

El agua es el ingrediente principal en muchos alimentos. Tiene un efecto significativo en la estabilidad microbiológica, química y estructural. Para conseguir una calidad constante y estable en todos los lotes y productos, los fabricantes necesitan un método preciso y correcto para medir las relaciones del agua. En la mayoría de los casos, la actividad de agua ( $a_w$ ) es la mejor medida a utilizar.

### Qué es la actividad de agua, $a_w$

Vamos a llevar a cabo un pequeño experimento para comprender mejor qué es la actividad de agua,  $a_w$ . Necesitamos un vaso de agua y una esponja seca. Ahora hay que sumergir la esquina de la esponja en el vaso de agua. El agua, por supuesto, se va a mover desde el vaso hacia la esponja.

**¿Cuál es la diferencia entre el agua en el vaso y el agua en la esponja?** la respuesta es que el agua en el vaso está libre, mientras que en la esponja está, en cierta medida, unida. Tiene un estado de energía inferior que en el vaso. Y además, sabemos que para poder recuperar el agua de la esponja que hay que hacer fuerza (exprimir la esponja). Esta reducción en el estado de energía del agua, reduce su presión de vapor, aumenta su punto de ebullición y también reduce su punto de congelación. En otras palabras, el agua de la esponja es diferente del agua en el vaso en términos cuantificables

**Vamos a ahondar en la reducción en la presión de vapor.** Podemos calcular el cambio energético asociado un cambio en la presión con la ayuda de la primera ley de la termodinámica. El símbolo  $U$  representará la energía en un sistema y para calcular el cambio que se produce en  $U$  al cambiar el volumen, a presión constante (asumimos que ni entra ni sale calor) podemos escribir

$$dU = -pdV$$

dónde  $dU$  representa un pequeño cambio en energía, y  $dV$  un pequeño cambio en el volumen.

La relación entre presión y volumen, conocida como la Ley de los Gases Ideales, es

$$pV = nRT$$

dónde  $n$  es el número de moles de gas,  $R$  es una constante (la constante de los gases - 8,31 J / mol K-) y  $T$  es la temperatura.

Si derivamos la ley de los gases para obtener  $dV$

$$dV = -nRT(dp/p^2)$$

Combinando este valor con la primera ley obtenemos

$$dU = nRt (dp/p)$$

Ahora, la energía necesaria para pasar desde la presión de vapor del agua pura en el vaso, lo que llamamos presión de vapor de saturación o  $p_0$ , al vapor de presión del agua en la esponja ( $p$ ) es

$$U = nRT \int_{p_0}^p dp/p = nRT \ln(p/p_0)$$

**La relación  $p/p_0$  se llama el agua actividad,  $a_w$** , cuando hablamos sobre el agua en la esponja, o el agua en los alimentos o cualquier otro sólido o líquido. La llamamos humedad relativa cuando la aplicamos al agua en el aire, y a veces se multiplican por 100 para expresarlo como porcentaje.

La relación  $U/n$  es la energía por mol de agua y el agua se llama potencial, con el símbolo  $\Psi$ . El potencial se expresa en Julios/mol. Con esta sustitución final llegamos a la ecuación que relaciona la energía del agua en la esponja y su actividad de agua

$$\Psi = RT \ln a_w$$

Esta ecuación nos dice que podemos expresar el estado de energía del agua en un producto como potencial o como actividad de agua. En algunas áreas científicas se usa el potencial y otras la actividad de agua (algunos también emplean la depresión en el punto de congelación o la osmolalidad, todos son conceptos equivalentes).

Cada uno tiene ventajas y desventajas, pero lo importante es entender que ambas son medidas del estado de energía del agua y tienen una fuerte base teórica. Nos centramos en la agua actividad porque es la medida más utilizada en tecnología de alimentos, farmacia, cosmética y veterinaria

**¿Qué determina la actividad del agua?** Vamos a considerar los factores que influyen actividad de agua. Podemos reducir la energía del agua adsorbiendo el agua de la esponja. El agua adsorbida en cualquier superficie disminuye su estado energético. El agua está unida por puentes de hidrógeno, fuerzas capilares, de van der Waals y dipolos, por lo que tiene menos energía que el agua libre. A estos efectos los llamamos, efectos de la matriz.

La energía del agua también puede disminuir de otra forma. Podemos diluir el agua con solutos. Puesto que es necesario un trabajo para restaurar el agua a su estado puro, libre, también se reduce la actividad de agua y potencial. A estos efectos los llamamos efectos osmóticos. Para conseguir un cambio total en la energía, sumamos la reducción de la energía con los efectos mátrico y osmótico.

## La medida de la actividad de agua, $a_w$

**¿Cómo medimos la actividad de agua,  $a_w$ ?** esta ecuación

$$dV = -nRT(dp/p^2)$$

también nos proporciona una manera muy útil de medir el potencial hídrico o la actividad del agua,  $a_w$ . Si cerramos una muestra en un recipiente sellado, la humedad relativa en el espacio de cabeza se equilibrará con la actividad de agua de la muestra.

En equilibrio los dos valores serán iguales, y podemos medir la humedad relativa del espacio de cabeza para saber la actividad de agua de la muestra.

Los primeros medidores se basaban en este método. Los primeros higrómetros empleaban el cambio en la longitud de un cabello, o la expansión/contracción de membranas preparadas para medir humedad. Estos dispositivos se sellaban en cámaras con muestras de alimentos para conocer su humedad, y por tanto su actividad de agua. Y ya más recientemente los higrómetros eléctricos, ya sean de capacitancia o de resistencia eléctrica, se sellan en el espacio de cabeza de la muestra.

**Sin embargo, el mejor método de medida de la actividad de agua es el que nos proporciona la relación  $p / p_0$ .** La presión de vapor de saturación  $p_0$  solo depende de la temperatura de la muestra, como se muestra en el gráfico. Si sabemos la temperatura de la muestra sabemos su  $p_0$ . La presión de vapor del agua en una muestra se conocer midiendo la presión de vapor del agua en el espacio de cabeza de la muestra.

La forma más precisa de medir esta presión de vapor, y que se remonta a los principios anteriores, es medir el *Punto de Rocío* del aire. Los medidores de *Punto de Rocío AquaLab* miden la presión de vapor utilizando la temperatura del *Punto de Rocío*, proporcionando una medida directa y fundamental de la actividad de agua. Si quieres potencial hídrico, es fácil de convertir estas dos medidas.



## Desarrollo de microorganismos

En 1953, William James Scott demostró que el crecimiento microbiano en los alimentos no se rige por contenido de agua, como la mayoría de la gente pensaba, sino por actividad de agua. Cuatro años más tarde, se estableció la concepto de actividad de agua mínima para el crecimiento de microorganismos. Ahora, los fabricantes de alimentos emplean la actividad de agua de forma rutinaria para determinar si un producto es susceptible a la proliferación microbiana.

El trabajo de Scott es relevante para todos los productos desde las nueces a los granos de trigo, al queso fundido y a los productos farmacéuticos. Los límites de crecimiento de microorganismos establecidos por Scott y sus colaboradores se aplican tanto a los alimentos como a los productos farmacéuticos, cosméticos y veterinarios.

**¿Por qué la actividad de agua predice crecimiento microbiano?** Al igual que todos los organismos, los microorganismos dependen del agua para su crecimiento. Ellos absorben agua a través de su membrana celular. Este mecanismo de movimiento depende del gradiente de  $a_w$ , el agua pasa de un medio extracelular con un valor de  $a_w$  elevado a un medio intracelular con un valor inferior. Cuando la  $a_w$  fuera de la célula se vuelve lo suficientemente baja, produce un estrés osmótico: la célula no puede

absorber agua y se convierte en una célula inactiva. Los microorganismos no se eliminan, no pueden crecer lo suficiente para causar la infección. Los diferentes microorganismos reaccionan frente al estrés osmótico de diferentes maneras. Y por esto los límites de crecimiento para cada microorganismo son diferentes. Algunos tipos de mohos y levaduras se han adaptado para soportar niveles de  $a_w$  muy bajos.

**El control de Actividad de Agua.** Al medir la actividad de agua de cualquier material, sabremos que bacterias, mohos u hongos pueden desarrollarse. Si reducimos la  $a_w$ , se puede parar el crecimiento de ciertos microorganismos. Y a  $a_w$  bajas se puede frenar el crecimiento de casi la mayoría de ellos.

La actividad de agua no es una eliminación, es una etapa de control, y una parte integral de muchos planes de HACCP. La tabla 1 muestra los límites de actividad de agua de algunos microorganismos. Y estos límites se han incorporado en muchas regulaciones como en estos ejemplos de la FDA (Cuadros A y B)

**Cuadro A. Interacciones de los valores de pH y actividad de agua para controlar las esporas en alimentos tratados por calor para destruir células vegetativas y envasados a continuación**

$a_w$ Values	pH Values		
	4.6 or less	> 4.6 - 5.6	> 5.6
0.92 or less	Non-PHF*/Non-TCS**	Non-PHF/Non-TCS	Non-PHF/Non-TCS
> 0.92 - 0.95	Non-PHF/Non-TCS	Non-PHF/Non-TCS	PA***
> 0.95	Non-PHF/Non-TCS	PA	PA

\*PHF: Alimentos potencialmente peligrosos

\*\* TCS: Control Tiempo/temperatura para seguridad alimentaria

\*\*\*PA: Más evaluación del producto

**Cuadro B. Interacciones de los valores de pH y actividad de agua para controlar células vegetativas y esporas en alimentos no tratados por calor o tratados por calor pero sin envasar**

$a_w$ Values	pH Values			
	> 4.2	> 4.2 - 4.6	> 4.6 - 5.0	> 5.0
> 0.88	Non-PHF*/Non-TCS**	Non-PHF/Non-TCS	Non-PHF/Non-TCS	Non-PHF/Non-TCS
> 0.88 - 0.90	Non-PHF/Non-TCS	Non-PHF/Non-TCS	Non-PHF/Non-TCS	PA***
> 0.90 - 0.92	Non-PHF/Non-TCS	Non-PHF/Non-TCS	PA	PA
> 0.92	Non-PHF/Non-TCS	PA	PA	PA

### 2009 Definición del Código alimentario de alimento potencialmente peligroso (PHF)

La actividad de agua es la única medida relacionada con la humedad aceptada como punto Crítico de Control. Es particularmente importante en alimentos de humedad intermedia y autoestables. En combinación con el pH, la actividad de agua determina cuál de estos alimentos de humedad intermedia se consideran potencialmente peligrosos por la FDA



## Cuadro nº1. Valores de actividad de agua para el desarrollo de algunos microorganismos y alimentos en los que se desarrollan.

$a_w$	Ejemplos de microorganismos que no proliferan en valores de $a_w$ iguales o inferiores	Alimentos dentro del intervalo de $a_w$
0,950	Bacterias de los géneros: <i>Escherichia</i> , <i>Bacillus</i> , <i>Klebsiella</i> , <i>Shigella</i> , <i>Proteus</i> , <i>Pseudomonas</i> ; y <i>Clostridium perfringens</i> Algunas levaduras	Alimentos perecederos: fruta, carne, hortalizas, verduras y pescado frescos; y leche Embutido cocido Alimentos con más de 0,116g (p/p) de azúcar ó 7% NaCl
0,910	Bacterias, géneros: <i>Lactobacillus</i> , <i>Salmonella</i> , <i>Serratia</i> , <i>Pediococcus</i> ; y <i>Vibrio parahaemolyticus</i> y <i>C. botulinum</i> . Algunos mohos Levaduras de los géneros: <i>Rhodotorula</i> <i>Pichia</i>	Algunos quesos: Cheddar, Suizo, Muenster, Provolone Carne curada y jamón Algunos concentrados de zumo de fruta Alimentos con más de 55% (p/p) de azúcar ó 12% NaCl
0,870	Bacterias del género <i>Micrococcus</i> Numerosas levaduras de los géneros: <i>Candida</i> , <i>Torulopsis</i> , <i>Hansenula</i> .	Embutidos crudos fermentados Quesos secos y margarinas Bizcochos; y Alimentos con más de 65% de azúcar (saturado) ó 15% NaCl
0,800	<i>Staphylococcus aureus</i> Numerosos mohos, algunos productores de micotoxinas Numerosas levaduras de los géneros: <i>Saccharomyces</i> y <i>Debaryomyces</i>	Concentrados de zumos de frutas Leche condensada edulcorada, jarabe de chocolate, jarabes de arce y de frutas Harina, Arroz y Legumbres con 15-17% humedad Pasteles de frutas, o con alto contenido en azúcar; pastas de azúcar Compotas, mermeladas y jaleas
0,750	Numerosas bacterias halófilas. Mohos, algunos productores de micotoxinas	Mazapanes y Frutas escarchadas, algunos pasteles de gelatina
0,650	Especies de mohos xerófilos: <i>Aspergillus chevalieri</i> , <i>A. candidus</i> , <i>Wallemia sebi</i> . Levaduras, <i>Saccharomyces bisporus</i>	Gelatinas, melazas y azúcar de caña Algunos frutos secos Turrón, caña de azúcar crudo
0,600	Levaduras osmófilas, <i>Saccharomvces rouxii</i> . Algunas especies de mohos; <i>Aspergillus echinulatus</i> , <i>Monascus bisporus</i> .	Frutos secos con un 15-20% humedad Algunos toffees y caramelos Miel
0,500		Tallarines, espaguetis etc con 12% humedad Especias con 10% humedad
0,400	No se produce proliferación microbiana	Huevo en polvo con 5% de humedad
0,300		Galletas dulces; y Galletas saladas y Aperitivos Corteza de pan con 3-5% humedad
0,030		Leche en polvo con un 2-3% humedad Vegetales secos con 5% humedad y Sopas deshidratadas Palomitas de Maíz con 5% humedad Algunas galletas dulces y saladas

Beuchat (1981). Water Activity of Some Foods and Susceptibility to Spoilage by Microorganisms



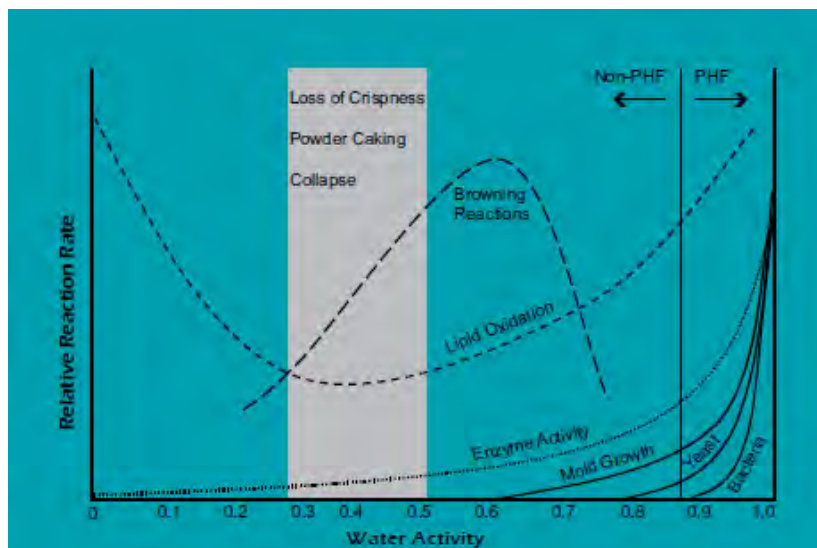
## Estabilidad Química

Las reacciones químicas afectan al sabor, apariencia y valor nutricional de los productos alimentarios, farmacéuticos, cosméticos y veterinarios. Y en el caso de los productos farmacéuticos, también reducen la eficacia de los ingredientes activos.

**El agua puede afectar a las reacciones químicas** de varias maneras. Puede actuar como un reactivo, o como un disolvente, y que puede afectar a la tasa de difusión limitando las reacciones, al modificar la movilidad molecular de los reactivos. Las reacciones químicas pueden ser complejas y sus mecanismos no siempre se entienden completamente. Sin embargo, la estabilidad química de un alimento a menudo se correlaciona mejor con la actividad de agua que con el contenido de humedad. En muchos casos, para maximizar la vida útil, se emplean modelos matemáticos validados, para definir las características del envasado y así conseguir las especificaciones de comercialización.



Los modelos predicen las tasas de reacciones de degradación que se producen en un alimento o producto farmacéutico para un valor de actividad de agua determinado. Estos cálculos pueden ayudar a establecer los valores de actividad de agua que maximizarán la vida útil, determinar las necesidades de embalaje y establecer las especificaciones de comercialización que minimizan los efectos degradativos.



**Figura 1. Relaciones entre la actividad de agua ( $a_w$ ) y la estabilidad física, química y microbiológica**



## Estabilidad Física

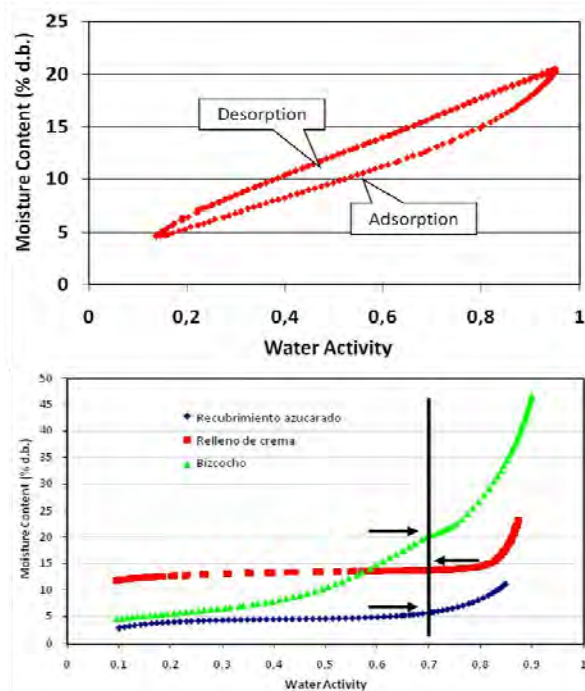
El agua desempeña un papel crítico en la estabilidad de los alimentos cercanos a la transición vítrea. En estos alimentos, los cambios en el agua pueden afectar tanto a su estructura como a su textura. El resultado de la degradación estructural se ve en fenómenos como: cristalización, aglomeración, deliquesencia, y colapso. La degradación textural tiene como resultado la pérdida de la capacidad de crujir, endurecimiento y rigidez.

Es difícil separar los efectos de la actividad de agua, del contenido de humedad y de la temperatura en la estabilidad física de los alimentos. La estabilidad física se entiende mejor a con la ayuda de una *Isoterma de Sorción*, un gráfico que muestra la relación entre el contenido de humedad y la actividad de agua a temperatura constante. Cada producto tiene una Isoterma diferente. La Isoterma se puede utilizar en modelos para encontrar el valor crítico de actividad de agua asociado con la transición vítrea.

**Movimiento de Humedad entre Componentes.** Los productos multi-componente como los pasteles rellenos de crema, helados en galletas de barquillo, o las barras de cereales presentan un desafío especial. El agua se mueve entre los componentes hasta sus actividades de agua se igualan

A veces esto puede provocar cambios estructurales, reacciones químicas, o susceptibilidad microbológica. La medida de la actividad de agua es la única herramienta puede predecir cómo se va a mover la humedad. Un modelo de mezcla de ingredientes puede decirnos el valor de actividad de agua en el que los componentes estarán en equilibrio y podemos fijarlo como un objetivo para cada ingrediente.

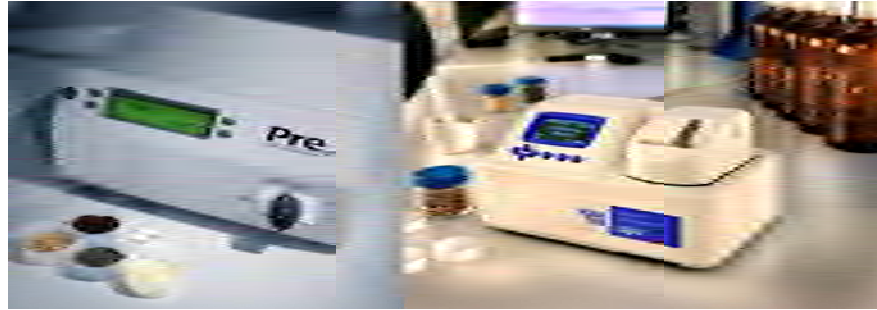
**Objetivo fijar el valor de actividad de agua,  $a_w$ .** Especialmente en los alimentos de humedad intermedia ( $0,65 - 0,90a_w$ ) fijar un valor de actividad de agua es un paso crítico para llevar a cabo una formulación segura y de calidad. El valor de actividad de agua se puede fijar para evitar: una contaminación por proliferación de microorganismos, reacciones químicas, degradación física y estructural, migración de humedad. Una vez que se ha establecido el valor de actividad de agua, hay otros modelos que nos pueden ayudar a determinar la vida útil en base a las condiciones de almacenamiento y envasado.





# AQUA LAB

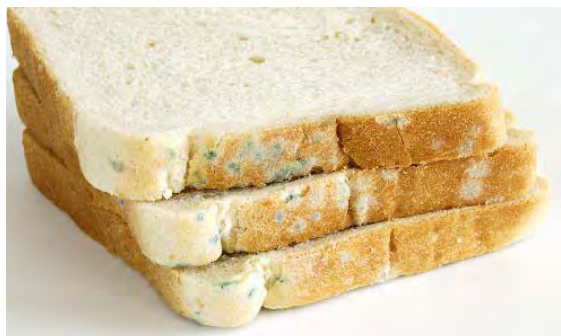
BY DECAGON



## Vida Útil

**Determinar la Vida Útil.** Los ensayos de vida útil requieren conocer qué evento termina con la vida útil de un producto en particular y encontrar una manera de cuantificarlo y poder realizar un seguimiento.

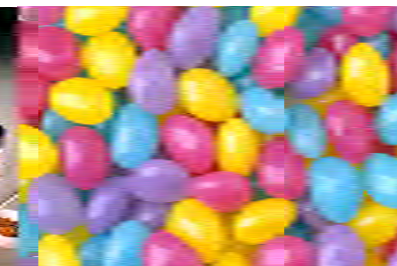
Por ejemplo, las reacciones se pueden seguir cuantificando los cambios en la concentración de uno de los reactivos o uno de los productos de la reacción.



Los modelos científicos pueden predecir la vida útil de un producto a un valor de actividad de agua y temperatura específicos.

También pueden predecir la actividad del agua de un producto en base a sus ingredientes, determinar la cantidad de humectante a añadir para conseguir un valor de actividad de agua específico y calcular requisitos de envasado. El cuadro se muestran algunos de los modelos predictivos que emplean medidas de actividad de agua y los detalles los datos necesarios para cada modelo.

**Conclusión.** La actividad de agua es una medida termodinámica de la energía del agua en un producto. Se relaciona directamente a la susceptibilidad microbiana de los productos alimentarios. También está bien correlacionada con las reacciones de degradación física y química que acaban con la vida útil de los alimentos. Se puede utilizar para predecir y maximizar la vida útil, para tomar decisiones de envasado, evitar la transición vítrea y en otras muchas facetas de la formulación y diseño de nuevos productos. Se cita en varias Regulaciones y Directrices de la FDA, y es la única medida que se puede utilizar como control de puntos críticos.



LabFerrer

Centre d'Assessoria Dr Ferrer SL

C/ Ferran el Catòlic, 3 · 25200 Cervera · Tef/Fax. (34) 973 532 110 · E-mail info@lab-ferrer.com · www.lab-ferrer.com

NIF: B-61994620





## Cómo Utilizar los Datos de Actividad de Agua

**Cuadro nº2. Predecir y Maximizar la vida útil, tomar decisiones de envasado y evitar las reacciones de degradación con los valores de actividad de agua**

<i>ESTABILIDAD</i>	<i>REACCIONES acaban con la vida útil</i>	<i>INPUTS modelización de datos</i>	<i>OUTPUT modelo de predicción</i>
<b>Microbiológica</b>	Bacteria patógenas  Levaduras  Mohos	Recuentos microbiológicos bajo distintas condiciones ambientales incluyendo actividad de agua	Días hasta crecimiento o tasa de crecimiento
<b>Química</b>	Degradación de vitaminas  Pérdida de ingredientes activos  Reacciones de oscurecimiento no enzimático, Maillard  Oxidación de Lípidos  Estabilidad de enzimas	Concentración de datos de atributos medibles y relacionados con la reacción registrados a diferentes temperaturas y actividades de agua  Nivel mínimo aceptable para reactivos o productos	Vida útil de días  La $a_w$ más estable para cada producto
<b>Física</b>	Migración de humedad en alimentos multi-componente (barras de cereales y fruta, pasteles rellenos de crema)  Apelmazamiento / Aglutinación / Cristalización  Delicuescencia	Datos de Isotermas para cada ingrediente  Masa húmeda de cada ingrediente  Datos de isotermas  Datos de Isotermas	La mejor condición de equilibrio para cada componente del producto  Contenido final de humedad para cada ingrediente  Valor de $a_w$ crítico para transición vítrea  Valor de $a_w$ crítico para delicuescencia



Los medidores de **actividad de agua  $a_w$  AquaLab** con la tecnología de los sensores de **Punto de Rocío** son la **Técnica de Referencia** para **medir la actividad de agua** en Alimentos, Productos Farmacéuticos, Cosméticos y Veterinarios, como lo indican las siguientes Normativas:

- AOCS
- AOAC
- USP
- AACC
- The Food Chemical Codex
- FTI
- USDA, US-FDA

#### **Regulaciones Gubernamentales para el Control Microbiológico, Estándares Alimentarios:**

- 2009 Food Code Definition of Potentially Hazardous Foods
- 21CFR 110 Current food manufacturing practice in manufacturing, packing, or holding human food
- 21 CFR 113 Thermally processed low-acid foods packaged in hermetically sealed containers
- 21 CFR 114 Acidified Foods
- ANSI/NSF Standar 75 Shelf Stable Baked Goods
- Programa de seguimiento coordinado de la prevalencia de Listeria monocytogenes en determinadas categorías de alimentos listos para el consumo
- Norma ISO 7218 (Microbiology of food and animal feeding stuffs. General rules for microbiological examinations. International Organization for Standardization 1996, para control microbiológico en alimentos)

#### **Regulaciones Gubernamentales para el Control Microbiológico, Estándares Farmacéuticos:**

- [21 CFR 211.113](#) Control of microbiological contamination
- [USP <1112>](#) Microbiological attributes of non-sterile pharmaceutical product
- ICH Guidelines
- [European Pharmacopoeia 7.1](#) (2.9.39. Water-solid interactions)

#### **Regulaciones Gubernamentales para el Control Microbiológico, Estándares Cosméticos:**

- [ISO 29621](#) Guidelines for the risk assessment and identification of microbiologically low-risk product

#### **SERVICIOS**

Distribución exclusiva de AquaLab  
Medidores de  $a_w$  de 2ª Mano  
Alquiler temporal de medidores de  $a_w$   
Servicio técnico oficial  
Servicio de calibración  
Medidas de  $a_w$  a terceros  
Generación de isotermas  
Formación



LabFerrer

Centre d'Assessoria Dr Ferrer SL

C/ Ferran el Catòlic, 3 · 25200 Cervera · Tef/Fax. (34) 973 532 110 · E-mail info@lab-ferrer.com · www.lab-ferrer.com

NIF: B-61994620