

Kjell D. Josefsen

# Prosjektresultater arbeidspakke 2

(Shelf life prediction and design of alternative preservation strategies)



k3162927 www.fotosearch.com

# Viktige prosjektresultater

- SINTEF rapport: "Salt, water activity and microbial growth. Some theoretical aspects."
- SINTEF rapport: "Salt (NaCl) replacers. A short overview with emphasis on food safety"
- Case study: "Reker i lake", bl.a. i form av en masteroppgave av Marita H. Kvammen ved Inst. for Bioteknologi, NTNU
- Case studies pølser og fiskepudding (Kirsti Greiff)

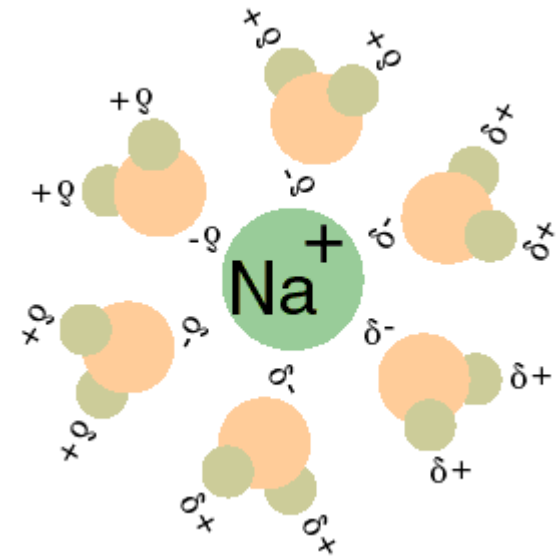
## Salt har mange funksjoner i næringsmidler

- Smak og smaksforsterker
- Vannbinding/tekstur
- **Konservering**



# Den viktigste konserverende effekten av salt (NaCl) er redusert vannaktivitet ( $a_w$ )

- Vannaktivitet er et mål for tilgjengeligheten av vann for mikroorganismer
- Alt liv (på jorda) er avhengig av tilgang på vann, men behovet varierer sterkt for ulike organismer
- Når salt (NaCl) løses i vann dissosierer molekylet og det dannes natriumioner ( $\text{Na}^+$ ) og kloridioner ( $\text{Cl}^-$ ). Rundt ionene dannes et "skall" av vannmolekyler som er så sterkt bundet til saltionene at de ikke er tilgjengelig for mikroorganismer. Dette kalles hydratisering av ionene.
- Når konsentrasjonen av salt i løsning blir høy nok blir det så lite vann tilgjengelig at mikroorganismene ikke lenger klarer å vokse.
- Blir saltkonsentrasjonen enda høyere kan vann trekkes ut av mikroorganismene og de "tørker ut" og etter hvert dør.



## Minimum $a_w$ for ulike grupper av mikroorganismer varierer sterkt



- De fleste Gram negative bakterier hemmes ved  $a_w < 0.95-0.93$
- De fleste Gram positive bakterier hemmes ved  $a_w < 0.91$  (et viktig unntak er *Staphylococcus aureus* som aerobt kan vokse ned til  $a_w = 0.87-0.85$ )
- Et spesialtilfelle er såkalte halofile (saltelskende) bakterier og archaea som i noen tilfeller vokser helt ned til  $a_w = 0.75$  (mettet saltløsning)
- Muggsopp vokser typisk ned til  $a_w = 0.87-0.80$ , men xerofile (tørkeelskende) sopp kan vokse ned til  $a_w = 0.75-0.65$
- Ikke-osmofile gjær vokser ned til  $a_w = 0.91-0.87$ , mens osmofile gjær kan vokse ned til  $a_w = 0.65-0.60$  (tilsvarende tørket frukt, honning, etc.)

# Vannaktiviteten i et næringsmiddel er også viktig for andre prosesser så som:

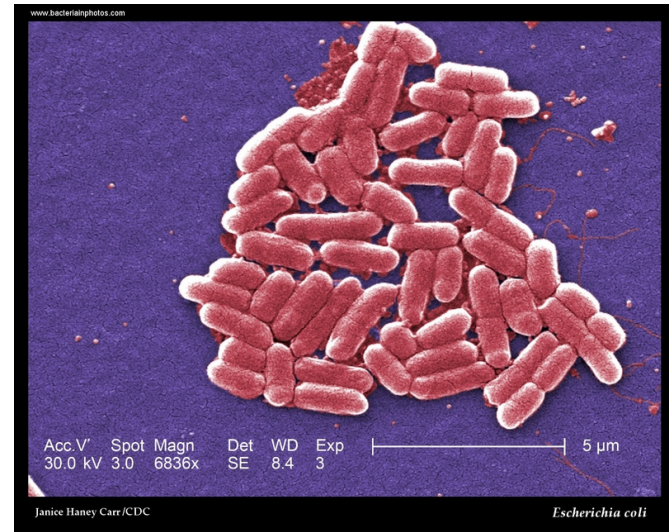
- Enzymatiske reaksjoner
- Oksidasjon og harskning
- Maillard-reaksjoner



k7006696 www.fotosearch.com

Salt er bare et av flere mikrobielle "hindere" i de fleste moderne næringsmidler. Andre er f. eks.:

- Varmebehandling
- Kjølig eller frossen lagring
- pH
- Antimikrobielle komponenter (sorbinsyre, benzosyre, nitritt, m.m.)
- Forpakkingsmateriale
- Modifisert atmosfære



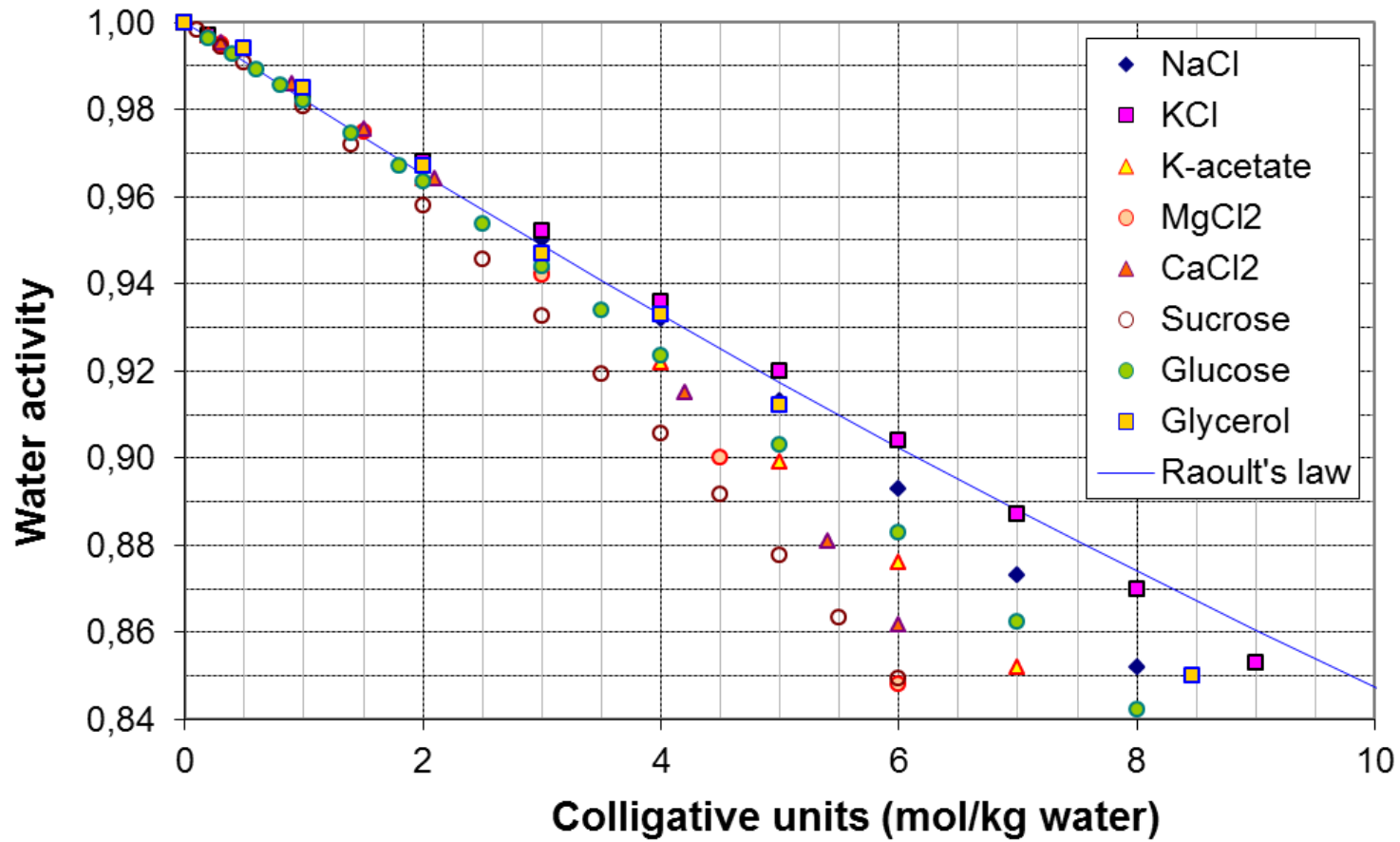
Risikoen for uønsket vekst av mikroorganismer, og da spesielt patogene mikroorganismer, dersom innholdet av salt i et næringsmiddel reduseres må likevel ikke undervurderes.

# Et alternativ for å redusere innholdet av NaCl i næringsmidler er å erstatte NaCl med såkalte salterstatere

- Det er primært et høyt inntak av natrium (Na) som gir økt risiko for høyt blodtrykk, som igjen er en viktig risikofaktor for å utvikle hjerte-kar sykdommer.
- En mulighet er å erstatte NaCl helt eller delvis med andre uorganiske salter som kaliumklorid (KCl), magnesiumklorid ( $\text{MgCl}_2$ ) eller kalsiumklorid ( $\text{CaCl}_2$ ). Da kan man i det minste delvis beholde den antimikrobielle effekten av redusert  $a_w$ .
- Vannaktiviteten er primært en funksjon av antall løste ioner eller molekyler ("colligative units") per volumenhet.
- NaCl og KCl gir begge to ioner når de løses i vann, mens  $\text{CaCl}_2$  og  $\text{MgCl}_2$  gir tre ioner.
- I tillegg har ulike atomer ulik størrelse (og vekt). Molvekten av et molekyl er vekten av et mol ( $6 \cdot 10^{23}$  molekyler) i gram.  $\text{MW}_{\text{NaCl}} = 58.5 \text{ g}$ ,  $\text{MW}_{\text{KCl}} = 74.6 \text{ g}$ ,  $\text{MW}_{\text{MgCl}_2} = 95.2 \text{ g}$
- Dersom man skal erstatte NaCl med et annet salt og beholde samme antimikrobielle effekt er det antall "colligative units" som dannes man må ta som utgangspunkt, dvs.: 1.00 g NaCl må erstattes med 1.28 g KCl eller 1.09 g  $\text{MgCl}_2$



For moderate konsentrasjoner kan  $a_w$  predikeres relativt godt vha. Raoult's lov



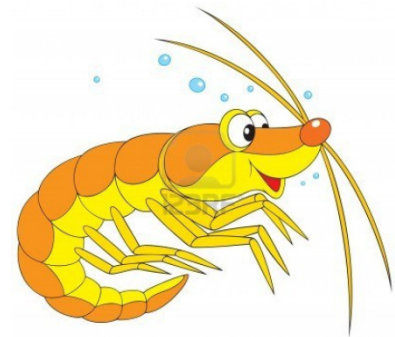
# Salterstattere oppsummert

- Uorganiske salterstattere
  - KCl,  $MgCl_2$  eller  $CaCl_2$ , men i dag er det i praksis KCl som benyttes.
  - Problemet med KCl er smaken (bitter, metallisk), men avhengig av næringsmiddelet kan ofte 10-30 % av NaCl erstattes med KCl uten at smaken påvirkes signifikant.
  - Kommersielle KCl-baserte salterstattere er ofte tilsatt komponenter som skal maskere usmaken av KCl.
  - Fordelen med uorganiske salterstattere er at de i det minste i noen grad kan erstatte de funksjonelle egenskapene til NaCl
- Organiske salterstattere
  - Inneholder smakskomponenter som gjærekstrakt og 5'-nukleotider
  - Kompenserer for tap av smak og aroma når NaCl fjernes, men ikke for de andre funksjonelle egenskapene til NaCl
- Laktat-salter
  - Skal kompensere for tap av antimikrobiell effekt når innholdet av NaCl reduseres

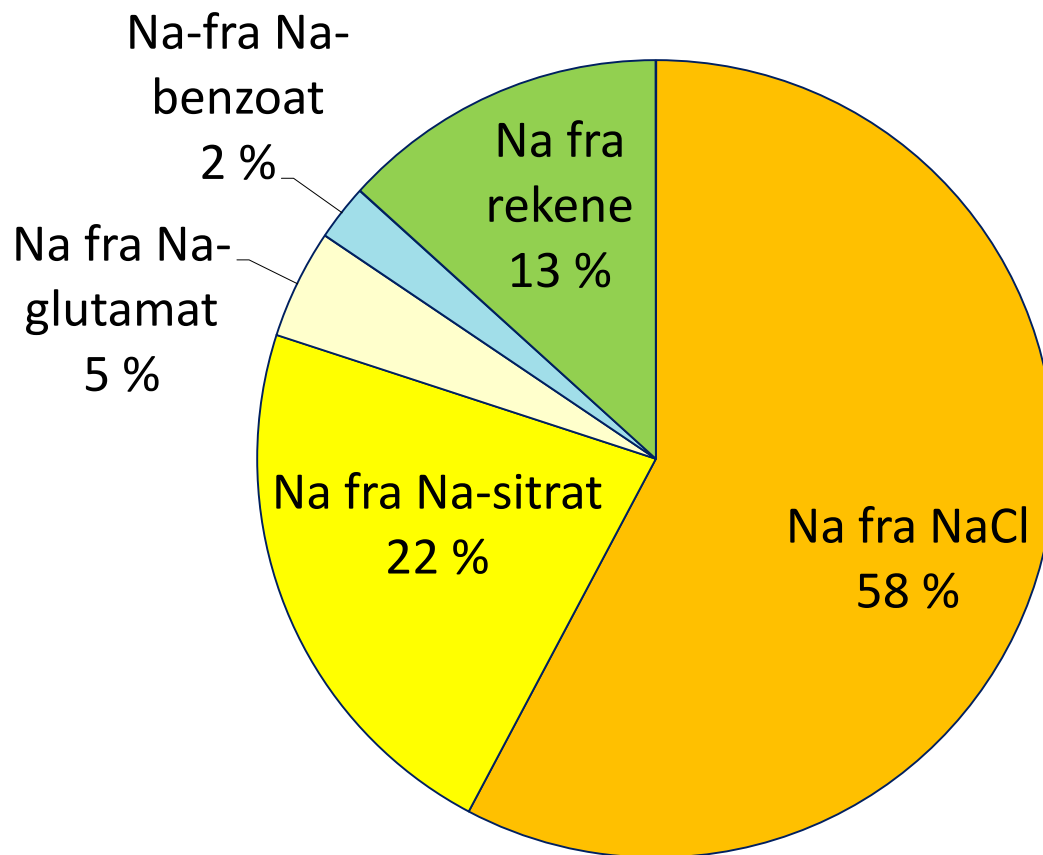
# Case "Reker i lake" (Masteroppgave Marita Kvammen)

## Målsetning og plan

- Undersøke om det var mulig å redusere innholdet av natrium (Na) i reker i lake uten at det gikk ut over mikrobiell holdbarhet og mattrygghet
- To strategier:
  - Redusere innholdet av Na (dvs. i praksis tilsatt NaCl)
  - Erstatte NaCl helt eller delvis med KCl
- Avklare i hvilken grad andre faktorer enn salt hadde betydning for holdbarhet
  - pH
  - Innhold av eddiksyre
  - Innhold av konserveringsmidler (benzosyre, sorbinsyre)



## Kilder til natrium (Na) i dagens produkt (som inneholder Na tilsvarende ca. 2 % NaCl)



# Lake basert på tørrblanding fra Norske Krydderiprodukter

Komponent	Innhold i ferdig blandet lake (g/L)
Sitronsyre (E330)	34
Na-sitrat (E331)	
Na-benzoat (E211)	4
K-sorbat (E202)	1
NaCl	1
Na-glutamat	9
Eddiksyre	0.8
NaCl	40
pH før tilsats av salt	5.0
pH etter tilsats av salt (40 g/L)	4.8
$a_w$ i ferdig blandet lake	$0.964 \pm 0.007$

## Frosne, pillede reker



- Kimtall:  $1 \cdot 10^3$  cfu/g
- Glaseringsvann: 13 %
- $a_w$  reker:  $0.990 \pm 0.001$
- pH = 7.8
- Na i kokte reker ifølge litteratur: 224 mg/100 g, som tilsvarer ca. 0.6 % NaCl

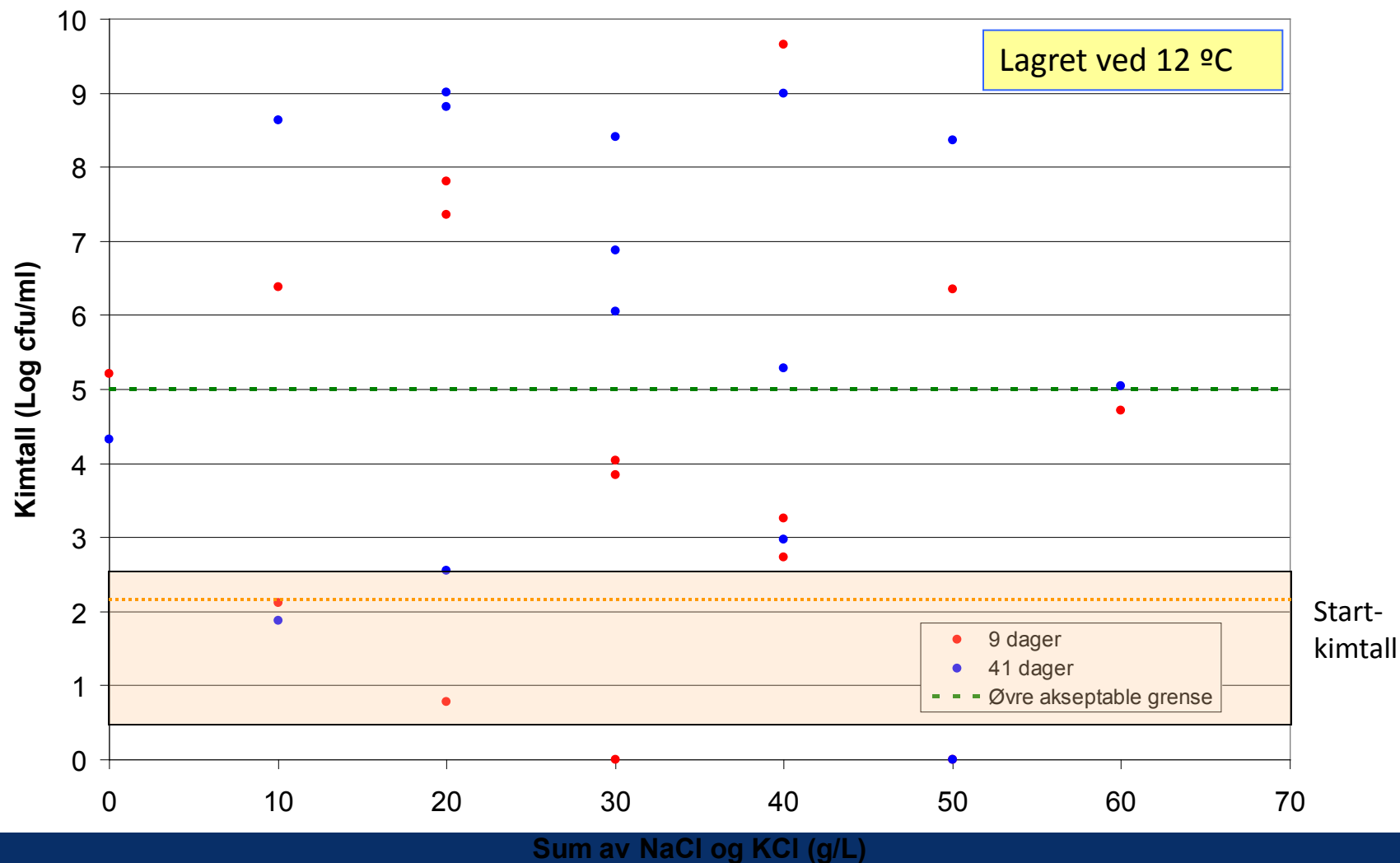
# Forsøk 1: Effekt av NaCl, KCl og pH

- Tilsatte tre nivåer av NaCl: 0 – 20 – 40 g/L i laken
- Tilsatte tre nivåer av KCl: 0 – 10 – 20 g/L i laken
- Kontrollerte pH til tre nivåer i ferdig blanding av ”reker i lake”: pH 5.0 (i praksis 4.9) – pH 5.5 (5.4) – pH 6.0
- Redusert faktorielt design med tre senterpunkter, totalt 15 enkeltforsøk
- Lagret ved 12 °C (et kompromiss mellom rask bederving og kjølig lagring). Reduserer trolig holdbarhet med minst en faktor 3 relativt lagring ved 4 °C
- Fulgte kimtall, pH, m.m. i 41 døgn





# Salt har mindre betydning for mikrobiell holdbarhet av "reker i lake"

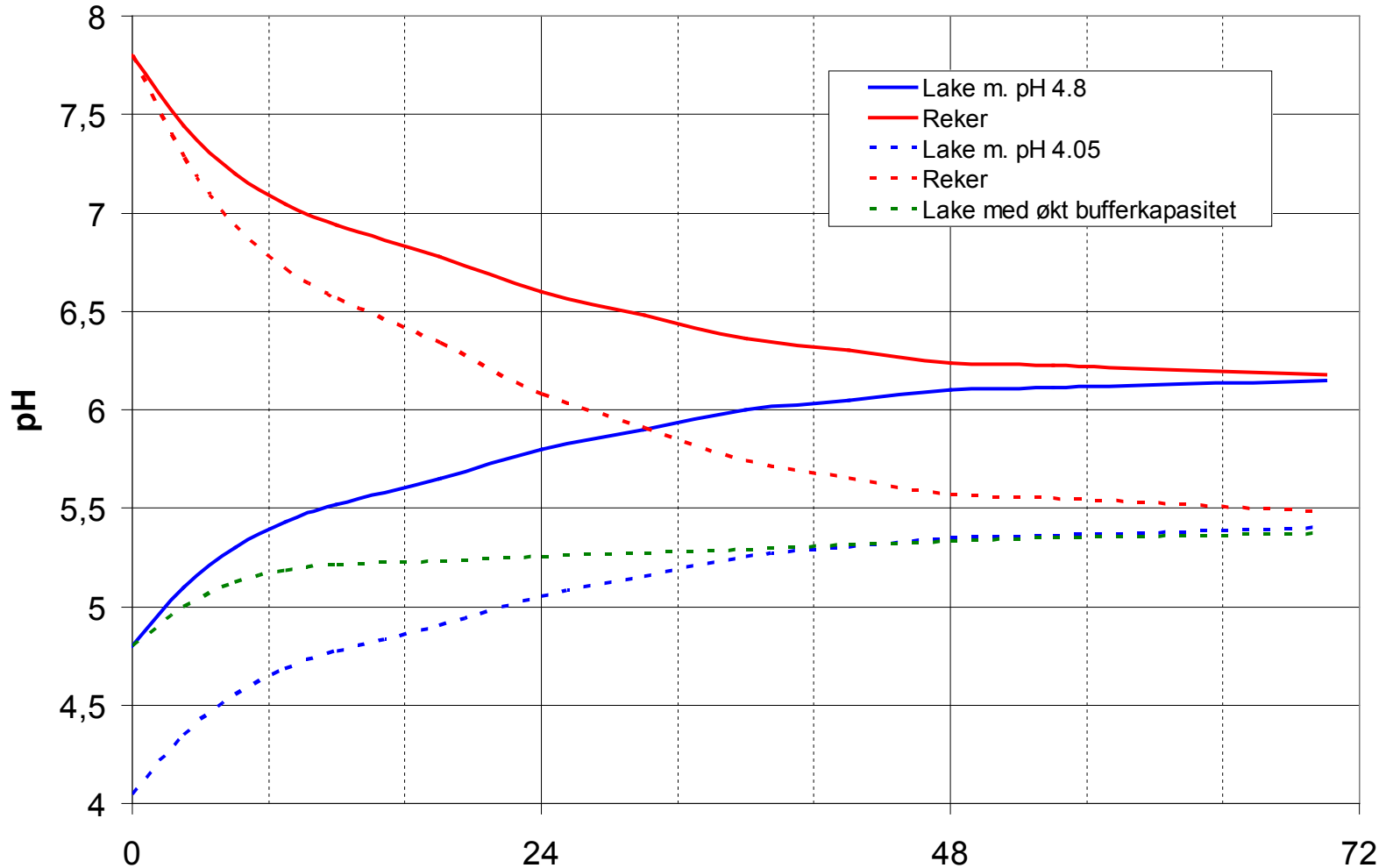


## Hvorfor er pH så viktig?

- Effekt av antimikrobielle tilsetninger (sorbinsyre, benzosyre og eddiksyre) er sterkt avhengig av pH fordi det primært er den udisosierte formen som har antimikrobiell effekt

pH	Andel udisosiert benzosyre (%)	Andel udisosiert sorbinsyre (%)	Andel udisosiert eddiksyre (%)
5.0	7.1 (100)	36.5 (100)	23.2 (100)
5.5	2.3 (32)	15.4 (42)	8.9 (38)
6.0	0.8 (11)	5.4 (15)	2.9 (13)

Reker i lake lages ved å blande sur lake (pH 4-5) med basiske reker (pH 7.8). Reker har stor bufferkapasitet og det tar lang tid før likevekt innstiller seg



Timer etter blanding av lake og reker

Reker i lake med mye bakterier harskner langsommere (kanskje fordi bakteriene reduserer oppløst oksygen i laken), men får en løs konsistens.



Etter 5 uker ved  
12 °C

# Noen uavklarte spørsmål

- Forsøkene syntes å indikere at tilsats av KCl opp til 20-26 g/L stimulerte bakterieveksten. Dette var ikke ventet og vi har ingen fornuftig forklaring på fenomenet. Det kan være et tilfeldig statistisk utfall.
- Forsøkene syntes å indikere at tilsats av små mengder eddiksyre 0.8-1.6 g/L lake syntes å stimulere bakterieveksten, i stedet for som forventet å inhibere den. Igjen kan det være et tilfeldig statistisk utfall.
- Resultatene indikerer at mikrofloraen i "reker i lake" normalt domineres av melkesyrebakterier

# Konklusjoner

- Den viktigste parameteren mht. mikrobiell holdbarhet av "reker i lake" er pH, som bør være  $< 5.5$
- Ved pH 4.9-5.0 begynner rekene å smake vel syrlig.
- Konsistensen av rekene blir også "gummiaktig" ved for lav pH.
- Salt (NaCl) har begrenset betydning for holdbarheten, men har betydning for smak og konsistens av rekene
- Saltkonsentrasjonen i laken kan trolig reduseres fra dagens rundt 40 g/L til 20 g/L, og kanskje mer
- Dette vil redusere saltinnholdet i rekene fra omkring 2.0 % i dag til ca. 1.2 %
- Hvorvidt noe NaCl kan/bør erstattes med KCl avhenger av om KCl stimulerer bakterieveksten eller ikke
- Effekt av eddiksyre på bakterievekst bør avklares

Vannaktivitet er definert som forholdet mellom trykket av vanndamp over prøven og trykket av vanndamp over rent vann:

$$a_w = p/p_0$$

Dette er imidlertid under ideelle betingelser slik at en mer korrekt definisjon for næringsmidler er:

$$a_w \approx p/p_0$$

# ”Reker i lake” lages ved å blande sur lake og basiske reker

- Lake har pH 4.8-5
- Reker har pH 7.8
- Jo mer reker relativt lake, desto høyere slutt-pH under ellers like forhold
- Innstilling av likevekt tar lang tid, minst 2 dager
- pH og bufferkapasitet i laken er avgjørende for slutt-pH
  - pH kan trolig senkes og bufferkapasiteten økes ved å erstatte Na-sitrat med sitronsyre i blandingen fra Norske Krydderiprodukter.
  - pH kan om nødvendig senkes ytterligere med f eks fosforsyre