión de este experimento fue:

Se desarrollo una THI con un Aa de 0.86 de vida de anaquel estable. La adición de humectantes (glicerol, solidos de maíz DE-42, sal y sorbato de potasio) produjo estabilidad. Esta THI tuvo apariencia, textura y otras características similares a las TN (Aa de 0.97) y fueron juzgadas sensorialmente aceptables. La Aa de 0.86 fue suficientemente para prevenir el crecimiento de S. aureus y

la producción de su enterotoxina A. Aunque ambos procesos no necesariamente dependen uno del otro. El - - - S. aureus 196-E no sobrevive al tratamiento de calor del proceso de cocimiento de las TN. Sin embargo, las toxinas presentes después del cocimiento pueden sobrevivir al tratamiento de calor debido a su alta estabilidad frente al calor y pueden causar la intoxicación, (100).

#### 4.- PRODUCTOS MARINOS.

Dentro de lo que se refiere a productos del mar, Collins, Chen, Park Mundt, Mc Carty & Johnston (1972), han hecho estudios preliminares sobre el estudio del pescado de humedad intermedia.

Los objetivos de este estudio fueron: Bajar la  $A_a$  del tejido del pescado, determinar ciertos atributos de calidad y evaluar la condición microbiana del producto durante el almacenamiento. Las especies utilizadas fueron bagre y bacalao. Las piezas de cada especie se sumergieron durante 10 minutos a  $110^{\circ}\text{C}$  en una solución de glicerol, (35%), NaCl (5%), propilen glicol (10%) y sorbato de potasio - - (0.5%).

Después de la infusión se drenaron las piezas por 15 minutos y se cubrieron con grumos de pan y harina de trigo, - después se frieron tres minutos a  $171^{\circ}\text{C}$ . Para estudios de vida de anaquel se almacenaron a  $26.7^{\circ}\text{C}$  durante 5 semanas, cada semana se efectuaron las pruebas. La determinación de lípidos crudos, glicerol y cloruro de sodio se hizo sobre el producto preparado fresco. (Tabla 27). La  $A_a$  inicial del bagre después de freído fue de 0.845, para el

TABLA 27.- Composición (%) del Pescado de Humedad Intermedia, (130).

ESPECIES	LIPIDOS CRUDOS	GLICEROL	CLORURO DE SODIO
Bagre	13.2 $\pm$ 0.16	20.1 $\pm$ 0.53	4.1 $\pm$ 0.07
Bacalao	22.4 $\pm$ 0.06	21.5 $\pm$ 0.75	3.6 $\pm$ 0.17



bacalao de 0.628. Hubo un significativo incremento en Aa para el bagre durante la primera semana de almacenamiento, pero no hubo una disminución significativa después de dos semanas. La Aa del bacalao no mostró cambio significativo durante el almacenamiento. El contenido de humedad después del freído fue más alto para el bagre que para el bacalao. La pérdida más grande de humedad durante el almacenamiento fue para el bagre entre la primera y la segunda semana, hubo un ligero descenso de pH en ambos productos difirió de un valor a otro y los valores de yodo para el bagre mostraron muchas reducciones durante el almacenamiento. Pero para el bacalao hubo una reducción significativa, la cual ocurrió durante la primera semana. Con excepción de una muestra de bagre no se detectaron mohos ni bacterias. Esta muestra fue almacenada una semana y tuvo una cuenta bacteriana de 70 por gramo de producto.

Aunque no se hicieron pruebas físicas o químicas sobre el producto después de cinco semanas fueron hechas algunas observaciones. Después de 9 meses a 26.7°C el producto no tuvo crecimiento obvio de microorganismos y no se detectaron olores objeccionables tal como rancidez, observaciones de sabor no fueron hechas. Las conclusiones del experimento fueron: Que se debió extender el periodo de -

almacenamiento y que los cambios físicos y químicos que -  
ocurrieron durante el almacenamiento deben ser evaluados  
sensorialmente. Este estudio indica que la carne de pes-  
cado tiene gran potencial para ser preparado como AHI, -  
(130).

## 5.- PRODUCTOS LACTEOS.

Dentro de este tipo de productos se ha estudiado la elaboración de quesos de humedad intermedia. El objetivo del trabajo de Leung, Morris, Sloan & Labuza (1976) fue producir un queso procesado de vida de anaquel estable en los intervalos de humedad intermedia por la adición de sólidos de leche, humectantes y agentes antimicrobicos (aditivos e ingredientes aprobados por la FDA). El producto resultante debería tener las características básicas del queso procesado incluyendo a temperatura ambiente alta y falla en el empaque. Se hicieron 4 formulaciones, la composición se muestra en la Tabla 28. Cada una de ellas se hizo a partir del queso "Cheddar". Una vez preparados se envolvieron en papel celofan y se almacenaron a temperatura ambiente alta. Las muestras se evaluaron sensorialmente después de una semana por medio de una escala hedónica, el jurado estuvo compuesto por 10 expertos en el área de quesos, los parámetros que se evaluaron fueron sabor, textura, apariencia, aroma y aceptación total. Los productos mostraron una alta resistencia al derretirse, haciéndolos inadecuados en alimentos donde se desee el derretimiento. Se percibió un olor desagradable del propilenglicol cuando el queso se estaba calentando. Sin embargo,

**TABLA 28.- Formulaciones de los quesos procesados de humedad intermedia, (81).**

Ingredientes	Producto	Peso (lb)			
		1	2	3	4
Queso cheddar		30	30	30	30
Leche descremada		10	10	10	11
Fosfato disódico		1	1	1	1
Propilen glicol		-	2	1	1.5
Mantequilla		-	1	0.5	0.5
Sal		-	0.5	1	1
Citrato de Sodio		-	0.1	0.1	0.2
Sorbato de Potasio		-	0.044	0.044	0.044

cuando el queso se fué enfriando empezó a ser fuertemente percibido. Los productos 2 y 3 presentaron mejor puntuación con respecto a sabor, por lo que deben tener un mercado potencial. La Tabla 29 muestra los valores de pH y Aa de los 4 productos. Se examinaron los cambios físicos después de 4 meses a temperatura ambiente. No hubo separación de grasa, obscurecimiento o cambios significativos en sabor. Sin embargo, los productos empezaron a ser secos y duros. Cuando los productos se almacenaron a temperatura de refrigeración (4°C) ocurrió la cristalización de la sal sobre la superficie de las muestras. De acuerdo a Acott, Labuza (1975) & Boylan (1976) la combinación de propilén glicol, sorbato de potasio y citrato de sodio debe inhibir el crecimiento de S. aureus a un intervalo de 0.82 y 0.83, debido a esto los productos 2 y 3 deben tener una vida de anaquel estable con respecto al crecimiento de este microorganismo. La conclusión de este experimento fué que la mayoría de los quesos procesados los cuales tienen una Aa arriba de 0.95 están sujetos al daño microbiano. Los quesos procesados de humedad intermedia con una Aa de 0.83 preparados por adición de sólidos de leche descremada, sal y propilén glicol podrían tener una vida de anaquel estable a temperatura ambiente, (81).

**TABLA 29.- Análisis del queso procesado de humedad intermedia, (81).**

Producto	pH	Aa
1	5.4	0.85
2	5.4	0.83
3	5.2	0.82
4	5.3	0.82

## 6.- DESARROLLO COMERCIAL DE LOS AHI.

Dentro de la tecnología de los AHI, el primer desarrollo notable fue el de los alimentos para perros. La Tabla 30 muestra la composición típica del alimento para perro.

Para producir este alimento primero se pasteuriza la carne en combinación con el emulsificante y todos los ingredientes líquidos a 100°C-10 minutos. Después de éste se agregan colorantes, antimicrobóticos, sabores y nutrimentos. Posteriormente en una sola carga, la harina de los huesos (Ca y P), azúcar y leche descremada parcialmente. La temperatura de la masa total debido a la adición de los ingredientes secos será de 60°C. El AHI después se cocina a 85°C 7 minutos y posteriormente se enfría a 21.1°C. - Puede ser vendido de diferentes maneras, la más común es la de pastelillo cilíndrico de 3.5 pulgadas de grosor. - El producto es extruido en la forma de partículas cilíndricas de 1/8 de pulgada de diámetro y estas son formadas dentro de los pastelillos. Este alimento parece carne en apariencia y textura.

Otra forma es simplificar las partículas extruidas y no formar pastelillos. Una tercera forma es comprimir el cu

TABLA 30.- Composición del AHI para perro, (50).

Ingredientes	Porcentaje
Carne	32.0
Hojuelas de soya	33.0
Azúcar	22.0
Leche deshidratada, no grasa	2.5
Calcio y fosforo	3.3
Propilen glicol	2.0
Sorbitol	2.0
Grasa animal	1.0
Emulsificante	1.0
Sal	0.6
Sorbato de potasio	0.3
Minerales, vitaminas y color	0.3
	<u>100.0%</u>



bo 0.5 pulgadas de cada lado, estos se venden en sabores de pollo, res e hígado.

Debido al éxito de los alimentos para mascotas se extendieron los principios de estos AHI hacia alimentos para consumo humano. El azúcar es usada para disminuir la Aa en los alimentos para mascotas, parece ser que a los perros no les importa el azúcar en su carne, pero esta combinación no es aceptada por los humanos. La tecnología de los AHI, para mascotas está limitada a productos molidos, aún si son refabricados para parecer alimentos naturales no tienen la textura deseada. Sin embargo, se usó esta tecnología para producir un producto cárnico para consumo humano usando carne, migajón de pan, azúcar y sal; éste tuvo una vida de anaquel estable y fue aceptado sensorialmente, se usaron altas concentraciones de sabor y especias para darle un sabor aceptable, pero no tuvo la textura real de la carne. Los mismos métodos pueden ser usados para frutas y vegetales pero su aplicación es muy limitada, debido a diferencias en cuanto a sabor y textura, (50).

Los laboratorios de la Armada Americana contrataron a la GFC para preparar los siguientes AHI: Cubos de pollo, res,

cubos de zanahoria, res estofada, cerdo a la barbacoa y -  
relleno de "pie" de manzana.

Se utilizaron aditivos y antimicrobicos aprobados por la -  
FDA, estos alimentos fueron aceptables despues de nueve -  
meses a 38°C. En estos se requirió la estructura y textu  
ra natural del alimento fresco (excepto para la res ordi-  
naria). De ahí que la técnica suave y húmeda no pudo ser  
llevada a cabo directamente. Sin embargo, los principios  
de preservación de los AHI pudieron ser aplicados. Para  
lograr la textura y estructura requerida lo que primero -  
se hizo fue deshidratar e infusionar con agua y aditivos  
requeridos para la preservación y palatabilidad en el in-  
tervalo de humedad intermedia (15-25% humedad), (50, 105)  
También se prepararon estos alimentos por la técnica de -  
infusión de solutos. Debido a que este método requiere -  
de muchas horas, el cocimiento del lote fué puesto bajo -  
condiciones de refrigeración toda la noche para minimizar  
el crecimiento microbiano durante la equilibración, des-  
pues fueron recalentados y finalmente se drenó el exceso  
de sal. Las infusiones de solutos fueron formuladas para  
compensar el efecto de dilución de los contenidos natura-  
les de agua de los alimentos sobre la actividad final - -  
acuosa deseada. Las Tablas 31 y 32 dan las formulaciones

**TABLA 31.- Formulación para cubos de Zanahoria, (105).**

	Solución ( % )	Productos Finales
Glicerol	54.4	51.1
Agua	42.0	39.3
Sólidos de zanahoria liofilizada.	----	6.3
Cloruro de sodio	2.2	2.1
Propilen glicol	1.1	0.9
Sorbato de potasio	0.3	0.3
	<u>100.0</u>	<u>100.0</u>
<b>Aa</b>	<b>=</b>	<b>0.77</b>

**TABLA 32.- Formulación para carne de res molida, (105).**

<b>Sólidos de la carne de res</b>		
	<u>%</u>	<u>Gramos</u>
Sólidos	39.0	2655.9
Humedad	61.0	4154.1
	<u>100.0</u>	<u>6810.0</u>
<b>Solución de infusión para carnes de res molida</b>		
Glicerol	65.61	5916.0
Agua	15.61	1407.6
Sopa de res (base)	11.92	1074.4
Propilen glicol	5.96	537.2
Sorbato de Potasio	0.90	81.6
	<u>100.00</u>	<u>9016.8</u>
Contenido de humedad	= 37.00%	
Aa	= 0.78	

representativas de soluciones de infusión y niveles de soluto que son usadas para producir cubos de zanahoria y -res preparados por el método de infusión-remojo. Para -disminuir la Aa sin impartir una excesiva dulzura a estos dos productos se usó glicerol en lugar de la sacarosa.

En otras formulaciones tal como para el relleno del "pie" de manzana se utilizó una mezcla de glicerol y sacarosa. La Aa final de los seis AHI en la primera fase de estudio fue de 0.71-0.81. No hubo ningún crecimiento importante de levaduras, mohos y bacterias en cualquiera de los productos durante cuatro meses de almacenamiento a 38°C. La evaluación sensorial en cuanto a sabor y textura de estos productos, después de 4 meses a 0°C y 38°C fue comparable con sus contrapartes (enlatados y frescos). Estos AHI (25.7% a 37.5% humedad) se rehidrataron a niveles de humedad normal. Basado en la escala de 10 puntos (10 para alimentos enlatados o frescos) los AHI tuvieron una -puntuación de 50 ó mas y mejoraron ligeramente ésta, cuando se les rehidrató.

Los investigadores de la GFC extendieron esta tecnología para preparar AHI como; pollo a la reina, tuna o atún en salsa cremosa, caldo de res sazonado, macarrón, queso y -

cerdo agrídulce. Muchos de estos productos involucran un número de componentes alimenticios distintos, que deben ser individualmente capaces de distinguirse en la preparación final, si el producto está considerado de alta calidad. Es una propiedad de la Aa, que cuando los componentes del alimento difieren en esta y son puestos dentro del mismo sistema o empaque, los componentes de Aa alta dan humedad a los componentes de Aa baja hasta que la mezcla alcance un solo equilibrio de Aa. Una consecuencia práctica de esto, es que cada componente de una mezcla puede ser preparado separadamente bajo condiciones asépticas, óptimas, específicas de formulación e infusión. - - Cuando estos componentes son subsecuentemente mezclados y alcanzan el equilibrio de Aa de la mezcla, ellos retendrán diferentes contenidos de agua y texturas influenciadas por estos contenidos de agua.

La ilustración de este método es la fórmula de pollo a la reina (Tabla 33). Tanto la salsa como cada uno de los componentes ajustaron ellos mismos su Aa por medio de una infusión previa compuesta de glicerol y sal, posteriormente se protegieron por medio de la adición de un antimicrobiano. Las pruebas de almacenamiento a 38°C incluyeron la inoculación de microorganismos representativos que fueron

**TABLA 33.- Formulación de Pollo a la Reina, (105).**

<b>Ingredientes</b>	<b>g</b>	<b>As</b>	<b>Por ciento de humedad</b>
Salsa a la Reina	53.80	0.86	20.0
Piezas de pollo	41.00	0.84	42.6
Piezas de hongos	2.60	0.82	46.8
Piezas de pimiento	1.34	0.85	43.4
Piezas de pimienta	1.26	0.82	42.0
	<u>100.00</u>		

S. aureus, E. coli, Salmonella y C. perfringens. También se observó cualquier pérdida de tiamina, riboflavina, niacina y ácido ascórbico. Todos los microorganismos de prueba decrecieron substancialmente en número en 4 meses o menos. La pérdida de tiamina, niacina y á. c., ascórbico fue de 40 a 60, 20 y 41.5 respectivamente. Esto ocurrió después de cuatro meses. Ninguna pérdida de riboflavina fue observada. Estos productos al ser evaluados sensorialmente, no fueron calificados en ningún caso igual que sus contrapartes, (105).



**C A P I T U L O   I V**  
**C O N C L U S I O N E S   Y   R E C O M E N D A C I O N E S**

#### IV.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

La mayoría de los AHI conocidos, son productos tradicionales como son jaleas, mermeladas, jarabes, etc., o nuevas adaptaciones de los mismos como son los productos vendidos en otros países por ejemplo: el "pie" de anfitrión, - - "pop tars", costra de pizza, etc. Muy pocos alimentos es tán basados sobre los nuevos desarrollos tecnológicos des critos en este trabajo ya que la mayoría que se comercializan son para la alimentación de mascotas.

En cuanto al desarrollo de los AHI para consumo humano se considera que aún se encuentran en su infancia tecnológica, ya que el principal problema que presentan se refiere a que la concentración de solutos usados para disminuir - la Aa produce sabores desagradables para el paladar humano.

El futuro de los AHI esta muy relacionado a:

- a) Encontrar nuevos solutos
- b) Encontrar la manera de aumentar el límite de los solu tos disponibles.
- c) Encontrar maneras de establecer el control de Aa a ba

ja concentración de solutos. De acuerdo a últimas investigaciones realizadas, esta área es la mas promisoria a estudiar para encontrar productos de humedad intermedia que puedan ser más aceptados por el ser humano, (9, 26, 58, 75).

En nuestro país aún no se han desarrollado productos de -  
humedad intermedia con estas nuevas tecnologías, por lo -  
que se recomienda trabajar en un medio bajo de oxígeno, -  
emplear la adecuada concentración de solutos y antimicro-  
bianos para lograr la deseada Aa y prepararlos por desor-  
ción; ésto último aunque es más caro tiende a producir me-  
jores AHI en cuanto a que la vida de anaquel y el valor -  
nutritivo de los AHI sería mayor, debido a que las reac--  
ciones degradativas descritas en este trabajo disminu- -  
rían notablemente.

**CAPITULO V**  
**BIBLIOGRAFIA**

V.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Acott, M. & Labuza, P. (1975). Inhibition of - - Aspergillus Niger in an Intermediate Moisture Food System. Journal of Food Science. 40 (1) : 137-139.
- 2.- Acott, M. & Labuza, P. (1975). Microbial Growth - - Response to Water Sorption Preparation. Journal of Food Science. 10 (6) : 603-611.
- 3.- Acott, M., Sloan, E. & Labuza, P. (1976). Evaluation of Antimicrobial Agents in a Microbial Challenge - Study for an Intermediate Moisture Dog Food. Journal of Food Science. 41 (3) : 541-546.
- 4.- Acker, L. (1962) Enzymic Reactions in Foods of Low Moisture Content. Adv. Food. Res. 11. 263-330.
- 5.- Acker, L. (1963). Enzymic Activity in Low Water - - Contents. Recent Adv. Food Sci. 3. 239-247.
- 6.- Acker, W. (1969). Water Activity and Enzyme Activity. Food Technology. 23 : 27-40.
- 7.- Alzamora, M., Chirife, J. & Ferro-Fontan, C. (1981). Effect of Surface Active Agents on Water Activity of Intermediate Moisture Food Solutions. Journal of - Food Science. 46 (5) : 1974-1975.
- 8.- Arabshahi, A. (1982). Effect and Interaction of - Environmental and Composition Variables on Stability

- of Thiamin in Intermediate Moisture Model Systems.  
Dissertation Abstracts International. 43 (6) : 1781.
- 9.- Badui, S. Química de los Alimentos, 3ra. Ed., Alambra Mexicana, México 14, D. F. 26-34.
- 10.- Baverfiend, J. C. & Pinkert, D. M. (1970). Adv. Fd. Res. 18, 238.
- 11.- Benmergui, A., Ferro-Fontan, C. & Chirife, J. (1979). The Prediction of Water Activity in Aqueous Solutions in Connection with Intermediate Moisture Foods I. - Journal of Food Technology. 14 : 625-637.
- 12.- Berlin, E; Anderson, B. A & Pallansch, M. I. (1969). Sorption of Vapor of Nitrogen by Genetic Variants of Caseina. J. Phys. Chem. 23:303.
- 13.- Bettleheim, F. A. & Erlich. (1963). Water Vapor Sorption of Mucopolysaccharides. J. Phys. Chem. 67: 1948.
- 14.- Bone, D. (1969) Water Activity: Its Chemistry & Applications. Food Prod. Dev. (8) : 81.
- 15.- Bone, D. (1973). Water Activity in Intermediate Moisture Food. Food Technology. 27 (4) : 71-76.
- 16.- Bone, D., Shanon, L. & Ross, D. (1977). The Lowering of Water Activity by Order of Mixing in Concentrated Solutions. Food Science & Technology. 9 : 613-625.
- 17.- Boylan, L., Acott, M. & Labuza, P. (1976).

- Staphylococcus aureus Challenge Study in an Intermediate Moisture Food. Journal of Food Science. 41 (4) : 918-921. - -
- 18.- Brockmann, C. (1970) Development of Intermediate Moisture Foods for Military Use. Food Technology. 24 (8) : 896-900. - -
- 19.- Bromley, L. A. (1973). A. I. CH. E. J. 19, 313. - -
- 20.- Chen, C. (1977) Water Activity in Intermediate Moisture Foods as a Function of Water Binding Solute Activity and Surface Tension. Dissertation Abstracts International. 38 (5) : 2105-2106. - -
- 21.- Chen, H; Sangster, J., Teng, T.T. & Lenzi F. (1973) Can. J. Chem. Engng. 51, 234. - -
- 22.- Chichester, D. F. & Tanner, F. W. Jr. (1968). Antimicrobial Food Additives. "Handbook of Food Additives", Ed. Furia, T. E. Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio. - -
- 23.- Christian, J. H. (1963). Water Activity & The Growth of Microorganisms Recent. Adv. Food. Sci. 3, 248. - -
- 24.- Chirife, J. (1978). Prediction of Water Activity in Intermediate Moisture Foods. Journal of Food Technology. 13 (5) : 417-424. - -
- 25.- Chirife, J. & Ferro-Fontan, C. (1980). A Study of

- the Water Activity Lowering Behavior of Polyethylene Glycols in the Intermediate Moisture Range. Journal of Food Science. 45 : 1717-1719.
- 26.- Chirife, J. & Ferro Fontan, C. (1980). Prediction of Aw of Aqueous Solutions in Connection with - - - Intermediate Moisture Foods Experimental Investigation of the Aw Lowering Behavior of Sodium Lactate and - Some Related Compounds. Journal of Food Science. 45: 802-804.
- 27.- Chirife, J., Ferro-Fontan, C. & Benmergui, E. (1980). The Prediction of Water Activity in Aqueous Solutions in Connection with Intermediate Moisture Foods. IV - Journal of Food Technology. 15 (1) : 59-70.
- 28.- Chou, E., Acott, M. & Labuza, P. (1973). Sorption - Hysteresis and Chemical Reactivity; Lipid Oxidation. 38 : 318-319.
- 29.- Chou, E. & Labuza, P. (1974). Antioxidant Effectiveness in Intermediate Moisture Content Model Systems. - - Journal of Food Science. 39 : 479-483.
- 30.- Collins, L., Chen, C., Park, R., Mundt, O., McCarty, E. & Johnston, R. (1972). Preliminary Studies on - some Properties of Intermediate Moisture Deep - Fried Fish Flesh. Journal of Food Science. 37:189-190.
- 31.- "Critical Data Tables". (1969). Corn Industries Res.



- Food, Washington, D.C., P. 184.
- 32.- Duckworth R. B. (1974) Water Relationships of Foods  
IFST (UK) Mini Symp. Dehydration. 1974 p. p. 6-9.
- 33.- Duckworth, B. (1976). The Roles of Water in Food. -  
Chemistry and Industry. 24 : 1039-1040.
- 34.- Duckworth, R.B. & Smith, G. M (1963). The Environment  
for Chemical Change in Dried or Frozen Foods. Proc.  
Nutr. Soc. 22 182-189.
- 35.- Eichner, K. A Series of Monographs. Academic Press,  
Glasgow, 1974. 417-439.
- 36.- Erickson, E. (1982). Recent Developments in - -  
Intermediate Moisture Foods. Journal of Food - -  
Protection. 45 (5) : 484-491.
- 37.- Ferro-Fontan, C., Benmergui, A. & Chirife, J. (1980)  
The Prediction of Water Activity of Aqueous - -  
in Connection with Intermediate Moisture Foods III.  
Journal of Food Technology. 15 (1) : 47-58.
- 38.- Ferro-Fontan, C. Chirife, J. & Benmergui, A. (1979).  
The Prediction of Water Activity in Aqueous Solutions  
in Connection with Intermediate Moisture Foods II.  
Journal of Food Technology. 14 : 639-646.
- 39.- Flink, M. (1977). Intermediate Moisture Food Products  
in the American Marketplace. Journal of Food  
Processing & Preservation. 1 (4) : 324-339.

- 40.- Frazier, W. C. (1967). "Food Microbiology". 2nd. Ed. Mc. Graw Hill Book Co., N. Y.
- 41.- Furia, T.E., Ed. (1968). "Handbook of Food Additives", Vol. 1. Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio.
- 42.- Gee, M., Parkas, D., Ranman, A. (1977). Some - - Concepts for the Development of Intermediate Moisture Foods. Food Technology. 31 (4) : 58-64.
- 43.- Grover D. W. (1947). J. Soc. Chem. Ind. 66, 201.
- 44.- Hass, J., Bennet, D., Herman, B. & Collete, D. (1975). Microbial Stability of Intermediate Moisture Foods. Food Product Development. ( 3) : 86-94.
- 45.- Halton, P. & E. A. Fisher (1937) Cereal Chem. 141,267.
- 46.- Heidelbaugh D. & Karel, M. (1970) Effect of Water - Binding Agents on the Catalysed Oxidation of Methyl Linoleate. Journal of the American Oil Chemist's - Society. 47 (12) : 539-544.
- 47.- Heidelbaugh N. D. & Karel, M. (1975). Inf. Technology. In Freeze Drying & Advanced. Food Technology. (S.A. Goldblith, L. Rey & W. N. Rothmags Eds) pp. 618-641 Academic Press, London.
- 48.- Hill, F. (1966) J. Pd. Sci. 31, 161.
- 49.- International Critical Tables (1928). Vol. 3 p. 292 Mc Graw. Hill New York.
- 50.- Kaplow, M. (1970). Comercial Development of

- Intermediate Moisture Foods. Food Technology. 24 -  
(8) : 829-893.
- 51.- Karel, M. (1973). Recent Research & Development in  
the Field of Low Moisture & Intermediate Moisture.  
C.R.C. Critical Reviews in Food Technology 3, 329.
- 52.- Karel, M. (1976). Technology & Application of New  
IMF in IMF. (R. Davies, G.G. Birch & K. J. Parker  
eds). pp. 4-3. Applied Science Publishers London.
- 53.- Karel & Nickerson (1964). Effects of Relative -  
Humidity Air of Vacuum on Browning of Dehydrated -  
Orange Juice. Food Technology. 18 : 104.
- 54.- Karmas, E. & Chen, C. (1975). Relationship Between  
Water Activity and Water Binding in High and - -  
Intermediate Moisture Foods. Journal of Food Science,  
40 (40) : 800-801.
- 55.- Kiermer, F. Corduro, E. (1955). Der Ein Fluss Dess  
Wasseramen. Lebens mitteln III Mitt: Uber - -  
Enzymreaktionen in Mehl Teig und Brot 2 Lebensmittel  
Unters V. Forsch 102. 7-12.
- 56.- Klicka, M.V. (1969) Proceedings, Symposium on Feeding  
the Military Man, p. 663. V. S. Army Natick Labs.
- 57.- Konigsbacher, S. (1974). Technology for shelf stable  
Foods. Food Product Development. 8 (8) : 28-30.
- 58.- Kusik C. & Meissner, H. (1973) Vapor Pressures of -

- 59.- Labuza, P. (1968). Sorption Phenomena in Foods. -  
Food Technology. 22 (6) : 263-272.
- 60.- Labuza, P. (1971). Analysis of Storage Stability -  
of IMF. Contract NAS 9-12560 NASA Houston, Texas.
- 61.- Labuza, P. (1971). Contract NAS 9-10658 National -  
Aeronautic Space Administration. Food & Nutrition  
Office, Houston, Texas.
- 62.- Labuza, P. (1973) Contract NAS 9-12560 Phase I  
Report NASA Houston, Texas.
- 63.- Labuza, P. (1974) Contract NAS 9-12560 Phase II  
Report NASA Houston, Texas.
- 64.- Labuza, P. (1977). Oxidative Changes in Food at Low  
and Intermediate Moisture Levels. Food Science and  
Technology 4 : 455-637.
- 65.- Labuza, P. (1980). The Effect of Water Activity on  
Reaction Kinetics of Food Deterioration. Food  
Technology. 34 (4) : 36-59.
- 66.- Labuza, P. (1981). Prediction of Moisture - -  
Requirements for Foods. Cereal Foods World. 26 (7) :  
335-343.
- 67.- Labuza, P. (1982). Moisture Gain and Loss in Packed  
Foods. Food Technology. 36 (4) : 92-97.
- 68.- Labuza, P., Cassil, S. & Sinskey, J. (1972) Stability  
of Intermediate Moisture Foods 2. Journal of Food -

- Science. 37: 160-162.
- 69.- Labuza, P. & Chou, E. (1974). Decrease of Linoleate Rate Due to Water at Intermediate Water Activity. Journal of Food Science. 39: 112-113.
- 70.- Labuza, P., Heidelbaugh, D., Silver M. & Karel, M. (1971). Oxidation at Intermediate Moisture Contents. Journal of the American Oil Chemist's Society. 47 (2): 86-90.
- 71.- Labuza, P., McNally, L., Gallagher, D., Hawkes, L. & Hurtado, F. (1972). Stability of Intermediate - Moisture Foods I. Journal of Food Science. 37: 154-159.
- 72.- Labuza, P., Tannenbaum, R., Karel, M. (1970). Water Content and Stability of Low-Moisture. Food - - Technology. 24 (5): 543-550.
- 73.- Labuza, P., Tysuki, H. & Karel M. (1969). Kinetics of Oxidation of Methylinoleate. Jaocs 46:409.
- 74.- Lachance, P. A. & Klicka, M. V. (1969). Proceedings, Symposium on Feeding. The Military Man p. 91 vs. - Army Natick Labs, Mass.
- 75.- Lang, W. (1981). Physical Chemical and Microbiological Characterization of Polymer and Solute Bound Water. Dissertation Abstracts International. 42 (2): 551-552.
- 76.- Lang, W. & Steimberg, P. (1980). Calculation of -

- Moisture Content of a Formulated Food System to any Given Water Activity, *Journal of Food Science*. 45 - (5): 1228-1230.
- 77.- Lea, C. & Hannan (1949). *Biochem. Biophys. Acta* 3, 313.
- 78.- Lea, C. & Hannan (1950). *Biochem. Biophys. Acta* 4, 518.
- 79.- Lea, C. & Hannan (1958). "Fundamental Aspects of Dehydration & Storage of Dehydrated Foods", Society of Chemistry & Industry. London p. 178.
- 80.- Lee, H. & Labuza, P. (1975). Destruction of Ascorbic Acid as a Function of Water Activity. *Journal of Food Science*. 40 (2): 370-373.
- 81.- Leung, H., Morris, A. Sloan, E. & Labuza, P. (1976). Development of a Intermediate Moisture Processed Cheese Food Technology. 30 (7): 42-44.
- 82.- Levine, N. *Fisicoquímica*. 4ª Ed., Mc-Grawhill, México 14, D. F. 3-7.
- 83.- Loncin, M. (1975) Basic Principles of Moisture Equilibria in "Freeze Drying & Advanced Food Technology". Ed. Goldblith, S. A.
- 84.- Markova, J., Honischova E., Hampl, J. (1972). Sb. *Vys. Sk. Chem. Technol. Praxe, Potraviny*.
- 85.- Markus, Z. & Silverman, G. (1968). Entertoxin B.

- Production by Non-Growing Cells of S. aureus. J. -  
Bacteriol. 96:1446.
- 86.- Markus, Z. & Silverman, G. (1969). Entertoxin B. -  
Synthesis by Replicating and Non-Replicating Cells  
of S. aureus. J. Bacteriol. 97: 506.
- 87.- Minor, T. & Marth, E. (1972) Staphylococcus Aureus  
and Staphylococcal Food Intoxications. A Review. 4.  
Staphylococci in Meat, Bakery Products and other -  
Foods. J. M. / K. Technol. 35: 228.
- 88.- Meissner, H. & Kusik. C. (1973). Ind. Engng. Chem.  
Process Des. Dev. 12,205.
- 89.- Mohr, J. (1980). Oxygen Mass Transfer Effects on -  
the Degradation of Vitamin C in Foods. Journal of -  
Food Science. 45: 1432-1433.
- 90.- Mollet, D., Kohner, B. & Surles, T. (1974). - -  
Determination of Water Activity in Intermediate -  
Moisture Pet Food by Solvent Extraction. Journal of  
Food Science. 39 (4): 847-848.
- 91.- Mossel, D. A.A. & Ingram M. (1955). The Physiology  
of the Microbial Spoilage of Food. J. Appl. Bact. -  
18, 232.
- 92.- Naessens, W., Bressekeers, G. & Tobback, P. (1981),  
A Method for the Determination of Diffusion - - -  
Coefficients of Food Components in Low and - - -

- Intermediate Moisture System. Journal of Food Science. 46 (5): 1446-1449. -
- 93.- Nemathy, G. & Sheraga, H. (1962). The Structures of Water & Hydrophobic Bonding in Proteins. 2. Model for The Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Hydrocarbons. J. Chem. Phys. 36: 3401. -
- 94.- Norrish, R. S. (1966). J. Fd. Technol. 1, 25. -
- 95.- Obanu, A. & Ledward, A. (1975). On the Nature and Reactivity of Haematin Complexes Present in Intermediate Moisture Beef. Journal of Food Technology. 10 (6): 675-680. - -
- 96.- Obanu, A., Ledward, A. & Lawrie, A. (1975). The Protein of Intermediate Moisture Meat Stored at Tropical Temperature I. Journal of Food Technology. 10 (6): 657-666. -
- 97.- Obanu, A., Ledward, A. & Lawrie, A. (1975). The Protein of Intermediate Moisture Meat Stored at Tropical Temperature II Journal of Food Technology. 10 (5): 667-674. -
- 98.- Oswin, R. (1976) Food Packing in Relation to Moisture Exchange. Chemistry and Industry. 24: 1040-1044. -
- 99.- Patach, R. & Hoehne, C. (1967). Investigation of the Influence of Solvents on Bacteria Growth and their Application in the Determination of Bacteria -



Resistance to Chemotherapeutics Hardly Soluble in Water. Arch. Hyg. 151.91

- 100.- Pelaez, J. & Karel, M. (1980) Development and - -  
Stability of Intermediate Moisture Tortillas. - -  
Journal of Food Processing & Preservation. 4: 51-65.
- 101.- Pitzer, K. (1973) J. of Phys. Chem. 77, 268.
- 102.- Pitzer, K. & Kim, J. (1974). Thermodynamic of - -  
Electrolytes IV. Journal of the American Chemical  
Society. 96 (18): 5701-5707.
- 103.- Pitzer, K. & Mayorga, G. (1973) J. of Phys. Chem.  
77, 2303.
- 104.- Plitman, M., Park, Y., Gómez R. & Sinskey, J. - -  
(1973) Viability of Staphylococcus aureus in - -  
Intermediate Moisture Meats. Journal of Food -  
Science. 38: 1004-1008.
- 105.- Potter, N. (1970). Intermediate Moisture Foods; -  
Principles & Technology. Food Product Development.  
4 (7): 38-48.
- 106.- Quast, G. & Teixeira, N. (1976). Moisture Problems  
of Food in Tropical Climates. Food Technology. 30  
(5) 98-105.
- 107.- Ragnarsson, J. (1976). Accelerated Temperature -  
Shelf Life Testing of Antioxidants in Dehydrated -  
and Intermediate Moisture Systems. Dissertation -

- Abstracts International. 37 (2): 6044-6045.
- 108.- Rao, N. (1941). Hysteresis in Sorption. V. I., -  
Phys. Chem. 45, 522.
- 109.- Rao, N. & Rao N. M., (1972) J. Food Sci. Tech. 9 -  
(2), 66.
- 110.- Reilly, P. J., Wood., R. H. & Robinson, R. A., -  
(1971). J. Phys., Chem. 75, 1305.
- 111.- Reynolds, T., (1963). Adv. Food. Res. 12,1.
- 112.- Reynolds, T. (1965). Adv. Food Res. 14, 168.
- 113.- Rhodes, E. (1975). Overview of the United States -  
Food Industry. Cereal Foods World. 20 (1): 5-7.
- 114.- Rhodes, E. (1975). Nutritional Overview of the Pet  
Food Industry. Cereal Foods World. 20 (1): 8-11.
- 115.- Robinson R. A. & Bower. V. E. (1965). J. Res. Natn.  
Bur. Stand. 69A, 365.
- 116.- Robinson, R. A. & Stokes, R. H. (1965) "Electrolyte  
Solutions". 2nd. ed. Revised Butterworths London.
- 117.- Rockland, W. (1969). F. Tech. 17, 34.
- 118.- Rockland, B. & Nishi, K. (1980). Influence of -  
Water Activity on Food Product and Stability. Food  
Technology. 34 (4): 42-51.
- 119.- Ross, D. (1975). Estimation of Water Activity in -  
Intermediate Moisture Foods. Food Technology. 29 -  
(3): 26-34.

- 120.- Ross, D. (1978). Differential Scanning Calorimetry, of Nonfreezable Water in Solute-Macromolecule-Water Systems. Journal of Food Science. 43 (6):1812-1815.
- 121.- Salwin, H. (1959). Defining Minium Moisture - Contents for Dehydrated Foods. Food Technology 13: 594.
- 122.- Sangster, J. & Jenz, F. (1976). Can. J. Chem. - Engng. 52, 392.
- 123.- Saver, F. (1972). Control of Mold by Chemical - - Preservatives Fungui and Food. J. Food Sci. 38:474.
- 124.- Scatchard, G (1968). J., of the Am. Chem. Soc. 90, 3124.
- 125.- Schnickels, A., Warmbier, C., & Labuza, P. (1975) Effect of Protein Substitution on Nonenzymatic - Browning in an Intermediate Moisture Food System. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 24 (5): 901-903.
- 126.- Scott, W. (1957). Water Relations of Food Spoilage Microorganisms Adv. Food Res. 7, 83.
- 127.- Scott, W. (1962). Available Water & Microbial - - Growth. Proc. Low. Temp., Microbial Symposium, 89. Campbell Soup Co., Camden N. J.
- 128.- Seow, C. (1975). Reactant Mobility in Relation to Chemical Reactivity in Low and Intermediate -

- Moisture System. Journal of the Science Food and -  
Agriculture. 26 (4): 535-536.
- 129.- Singh, R. (1983). Kinetics & Computer Simulation -  
of Storage Stability in Intermediate Moisture -  
Foods. Dissertation Abstracts International. 43 -  
(12): 4064.
- 130.- Sinskey, A. J. (1976). New Developments in IMF. -  
Humectant in IMF. (R. Davies, G. G., Birch & K. 5  
Parker eds.) pp. 260-280. Applied Science - - -  
Publishers London.
- 131.- Sloan, E. (1976). Properties and Effects of - -  
Humectants in Intermediate Moisture Foods. - - -  
Dissertation Abstracts International. 37 (10): 4963.
- 132.- Sloan, E. & Labusa, P. (1975). Humectant Water -  
Sorptions Isotherms. Food Product Development. 9 -  
(10): 69.
- 133.- Sloan, E. & Labusa, P. (1976). Prediction of Water  
Activity Lowering Ability at High Aw. Journal of -  
Food Science. 41 (3): 532-535.
- 134.- Sloan, E., Waletsko, T. & Labusa, P. (1978). Effect  
of Order of Mixing on Aw Lowering Ability of Food  
Humectant. Journal of Food Science. 41 (3): 535- -  
540.
- 135.- Soekarto, S. (1978). Water Relation in Food - -

- Constituent and their Application to the - -  
Development of a High Protein. Intermediate - -  
Moisture Soybean Food. Dissertation Abstracts - -  
International. 39 (1): 150.
- 136.- Sperber, H. (1983). Influence of Water Activity on  
Foodborne Bacteria a Review. Journal of Food - -  
Protection. 46 (2): 142-150.
- 137.- Stitt, F. (1958). Moisture Equilibrium & the - -  
Determination of Water Content of Dehydrated Foods.  
In "Fundamental Aspects of the Dehydration of - -  
Food Stuffs". Soc. Chem., Industry London.
- 138.- Stokes, R. & Robinson, R. (1966). J. Phys. Chem. - -  
70, 2126.
- 139.- Tatini, S. (1973). Influence of Food Environments  
on Growth of S. aureus and Production of Various - -  
Enterotoxins. J. Milk Food Technol. 36: 559.
- 140.- Tatini, S., Sezsek, J., Olson, J. & Casman, E. - -  
(1971). Factors Influencing the Production of - -  
Staphylococcal Enterotoxin A in Milk J. Dairy Sci.  
56: 429.
- 141.- Taylor, A. (1961) Determination of Moisture - -  
Equilibrium in Dehydrated Foods. Food Technology.  
15, 536.
- 142.- Teng, T. & Lensi, F. (1974) Can. J. Chem. Engng. - -

- 52, 387.
- 143.- Toledo, R. (1973). Determination of Water Activity in Foods. In Proc. Meat Ind., Res. Conf. "AMIF".
- 144.- Troller, J. Water Activity and Food, 1st. Ed. - Academic Press, Glasgow (1977): 3-130.
- 145.- Vojnovkch C. & Pfeifer V. (1970). Stability of - Ascorbic Acid in Blends with Wheat Flour CSM & - Infant Cereals. Cereal Sci. Today . 19: 317.
- 146.- Waletzko, P. & Labuza, P. (1976). Accelerated Shelf Life Testing of an Intermediate Moisture Food in - Air and in and Oxygen Free Atmosphere. Journal of Food Science. 42 (6): 1338-1344.
- 147.- Warbier, H. (1975). Non-Enzymatic Browning - - Kinetics of and Intermediate Moisture System. - Dissertation Abstracts International. 35 (7): 3195.
- 148.- Warbier, H., Schnickels, A. & Labuza, P. (1976). Effect of Glycerol on Non-Enzymatic Browning in a Solid Intermediate Moisture Model Food System. - Journal of Food Science. 41 (3): 528-531.
- 149.- Warbier, H. Schnickels, A. & Labuza, P. (1976). - Non-Enzymatic Browning Kinetics in an Intermediate Moisture Model System. Effect of glucose to lysine Ratio. Journal of Food Science. 41 (5): 981-983.
- 150.- Williams, J. (1976). Chemical & Non-Enzymatic - -

Changes in IMF. In IMF. (R. Davies, G. G. Birch & K. J. Parker Eds.) pp. 100-119. Applied Science Publishers, London.

- 151.- Wolf, M., Walker, E. & Kapasalis, G. (1972). Water Vapor Sorption Hysteresis in Dehydrated Foods. - Journal of Agricultural and Food Chemistry. 20 (5): 1073-1077.
- 152.- Zdanovskii, A. (1936) Trudy Solyanoi Laboratorii - Akad, Navk. USSR. No. 6.