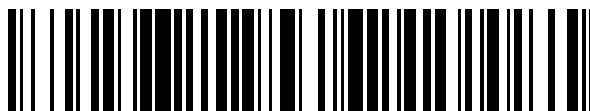


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 743**

51 Int. Cl.:

A23C 1/04

(2006.01)

A23C 9/18

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05824396 .5**

96 Fecha de presentación: **22.12.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1838157**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.10.2007**

54 Título: **Leche en polvo**

30 Prioridad:
06.01.2005 EP 05075020

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.06.2012

73 Titular/es:
**NESTEC S.A.
AVENUE NESTLÉ 55
1800 VEVEY, CH**

72 Inventor/es:
**BAECHLER, Robert;
MORGAN, François;
GUMY, Jean-Claude y
SELLAPPAN, Parvathi**

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 382 743 T3

DESCRIPCIÓN

Leche en polvo

5 Ámbito de la presente invención

La presente invención se refiere a una leche en polvo, en particular a una leche en polvo modificada que tiene mejores características de fluidez y/o solubilidad a temperatura ambiente y a temperaturas inferiores, así como a su uso y a un proceso para elaborarla.

10

Antecedentes de la presente invención

Los productos lácteos en polvo, tales como leche desnatada en polvo y suero de mantequilla en polvo, se usan en una gran variedad de comestibles, incluyendo repostería, fórmulas infantiles, panadería, mezclas secas (como p.ej. 15 mezclas para crepes o galletas, para bebidas), sopas, productos lácteos fermentados, helados y postres de leche congelados, queso fundido y productos cárnicos. La leche desnatada en polvo también suele consumirse en forma reconstituida (con agua) o recombinada (con agua y grasa), sobre todo en lugares o en circunstancias en que es difícil almacenar leche fresca.

Los dos componentes principales de las leches en polvo son proteínas lácteas y azúcares reductores, sobre todo lactosa. Al calentar proteínas lácteas en presencia de azúcares reductores reaccionan grupos amino libres de las proteínas con los azúcares, dando como resultado la glicación de las proteínas. Si se deja que estas reacciones se produzcan incontroladamente, el resultado puede ser una reducción sustancial del valor nutricional y también se puede observar cierto oscurecimiento. La compleja serie de reacciones que pueden tener lugar se designa de modo 20 global como reacción de Maillard. De hecho también se piensa que las reacciones de tipo Maillard pueden tener lugar, aunque muy lentamente, a la temperatura ambiente, en productos alimenticios que contengan los grupos químicos necesarios. Aunque en general se opina que la reacción de Maillard es indeseable, por lo cual se toman medidas para controlarla durante la elaboración de los productos alimenticios relevantes, recientemente se ha comprobado que la glicación de las proteínas lácteas, cuidadosamente controlada, podría ofrecer la oportunidad de 25 manipular de varios modos las propiedades de las proteínas.

El primer producto irreversible resultante de la interacción no enzimática de un grupo glicosilo con los grupos α - o ϵ -amino de las proteínas se conoce como compuesto de Amadori. Todos los compuestos de Amadori sometidos a una hidrólisis ácida generan furosina, por lo cual se ideó un método para controlar el avance de la glicación de las 35 proteínas lácteas basado en la producción de furosina. Esta herramienta y el subsiguiente desarrollo de técnicas de espectrometría de masas permitieron teóricamente controlar el avance de la reacción de Maillard. La glicación se puede efectuar en solución o en estado sólido. No obstante, de acuerdo con Morgan y otros (Modification of bovine betalactoglobulin by glycation in a powdered state or in an aqueous solution: immunochemical characterization [Modificación de betalactoglobulina bovina por glicación en un sólido pulverizado o en una disolución acuosa: 40 caracterización inmunoquímica], J Agric Food Chem (1999) 47, 4543-8), los procesos en estado sólido no alteran tanto la conformación de la molécula proteica. Además los procesos en estado sólido son más fáciles de seguir y controlar.

La patente WO 00/18249 describe un proceso para la glicación en estado sólido de materiales que lleven proteína 45 de suero de leche en polvo, el cual consiste en ajustar la actividad acuosa del polvo entre 0,3 y 0,8 y permitir que la glicación tenga lugar a una temperatura de 30 a 75°C durante un tiempo comprendido entre 1 hora y 80 días. Se reivindica que el polvo resultante tiene mejores propiedades funcionales, tales como mayor estabilidad térmica, acción emulsionante, efecto antioxidante y capacidad de fijar enterotoxinas.

50 Dada la gran variedad de usos de las leches en polvo arriba descritas, se puede deducir que los materiales en polvo que tienen distintas propiedades pueden más efectivos que otros para ciertas aplicaciones.

La patente US 6,548,099 se refiere a un proceso para cristalizar lactosa amorfa en leche en polvo destinada a la preparación de productos de chocolate. El proceso incluye (a) poner en contacto leche en polvo con una cantidad 55 suficiente de agua para iniciar la cristalización y (b) tratar el polvo mediante la acción conjunta de calor y fuerzas de cizallamiento a una temperatura superior a la de la leche en polvo humectada. La combinación de cizallamiento y calor ayuda a liberar la grasa atrapada y por lo tanto mejora las propiedades reológicas de la leche, así como su textura y sensación bucal en la producción de chocolate.

60 La patente 2004/0208967 se refiere a un método y a un sistema para convertir productos líquidos en polvos fluidos no aglomerados, con preenfriamiento. El método incluye el calentamiento del producto líquido en un intercambiador de calor a una temperatura mayor que la de cristalización de cualquier componente en dicho producto, seguido de la separación instantánea de los componentes volátiles del líquido calentado para obtener una pasta concentrada, y luego el preenfriamiento de una fracción de la pasta concentrada y el secado de la combinación de concentrado 65 preenfriado y no preenfriado.

Un ejemplo de uso común de las leches en polvo es como componente de mezclas secas para bebidas que se suministran mediante máquinas expendedoras. Estas bebidas se pueden servir calientes o frías e incluyen café, té, chocolate, sopa y similares. Para ello es deseable que las leches en polvo tengan propiedades físicas específicas para evitar problemas tales como la formación de grumos. Por ejemplo, una buena fluidez permite la dosificación exacta del polvo que como resultado proporciona un sabor óptimo de la bebida resultante y minimiza las mermas de polvo. Además los polvos con solubilidad mejorada permiten dispensar más rápidamente las bebidas y que éstas contengan menos cantidad de polvo sin disolver.

Debido a la creciente demanda de bebidas frías, la solubilidad de las leches en polvo a bajas temperaturas supone otro problema. Esto es un obstáculo para producir bebidas frías en una máquina expendedora. La solubilidad de la leche en polvo se puede mejorar incorporando aditivos tales como sales y agentes humectantes o tensioactivos. Sin embargo dichos agentes no siempre son suficientemente efectivos ni deseables. Por tanto se necesita una leche en polvo que se disuelva mejor y más rápidamente en agua fría con menos aditivos y preferentemente sin ninguno.

Uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar una leche en polvo modificada que tenga mayor fluidez y/o mejor solubilidad en agua fría.

Resumen de la presente invención

La presente invención se refiere a una leche en polvo modificada con un grado de cristalización de lactosa entre 5 y 50%, caracterizada porque el polvo lleva una proporción controlada de proteínas glicadas, que da como resultado una inesperada solubilidad en agua fría y/o unas propiedades inesperadas de fluidez mejorada, determinadas por un menor ángulo de reposo en un ensayo de fluidez de polvo, en comparación con el polvo no modificado. El grado de cristalización de lactosa se puede controlar del modo abajo descrito y se puede medir por análisis de cromatografía de gases capilar. El polvo puede ser de suero de mantequilla, de concentrado de proteínas lácteas o de leche semidesnatada, pero preferentemente es leche semidesnatada en polvo. El polvo modificado comprende proteínas glicadas, preferiblemente en un intervalo del 10 - 35% de lisina bloqueada. Con mayor preferencia las proteínas glicadas se encuentran en un intervalo del 10 al 25% de lisina bloqueada. Preferiblemente no hay diferencias claras en el análisis sensorial (gusto, percepción del sabor), en comparación con el polvo no modificado.

Este tipo de polvo modificado es muy adecuado para usar en máquinas distribuidoras o expendedoras de bebidas, como las que dispensan café instantáneo, sopa y similares, y en otras situaciones en que se necesita dosificar el polvo de manera rápida y apropiada y/o se requiere su rápida disolución. Como resultado se obtiene una bebida de sabor óptimo con un mínimo de mermas. Estos polvos son particularmente útiles para dispensar bebidas frías, pues el polvo modificado muestra preferentemente una solubilidad mejorada a bajas temperaturas (p.ej. a 10°C).

El grado de cristalización de lactosa está comprendido preferiblemente entre el 10 y el 40%.

En una forma de ejecución preferida la leche en polvo modificada tiene unas características de fluidez tales que el ángulo de reposo en un ensayo de fluidez de polvo es menor de 45°, preferiblemente menor de 40°, y/o menos del 15% del polvo permanece en el recipiente y/o más del 50% de las dosis están dentro de especificación durante un ensayo de vaciado del recipiente. Según otra forma de ejecución preferida la leche en polvo modificada es soluble en agua a 20°C, de manera que la máxima disolución del polvo al cabo de 2 minutos es > 95 %. Preferiblemente el polvo también es soluble a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente, p.ej. a 10°C.

Además la presente invención se refiere a un método para cristalizar lactosa en una leche en polvo, que comprende las siguientes etapas:

- (a) ajustar la actividad acuosa del polvo entre 0,15 y 0,7;
- (b) calentar el polvo a una temperatura entre 25°C y 55°C, preferiblemente entre 30°C y 45°C, por encima de su temperatura de transición vítrea (Tg) durante 10 minutos hasta 6 horas, con mayor preferencia durante 6 hasta 120 minutos, sobre todo durante menos de 60 minutos, para alcanzar un grado de cristalización de lactosa entre el 5 y el 50%.

El efecto combinado de las etapas (a) y (b) proporciona un polvo con mejor solubilidad en agua fría y/o con mejores propiedades de fluidez, según la determinación que da un ángulo de reposo reducido en un ensayo de fluidez de polvo, respecto a la leche en polvo inicial.

En una forma de ejecución preferida el método incluye además la etapa (c):

- (c) enfriar y/o secar el producto de la etapa (b).

El efecto combinado de las etapas (a) y (b) y (c) proporciona un polvo con mejor solubilidad a temperatura ambiente y/o con mejores propiedades de fluidez, según la determinación que da un ángulo de reposo reducido en un ensayo de fluidez de polvo, respecto a la leche en polvo inicial.

En este método el polvo puede ser de leche desnatada, de leche semidesnatada, de concentrado de proteínas lácteas o de suero de mantequilla y el polvo resultante comprende preferiblemente proteínas glicadas, sobre todo en el intervalo del 10-35% de lisina bloqueada. Preferiblemente las proteínas están glicadas en el intervalo del 10 al 25% de lisina bloqueada. Efectivamente, las proteínas estarán más parcialmente desnaturalizadas cuanto mayor sea la proporción de glicación térmica, perdiendo potencialmente sus valores nutritivos, pero sin mejorar sus propiedades de solubilidad y fluidez. El proceso de glicación se efectúa preferiblemente en estado sólido.

En otro aspecto la presente invención proporciona el uso de una leche en polvo modificada, como la anteriormente descrita, en la elaboración de un producto alimenticio tal como una bebida, en particular una bebida dispensada por una máquina expendedora.

La presente invención proporciona asimismo un método de producción de leche desnatada en polvo que comprende las etapas de concentración de la leche desnatada o semidesnatada hasta un total de 45 a 58% de sólidos, secado por pulverización del concentrado en una torre, para obtener un polvo con una actividad acuosa entre 0,15 y 0,7, y calentamiento del polvo durante 10 minutos hasta 6 horas, a una temperatura entre 25 y 55°C por encima de su temperatura de transición vítrea. Con mayor preferencia, la reacción de glicación deseada se puede acelerar y producir en menos de 60 minutos, calentando el polvo entre 30°C y 45°C por encima de su temperatura de transición vítrea. Es preferible enfriar y/o secar el producto resultante. Este método sencillo y económico produce una leche desnatada en polvo con mejores características de fluidez y/o solubilidad en agua fría, en comparación con la leche desnatada en polvo producida por otros métodos.

Descripción breve de las figuras

La figura 1 muestra el seguimiento de la glicación de las proteínas durante el tratamiento en estado sólido de la leche desnatada en polvo a 60°C y a 70°C; la figura 2 muestra la evolución de la cristalización de la lactosa (CR en %) y de la actividad acuosa A_w durante el tratamiento en estado sólido de la leche desnatada en polvo para tres niveles de A_w , a 60°C y a 70°C; la figura 3 muestra la velocidad de disolución en agua a 20°C de leches desnatadas en polvo modificadas y no modificadas; la figura 4 muestra la velocidad de reconstitución en agua a 20°C de leches desnatadas en polvo modificadas y no modificadas; la figura 5 muestra el nivel de reconstitución en agua fría a 20°C de leches desnatadas en polvo modificadas y no modificadas, para varios tiempos de reconstitución; la figura 6 muestra el análisis por imágenes al microscopio electrónico de barrido (SEM) de la evolución de la microestructura de leche desnatada en polvo modificada y no modificada inducida por el tratamiento térmico.

Descripción detallada de la presente invención

La presente invención se basa en el hecho de que las características de fluidez y/o la solubilidad a temperatura ambiente de la leche en polvo se pueden aumentar mediante una cristalización de la lactosa en el polvo. Los polvos resultantes que contienen lactosa cristalizada se pueden emplear del mismo modo que el polvo usual. Durante el tratamiento del polvo para inducir la cristalización de la lactosa también puede tener lugar la condensación de las proteínas del polvo con lactosa. Esta es la primera etapa de la bien conocida reacción de Maillard (glicación) y como resultado produce proteínas lactosiladas.

La reacción de Maillard es una de las principales modificaciones de las proteínas lácteas sujetas a procesamiento (tratamientos térmicos, concentración, secado) y almacenamiento. La reacción de Maillard es una serie completa de reacciones que tiene lugar entre aminas - normalmente de las proteínas - y compuestos de carbonilo, en general azúcares y especialmente glucosa, fructosa, maltosa o lactosa. La etapa inicial (reacción de Maillard temprana o glicación) implica la reacción entre un azúcar reductor y un aminoácido primario. La pérdida de agua a partir de esta molécula produce una imina capaz de ciclarse, dando como resultado la formación de un N-glicósido (un azúcar unido a un grupo NR_2). Los anómeros alfa y beta del N-glicósido existen en equilibrio (mutarrotación) como resultado de una isomerización catalizada por ácido, que ocurre a través de un ión imonio de cadena abierta. En lugar de la ciclación del ión imonio puede tener lugar un reagrupamiento de Amadori: se trata de una reacción de isomerización catalizada por álcali. La disociación oxidativa de los productos de Amadori proporciona un indicio útil del alcance la reacción de Maillard.

Las glicosilaminas y los productos de Amadori son intermedios formados durante el curso de la reacción de Maillard. La concentración de estos intermedios depende de las condiciones de reacción (pH, temperatura y tiempo) y a la larga tienen un impacto en el color, sabor y olor del alimento, porque están involucrados en la formación de otros productos.

En algunos casos la reacción de Maillard puede ser indeseable y por lo tanto debería controlarse cuidadosamente durante el proceso y el almacenamiento. Sin embargo la reacción de Maillard también se puede aprovechar por medio de los parámetros de proceso, para conseguir fines específicos tales como la generación de aromas.

En los productos lácteos la lactosilación es la primera etapa de la reacción de Maillard (la reacción de Maillard temprana o glicación) e implica la condensación del grupo α -hidroxi-carbonilo de la lactosa (la parte de glucosa) con grupos amino de las proteínas (principalmente restos de lisina y aminoácidos N-terminales). Se forma una base de Schiff reversible, que luego se reagrupa para producir una cetoamina más estable (compuesto de Amadori). El polvo según nuestra invención se procesa hasta alcanzar esta etapa temprana de la reacción de Maillard, entendiendo que la reacción de Maillard temprana se puede detener en cualquier momento por enfriamiento y/o secado del polvo.

Los materiales de partida de la presente invención son leches en polvo usuales como la leche desnatada en polvo, la leche semidesnatada en polvo, el concentrado de proteínas lácteas y el suero de mantequilla en polvo. Todos ellos pueden adquirirse en el comercio. Estos polvos pueden contener 28 hasta 60% de proteína y 60 hasta 25% de lactosa, así como minerales y trazas de otros elementos. En dichos polvos la lactosa suele hallarse en un estado amorfo.

Los principales componentes proteicos de las leches en polvo son la proteína de leche caseína (CN) y las dos proteínas más importantes del suero de la leche: β -lactoglobulina (β -LG, con dos variantes A y B) y α -lactoalbúmina (α -LA). El α -aminoácido terminal y el ϵ -NH₂ de los restos de lisina se conocen como sitios potencialmente primarios de unión de la lactosa a la cadena proteica. Abajo en la tabla 1 se indica el contenido de lisina en varias proteínas lácteas sobre la base de sus respectivas secuencias.

Tabla 1: contenido de lisina en varias proteínas lácteas.

Proteína	α_{S1} -CN	α_{S2} -CN	β -CN	κ -CN	β -LG	α -LA
Peso molecular	23 kDa	25 kDa	24 kDa	19 kDa	18 kDa	14 kDa
Número de Lys	14	24	11	9	15	12
% de lisina (p/p)	7,6%	12,2%	5,9%	6,1%	10,5%	10,9%

Según la presente invención se aplica un proceso de cristalización de lactosa a leches en polvo. Este proceso es un tratamiento térmico (50 – 110°C) de proteínas/azúcares en polvo con una A_w ajustada (0,15-0,7). Preferiblemente se lleva a cabo como un proceso en estado sólido. El proceso global es muy sencillo, se adapta bien al equipo industrial existente y tiene un bajo coste energético.

El proceso global comprende las siguientes etapas:

- ajuste de la actividad acuosa (y equilibración de la A_w de los polvos);
- tratamiento térmico del polvo humidificado; y opcionalmente
- enfriamiento y/o secado del polvo.

Este proceso también produce la glicación de proteínas en la leche en polvo. Comparado con los procedimientos de modificación de proteínas mediante la reacción de Maillard temprana, el proceso de la presente invención es mucho más rápido: es una cuestión de horas o incluso de minutos frente a días. Además los polvos procesados conforme a nuestra invención permanecen en forma pulverulenta, mientras que los polvos procesados según otras técnicas se vuelven pegajosos o pastosos, y por tanto no son fáciles de elaborar.

La primera etapa (es decir, el ajuste de la actividad acuosa) se obtiene idealmente de manera directa durante la elaboración de la leche en polvo, secando por pulverización y ajustando los parámetros de secado y evitando el uso de postsecadores. La A_w de los polvos está comprendida preferiblemente entre 0,15 y 0,7, con mayor preferencia entre 0,2 y 0,3. Los ensayos realizados han demostrado que este procedimiento podría producir polvos con una A_w de 0,3 a 0,4 y 0,5 como máximo. Hay algunas limitaciones tecnológicas para producir polvos con valores de A_w más elevados, pues los polvos con mayor grado de humedad pueden causar adherencias y apelmazamientos en la torre de secado.

La absorción de agua y el equilibrio se puede lograr más rápidamente que con cualquier otra técnica conocida, como, por ejemplo, la inyección dinámica de aire humidificado en el polvo o la introducción del polvo en una cámara con temperatura y humedad relativa controladas.

También cabe la posibilidad de ajustar la A_w introduciendo los polvos en una cámara cerrada que contenga sales saturadas, por ejemplo. Se pueden usar sales como MgCl₂ (para máx. A_w = 0,33), K₂CO₃ (para máx. A_w = 0,44) y MgNO₃ (para máx. A_w = 0,53). Durante esta fase hay que controlar la A_w y la absorción de agua. Al alcanzar la A_w requerida se pueden recoger los polvos, por ejemplo en bolsas opacas selladas tales como las de aluminio. Luego los polvos se pueden almacenar, preferiblemente durante 24 horas, como mínimo, en dichas bolsas selladas, para que el agua se equilibre dentro de la matriz. Entonces se controla de nuevo la A_w antes de proseguir el tratamiento de los polvos.

La segunda etapa es un tratamiento térmico del polvo, que puede aplicarse, por ejemplo, en cargas discontinuas o en línea, dentro de un reactor que funcione en condiciones estáticas o dinámicas. Si se desea que el proceso sea continuo se pueden emplear dispositivos como postsecadores, cámaras de inyección de aire o lechos fluidizados,

con ligeras modificaciones.

El tratamiento térmico aplicado es preferentemente un calentamiento suave durante un periodo de tiempo que va desde varios minutos hasta varias horas. La temperatura se elige de manera que su límite inferior sea bastante alto para permitir que la reacción transcurra a una velocidad razonable y su límite superior suficientemente bajo para evitar la desnaturalización de las proteínas y la reacción avanzada de Maillard (caracterizada por una coloración marrón de los polvos que contienen las proteínas). En concreto la temperatura puede oscilar entre 50 y 110°C, preferiblemente entre 75 y 95°C, y en una forma de ejecución preferida es de 80°C. El tiempo de calentamiento está comprendido entre 10 minutos y 6 horas, preferiblemente es inferior a 120 minutos y con mayor preferencia está comprendido entre 20 y 60 minutos.

Una tercera etapa opcional es el enfriamiento y/o el secado del polvo después de la etapa de calentamiento. Esta etapa permite detener en cualquier momento la reacción de Maillard temprana, enfriando y/o secando el polvo, y ayuda a estabilizarlo para el almacenamiento. Esta técnica se usa comúnmente en el procesamiento convencional del polvo.

La finalidad de este tratamiento en dos o tres etapas es la obtención de un grado de cristalización de lactosa en el polvo entre 10 y 50%. El grado de cristalización (CR en %) se puede medir por análisis de cromatografía de gases capilar, tal como describen P. Würsch y otros (Milchwissenschaft [Ciencia láctea] (1984) 39(10), 579-582), y el aspecto y la abundancia de cristales de lactosa se puede controlar mediante un simple análisis al microscopio con luz polarizada. Como alternativa el grado de cristalización se puede controlar juntamente con el grado de glicación de las proteínas, por ejemplo químicamente, por determinación de la furosina (análisis de aminoácidos), y por LC-ESIMS (cromatografía líquida - espectrometría de masas de ionización por electrospray). Ambos métodos se usan para calcular el grado de glicación, que corresponde a la proporción de sitios lactosilados sobre el total de sitios potencialmente reactivos (lisina y aminoácido terminal).

La figura 1 muestra la cinética de glicación de una leche desnatada en polvo calentada a 60°C y a 70°C para 3 A_w iniciales. El nivel de glicación, expresado como porcentaje de lisina bloqueada, se determinó por análisis de furosina mediante un analizador de aminoácidos. Las muestras se analizaron por duplicado siguiendo el método descrito en Finot y otros (1981): The extent of Maillard reaction during the processing of milk [El alcance de la reacción de Maillard durante el procesamiento de la leche]. Prog Food Nutr Sci 5, 345. La A_w inicial tuvo un papel importante en la velocidad de la glicación. Por ejemplo, el polvo ajustado a una A_w inicial de 0,17 presentó un grado de glicación de aproximadamente 7% tras 7,5 horas de tratamiento a 60°C, mientras que el polvo ajustado a una A_w inicial de 0,33 presentó un grado de glicación de aproximadamente 32% tras el mismo tratamiento. La temperatura empleada para la glicación en estado sólido afectó a la velocidad y al grado de la glicación. Por ejemplo, a una A_w inicial de 0,27 los grados de glicación fueron del 12,8% y 47,5% tras 7,5 horas de tratamiento a 60 y 70°C respectivamente. Además la cinética de glicación parecía diferir según la temperatura: a 60°C las velocidades fueron lineales durante el periodo de incubación, mientras que a 70°C se obtuvieron curvas no lineales.

La figura 2 muestra la evolución de la A_w y el grado de cristalización de la lactosa en leches desnatadas en polvo a varias A_w y a 60 y 70°C. El grado de cristalización de la lactosa (CR en %) estuvo comprendido entre el 0 y el 50% según el método de medición por cromatografía de gases capilar.

El % de CR se puede controlar fácilmente seleccionando las condiciones de proceso. Por ejemplo, una leche en polvo con 30% de cristalización de la lactosa se puede obtener tras un tratamiento de 1 h a 70°C para una A_w inicial de 0,33 o tras un tratamiento de 2 h a 60°C para una A_w inicial de 0,37.

Hay una correlación clara entre el grado de cristalización de la lactosa y la evolución de la A_w de la leche desnatada en polvo. Los dos fenómenos están conectados, ya que al cristalizar la lactosa se libera agua. El agua procedente de la cristalización de la lactosa permanece en la matriz (tubos sellados) y aumenta la A_w global del sistema. Aunque la A_w de la leche desnatada en polvo aumentó durante el tratamiento térmico, en condiciones de proceso específicas de temperatura y A_w inicial, el contenido de agua no varió (tratamiento térmico en un sistema cerrado). Si una parte o todo el tratamiento térmico se realiza en un sistema abierto, la A_w disminuye debido a pérdidas de agua (secado).

En otros experimentos se sometió leche desnatada usual en polvo a un proceso de humidificación seguido por un tratamiento térmico a baja temperatura según la presente invención. Las condiciones del proceso (A_w y tiempo de calentamiento) se variaron para optimizar la fluidez y la disolución del polvo. La humidificación aumentó la actividad acuosa (A_w) del polvo, disminuyendo la temperatura de transición vítrea (T_g). Esta etapa tenía la finalidad de facilitar la transición del polvo del estado vítreo al elástico durante el tratamiento térmico. Luego se trató el polvo a 60°C, lo cual indujo la cristalización de la lactosa. Durante estos cambios físicos también se desencadenó la reacción de Maillard temprana (glicación). Tanto las modificaciones físicas como las químicas se pueden terminar en cualquier momento secando y enfriando el polvo.

Se evaluó la fluidez, la disolución y el análisis sensorial del polvo a 20°C aproximadamente (incluyendo 10°C para la disolución) en las muestras tratadas y sin tratar.

Métodos:

Leche desnatada en polvo (LDP) de composición estándar, suministrada por la factoría Nestlé de Konolfingen, se humidificó en una cámara climática tipo CTS 10/200 a dos niveles de contenido de agua:

HR = 34% a 25°C, y
HR = 38% a 25°C.

El incremento de la A_w reduce la T_g y por tanto produce un incremento de $T-T_g$. El polvo humidificado se calentó a 60°C en un reactor dinámico y cerrado tipo Lödige M20R durante distintos tiempos, de 2 hasta 6 horas. Después el dispositivo de calentamiento se dejó abierto durante 1 hora a 60°C, lo cual dio como resultado una pérdida de agua y una disminución de A_w (secado). Finalmente la LDP se estabilizó enfriándola a temperatura ambiente y se tamizó suavemente para separar grumos grandes (0,5 mm). Las muestras tratadas se almacenaron en bolsas de aluminio selladas, a temperaturas inferiores a 15°C, para evitar cambios físico-químicos.

Tal como indica la tabla 2 siguiente, se produjeron tres variantes de polvo tratado con la finalidad de limitar el grado de cristalización de lactosa al 50% o menos y el grado de lisina bloqueada al 30% o menos.

Tabla 2: condiciones de tratamiento térmico de la LDP humidificada.

Código de muestra	A_w inicial a 25°C	A_w final a 25°C	Tiempo de calentamiento a 60°C [horas]
LDP tratada nº 2728	0,383	0,240	2
LDP tratada nº 2930	0,373	0,246	4
LDP tratada nº 3132	0,332	0,165	6
LDP no tratada	-	-	0

Caracterización física y química:

La actividad acuosa (A_w) se midió a 25°C con un higrómetro modelo DT (Rotronic, Bassersdorf, Alemania). Todos los datos de A_w se corrigieron mediante una ecuación cuadrática obtenida de cinco sales saturadas estándar (A_w : 0,111, 0,225, 0,328, 0,432 y 0,529).

La T_g y el retraso de la cristalización de la lactosa en la LDP se midieron por calorimetría diferencial de barrido con un aparato Micro-DSC III de la compañía Setaram (Caluire, Francia) a $0,1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, según la norma ASTM E1356-98.

El nivel de glicación, expresado como el porcentaje de lisina bloqueada, se calculó por determinación de furosina en un analizador de aminoácidos. Las muestras se analizaron por duplicado siguiendo el método descrito en Finot y otros (1981): alcance de la reacción de Maillard durante la elaboración de leche. Prog Food Nutr Sci 5, 345. La lisina y la furosina se separaron en el hidrolizado ácido por cromatografía de intercambio catiónico y se cuantificaron tras la reacción con ninhidrina y la detección espectrofotométrica.

La presencia y la abundancia de cristales de lactosa se determinó observando directamente los polvos al microscopio con un sistema binocular, bajo luz polarizada.

La densidad aparente compactada por percusión se midió en un aparato Volumeter STAV 2003 de volumen fijo después de pesar la cantidad de polvo que ocupaba dicho volumen fijo y se calculó correspondientemente.

La densidad real se midió con un picnómetro de helio (Accupyc 1330 de Micromeritics).

El análisis del tamaño de partícula se realizó en un aparato Sympatec con el sistema de dispersión Gradis.

La microestructura se examinó por microscopía electrónica de barrido (SEM), a fin de ver los cambios físicos en la estructura de las partículas durante el tratamiento térmico de la LDP.

Se organizó una sesión sensorial con un panel interno (6 personas), para evaluar el impacto sensorial del proceso en la leche en polvo. Se compararon muestras tratadas térmicamente con la LDP sin tratar, usándolas en ambos casos como crema en una bebida de café (4,2 g/100 ml) y reconstituidas en forma de leche (al 10% p/p en agua). El panel verificó el aroma y el sabor, así como su tipo e intensidad.

Fluidez del polvo:

La fluidez de la leche en polvo se expresó mediante el ángulo de reposo y la capacidad de vaciado del recipiente.

El ángulo de reposo se midió determinando el ángulo del cono formado por el polvo al fluir sobre una superficie. Se dejó que el polvo fluyera de manera natural desde un embudo sobre una superficie cilíndrica plana de diámetro conocido. El embudo se llena de polvo hasta la mitad, con la salida cerrada, y se coloca sobre la superficie plana con el tubo del embudo alineado con el eje del cilindro. Se abre el embudo y se deja fluir el polvo. Si es necesario se agita el polvo para hacer que rebose del cilindro. El polvo se acumulará naturalmente sobre la superficie del cilindro formando un cono. Después de asegurarse de que el polvo cubra la superficie del cilindro se mide la distancia entre el vértice del cono y la superficie sobre la que descansa el cilindro (p.ej. un banco o una mesa de laboratorio) y la altura del cono se obtiene restando el grosor del cilindro de la altura total medida. El ángulo de reposo es el que forma el polvo con la base del cono y se calcula a partir de la altura del cono, medida del modo

antedicho, y de su radio (que es igual al radio de la superficie cilíndrica). Cuanto menor es el ángulo mejor es la fluidez del polvo. En general los polvos que fluyen libremente tienen un ángulo de reposo de 40° o menos y los problemas de fluidez aparecen probablemente con aquellos polvos cuyo ángulo de reposo es de 50°C o más (ISO 4324).

La capacidad de vaciado del recipiente mide el comportamiento del polvo dispensado en un bote, simulando las condiciones de la máquina expendedora. La coherencia de la dosificación se valora mediante 3 parámetros principales:

- la desviación estándar
- el % de dosis dentro/fuera de especificación
- la cantidad de polvo que queda dentro del recipiente al dejar de fluir

El recipiente empleado fue el modelo “Rhea Lioness” equipado con una rueda.

Disolución y reconstitución del polvo:

La capacidad de dispersión y solubilización en agua de la leche en polvo se determinó mediante dos mediciones: “velocidad de reconstitución” y “velocidad de disolución”. Las diferentes cinéticas se midieron añadiendo 10 g de leche en polvo a 400 ml de agua desionizada a una temperatura prefijada y registrando el aumento de conductividad en función del tiempo. Este aumento se relaciona con el % de polvo disuelto mediante una calibración específica. La diferencia entre los experimentos de “reconstitución” y “disolución” reside en la distinta eficiencia de la agitación:

- La “velocidad de reconstitución” se obtiene con
 - un agitador magnético (250 rpm) en el fondo del vaso y
 - un agitador de hélice (de 2 palas, 60 rpm) girando en el centro del líquido.

Esta combinación hace que el polvo se disperse suavemente en el líquido, de manera que la humectabilidad y la disolución influyan en la cinética observada.

- La “velocidad de disolución” se obtiene
 - aumentando la velocidad de rotación del agitador magnético a 500 rpm y
 - usando un agitador de hélice distinto (de 6 palas, 100 rpm) en la superficie del vaso (ligeramente excéntrico).

Estas modificaciones fuerzan la rápida dispersión del polvo y por tanto la cinética observada se debe principalmente a la disolución y ya no a la humectabilidad del polvo.

Los ensayos preliminares se llevaron a cabo en agua fría a 10°C y 20°C (en el contexto de la presente invención se considera “agua fría” la que está una temperatura entre 6 y 20°C). Sin embargo, como no se observaron diferencias de reconstitución y disolución entre las dos temperaturas, todos los experimentos siguientes se efectuaron solo a 20°C.

Resultados y discusión:

Los resultados están resumidos abajo en la tabla 3:

Tabla 3: condiciones de tratamiento térmico de la LDP humidificada y efectos resultantes en la cristalización de la lactosa y en el bloqueo de lisina.

Código de muestra	A _w inicial a 25°C	A _w final a 25°C	Tiempo de calentamiento a 60°C [horas]	T-Tg [°C] (60°C)	Retardo de cristalización de la lactosa [horas]	Cristalización de la lactosa Examen al microscopio	Lisina bloqueada [%]
LDP tratada nº 2728	0,383	0,240	2	32,9	1,7	cristalización fuerte	15,54
LDP tratada nº 2930	0,373	0,246	4	31,5	2,1	cristalización fuerte	21,65
LDP tratada nº 3132	0,332	0,165	6	25,7	5,3	cristalización fuerte	19,80
LDP no tratada	-	-	0	-	-	no cristaliza	4,00

Nivel de cristalización: cada una de las tres muestras tratadas mostró una fuerte cristalización de la lactosa. Estas muestras dieron unos niveles de glicación elevados, correspondientes a 15,5, 19,8 y 21,6% de lisina bloqueada. El nivel de glicación está relacionado con la T-Tg y la duración del calentamiento.

La cristalización de la lactosa es un fenómeno generalmente no deseado en el polvo, porque libera moléculas de

agua y por tanto disminuye el tiempo de almacenamiento del mismo (oxidación de lípidos, por ejemplo) y además puede ser que ya no sea procesable (por pegajosidad, formación de grumos). En las leches enteras en polvo, que contienen una cantidad bastante elevada de grasas, el tratamiento en estado sólido desprendería agua y por lo tanto no cabría esperar ninguna mejora de la fluidez. Sorprendentemente no hubo cristalización de lactosa durante el tratamiento a 60°C de concentrados de proteínas de suero de leche (PCSL) (ni a 35, 60 u 80% de proteína) con una A_w inicial entre 0,2 y 0,6. Ni los espectros NIR (espectro de reflectancia en el infrarrojo cercano) ni los análisis por GCC (cromatografía de gases capilar) mostraron indicios de cristalización en el PCSL. En consecuencia la A_w no varió durante el tratamiento térmico a 60°C. Este comportamiento es notable y totalmente inesperado; se piensa que la presencia de las proteínas del suero de leche inhibió la cristalización de la lactosa.

En cambio las leches desnatadas en polvo tratadas en este ensayo mostraron una fuerte cristalización de la lactosa. El grado de cristalización parece depender de la A_w inicial y de la temperatura de calentamiento. Sorprendentemente la cristalización no tuvo los efectos esperados. En vez de ello los polvos modificados aumentaron su solubilidad y mejoraron su fluidez en comparación con los polvos no tratados, tal como se discute a continuación.

Tabla 4: cristalización de lactosa en PCSL y en LDP.

Criterio	Concentrado de proteínas de suero de leche	Leche desnatada en polvo
Tg (temperatura de transición vítrea)	Ninguna diferencia significativa entre PCSL y LDP	
Cristalización de lactosa	Ninguna cristalización durante el proceso global de glicación en estado sólido	Cristalización – empieza tras 4 h a 60°C (A_w inicial 0,33) - empieza con retraso a 70°C (A_w inicial 0,33) – induce una disminución de A_w
Evolución de A_w	A_w estable durante la glicación en estado sólido	A_w aumenta en paralelo con la cristalización de la lactosa
Oscurecimiento	Imperceptible a simple vista	Empieza a oscurecerse tras 3 h a 70°C para LDP con A_w inicial = 0,33

Distribución del tamaño de partícula: todos los polvos tratados fueron bastante homogéneos. El intervalo de datos del x50% estuvo entre 148 y 155 μm . El tamaño de partícula (x50%) de la LDP sin tratar fue de 171 μm .

Densidad aparente compactada por percusión: las muestras nº 2728 y 2930 (gran diferencia T-Tg) tenían una densidad aparente compactada ligeramente mayor que las otras muestras, tal como se ve abajo en la tabla 5, lo cual es atribuible a la menor granulometría de estos 2 polvos.

Densidad real: las muestras nº 2728 y 2930 (gran diferencia T-Tg) tenían una mayor densidad real, probablemente debido a la mayor “porosidad abierta y grietas” inducida por la cristalización de la lactosa (una densidad real elevada corresponde a una menor porosidad cerrada y por lo tanto está perfectamente en línea con las imágenes SEM y la mayor solubilidad).

Tabla 5: análisis del tamaño de partícula y densidad del polvo de LDP sin tratar y tratada térmicamente

Código de muestra	Tamaño de partícula			Densidad del polvo	
	x10 [μm]	x50 [μm]	x90 [μm]	Densidad aparente compactada por percusión [g/cm^3]	Densidad real [g/cm^3]
LDP tratada nº 2728	67,52	148,10	289,32	0,66	1,417
LDP tratada nº 2930	70,70	152,73	296,14	0,66	1,382
LDP tratada nº 3132	74,73	157,79	299,59	0,62	1,333
LDP no tratada	79,10	171,52	334,11	0,61	1,330

SEM: el análisis de las imágenes SEM muestra la evolución de la microestructura inducida por el tratamiento térmico (véanse las imágenes en la figura 6). Primero, la LDP tratada está organizada en pequeñas partículas esféricas y está menos aglomerada que el polvo sin tratar. Además la superficie del polvo es más rugosa (debido a la presencia de cristales de lactosa), con evidencia de microporos abiertos y microgrietas en las partículas de polvo.

Análisis sensorial: el análisis sensorial de la LDP tratada y sin tratar no dio diferencias claras. Las muestras nº 2930 y 3132, con mayor grado de glicación, fueron descritas como más acuosas, con un poco más de sabor a nueces, menos blancas y amargas en el café. Como leche reconstituida estas muestras se notaron ligeramente metálicas, con más caramelo y tonos dulces. En general el proceso no afecta a la percepción del sabor y el aroma. A simple vista tampoco se observó oscurecimiento en ninguna de las muestras durante el proceso.

Fluidez del polvo: la capacidad de fluidez del polvo se determinó mediante el ángulo de reposo y la capacidad de vaciado del recipiente. Los resultados se indican en la tabla 6.

Tabla 6: fluidez del polvo de LDP tratada y si tratar

Código de muestra	Ángulo de reposo		Recipiente Rhea Lioness			
	Ángulo [°]	Observación	Desviación estándar [%]	Dentro de especificación	Fuera de especificación	Resto en el recipiente [%]
LDP tratada nº 2728	39	Fluye bien	3,3	63,1	33	3
LDP tratada nº 2930	39	Fluye bien	3,7	55,5	35	4
LDP tratada nº 3132	38	Fluye bien	5,8	34,7	54	43
LDP no tratada	52	Fluye mal	8,5	24,8	59	43

Los polvos nº 2728 y 2930 (mayor T-Tg) fluyeron mucho mejor en el recipiente que las otras tres muestras. Más del 55% del polvo dispensado satisfizo la dosis especificada y en el recipiente solo quedó un resto de 3-4% de leche en polvo.

El polvo nº 3132 (baja T-Tg con calentamiento prolongado) tuvo un buen ángulo de reposo, pero un comportamiento bastante malo en el recipiente. Esto sucede cuando un polvo fluye pero tiene un comportamiento de compactación negativo.

En cambio el polvo LDP no tratado fluyó mal, con un ángulo de 52°. En el recipiente solo se dispensó ~25 % del polvo dentro de especificación y un 43% de la LDP quedó en la caja al parar el flujo.

Disolución y reconstitución del polvo: se tuvieron en cuenta dos aspectos de estas mediciones. La primera indicación, la cinética, ilustra la rapidez del fenómeno. La segunda indicación era el grado máximo de disolución del polvo a los 2 minutos. Los resultados se muestran en las figuras 3-5.

Cinética de disolución: la medición de la cinética de disolución permite clasificar las muestras en dos grupos:

1. Las muestras nº 2728, 2930 y 3132 se disolvieron rápidamente.
2. La LDP no tratada se disolvió lentamente.

Sin embargo el método no discrimina entre las muestras que fluían bien (fig. 3). Nótese también que estos mismos tres polvos tuvieron una fluidez muy buena y un alto grado de cristalización, en contraste con la LDP no tratada.

Velocidad de reconstitución: la velocidad de reconstitución es más discriminativa (fig. 4).

1. La muestra nº 2930 (alta T-Tg, calentamiento prolongado) es la que mejor se reconstituye.
2. La muestra nº 2728 (alta T-Tg, calentamiento breve) tiene una cinética parecida a la nº 2930, pero algo más lenta.
3. La muestra nº 3132 (baja T-Tg, calentamiento prolongado) empezó la disolución con el mismo perfil que las dos primeras, pero luego se aminoró y solo alcanzó un máximo del 78% de reconstitución al cabo de 2 minutos.
4. La LDP no tratada tiene una cinética de reconstitución más lenta en comparación con los tres polvos tratados y alcanza un máximo del 76% de reconstitución al cabo de 2 minutos.

Para completar el análisis del perfil de reconstitución se expresó la proporción de polvo disuelto [%] al cabo de 6, 12, 21, 60 y 120 segundos (fig. 5 y tabla 7), lo cual da una indicación del nivel de reconstitución en cinco momentos.

Tabla 7: nivel de reconstitución de LDP en agua fría a 20°C en cinco momentos.

/ Tiempo de reconstitución	6 seg	12 seg	21 seg	60 seg	120 seg
Código de muestra /					
LDP tratada nº 2728	30,1	59,2	71,2	89,4	96,1
LDP tratada nº 2930	46,9	77,4	83,9	94,4	100,0
LDP tratada nº 3132	30,7	52,8	60,9	72,6	78,8
LDP no tratada	1,4	6,4	19,2	49,0	76,7

Un tratamiento térmico suave de las leches en polvo ajustadas a una determinada A_w mejora claramente la fluidez y la disolución en frío del polvo. Parece que la mejora se debe en primer lugar a T-Tg (diferencia entre la temperatura de tratamiento y la temperatura de transición vítrea) y en segundo lugar a la duración del proceso de calentamiento. En la LDP la humidificación y los procesos de tratamiento térmico cambiaron drásticamente la microestructura. Las partículas de los polvos tratados eran de menor tamaño y tenían una superficie rugosa con microporos. La rugosidad de la superficie, junto con los microporos, fue originada probablemente por la lactosa cristalizada. Los procesos también indujeron la glicación de la proteína láctea en un grado del 10 al 30% de lisina bloqueada.

Los polvos modificados pueden usarse del mismo modo que los polvos habituales. Por ejemplo, se pueden emplear

como ingrediente de bebidas líquidas. En concreto, gracias a su mejor fluidez y solubilidad, los polvos modificados son adecuados para usar en formulaciones secas de bebidas, sobre todo en aquéllas que son dispensadas por máquinas expendedoras o similares. Otro tipo de formulaciones líquidas incluye, por ejemplo, fórmulas infantiles, composiciones nutricionales para personas mayores o para pacientes con necesidades nutricionales especiales, por ejemplo para personas en fase de tratamiento o recuperación de quimioterapia o radioterapia o para personas que tienen disminuidas las funciones de absorción intestinal. Las proteínas glicadas se puede someter a tratamientos UHT o a otros tratamientos térmicos sin ser dañadas, conservando así sus excelentes propiedades nutritivas y su perfil de aminoácidos. Los polvos de la presente invención también se pueden emplear, solos o junto con otros ingredientes, como polvo para reconstituir en casa.

El proceso global de la presente invención produce un polvo con un grado de cristalización de lactosa comprendido entre el 10 y el 50%, y permite elaborar el polvo a escala industrial en formulaciones secas o líquidas.

La anterior descripción ilustra algunos de los productos y métodos para elaborarlos dentro del ámbito de la presente invención. Estos productos y métodos no deben considerarse de ninguna manera como limitativos de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Leche en polvo modificada, con un grado de cristalización de lactosa comprendido entre el 5 y el 50%, que incluye proteínas glicadas en un grado del 10 - 35% de lisina bloqueada.
2. Leche en polvo modificada según la reivindicación 1, en forma de leche desnatada, leche semidesnatada, concentrado de proteínas lácteas o suero de mantequilla.
3. Leche en polvo modificada según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, cuya capacidad de fluir es tal que el ángulo de reposo en un experimento de fluidez de polvo es inferior al 45° y/o menos del 15% del polvo permanece en un recipiente y/o más del 50% de las dosis están dentro de especificación en un ensayo de vaciado del recipiente.
4. Leche en polvo modificada según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, cuya solubilidad en agua a 20°C es tal que el porcentaje máximo de polvo disuelto al cabo de 2 minutos es > 95%.
5. Método para mejorar la solubilidad en agua fría y/o para mejorar la fluidez la leche en polvo, que consiste en cristalizar la lactosa en la leche en polvo y comprende las etapas de:
 - (a) ajustar la actividad acuosa del polvo entre 0,15 y 0,7;
 - (b) calentar el polvo a una temperatura entre 25°C y 55°C por encima de la temperatura de transición vítrea del polvo resultante de la etapa a) durante 10 minutos hasta 6 horas, para alcanzar un grado de cristalización de lactosa entre el 5 y el 50%;con lo cual el efecto combinado de las etapas (a) y (b) produce la glicación de las proteínas en un grado del 10-35% de lisina bloqueada.
6. El método según la reivindicación 5, que comprende las etapas de:
 - (a) ajustar la actividad acuosa del polvo entre 0,2 y 0,3;
 - (b) calentar el polvo a una temperatura entre 30°C y 45°C por encima de la temperatura de transición vítrea del polvo resultante de la etapa a) durante un tiempo inferior a 60 minutos.
7. El método según la reivindicación 5 o 6, que además comprende la etapa (c):
 - (c) enfriar y/o secar el producto de la etapa (b).
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el cual el polvo es de leche desnatada, leche semidesnatada, concentrado de proteínas lácteas o suero de mantequilla.
9. Método según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en el cual el polvo resultante contiene proteínas que están glicadas en un intervalo del 10 - 35% de lisina bloqueada.
10. Uso de una leche en polvo modificada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, como componente de una bebida en la cual el polvo se dosifica desde un recipiente o caja de una máquina expendedora de bebidas.
11. Uso de una leche en polvo modificada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, como componente de una bebida fría en la cual el polvo se mezcla con agua fría para producir una bebida fría.
12. Método para producir leche en polvo desnatada o semidesnatada según la reivindicación 1, que comprende las etapas de concentración de la leche desnatada o semidesnatada hasta un total de 45 a 58% de sólidos, secado por pulverización del concentrado en una torre, para obtener un polvo con una actividad acuosa entre 0,15 y 0,7, y calentamiento del polvo a una temperatura entre 25 y 55°C por encima de la temperatura de transición vítrea (Tg) del polvo resultante de la etapa a) durante 10 minutos hasta 6 horas.
13. Método según la reivindicación 12, que además comprende la etapa de enfriar y/o secar el producto tras la etapa de calentamiento.

FIG 1

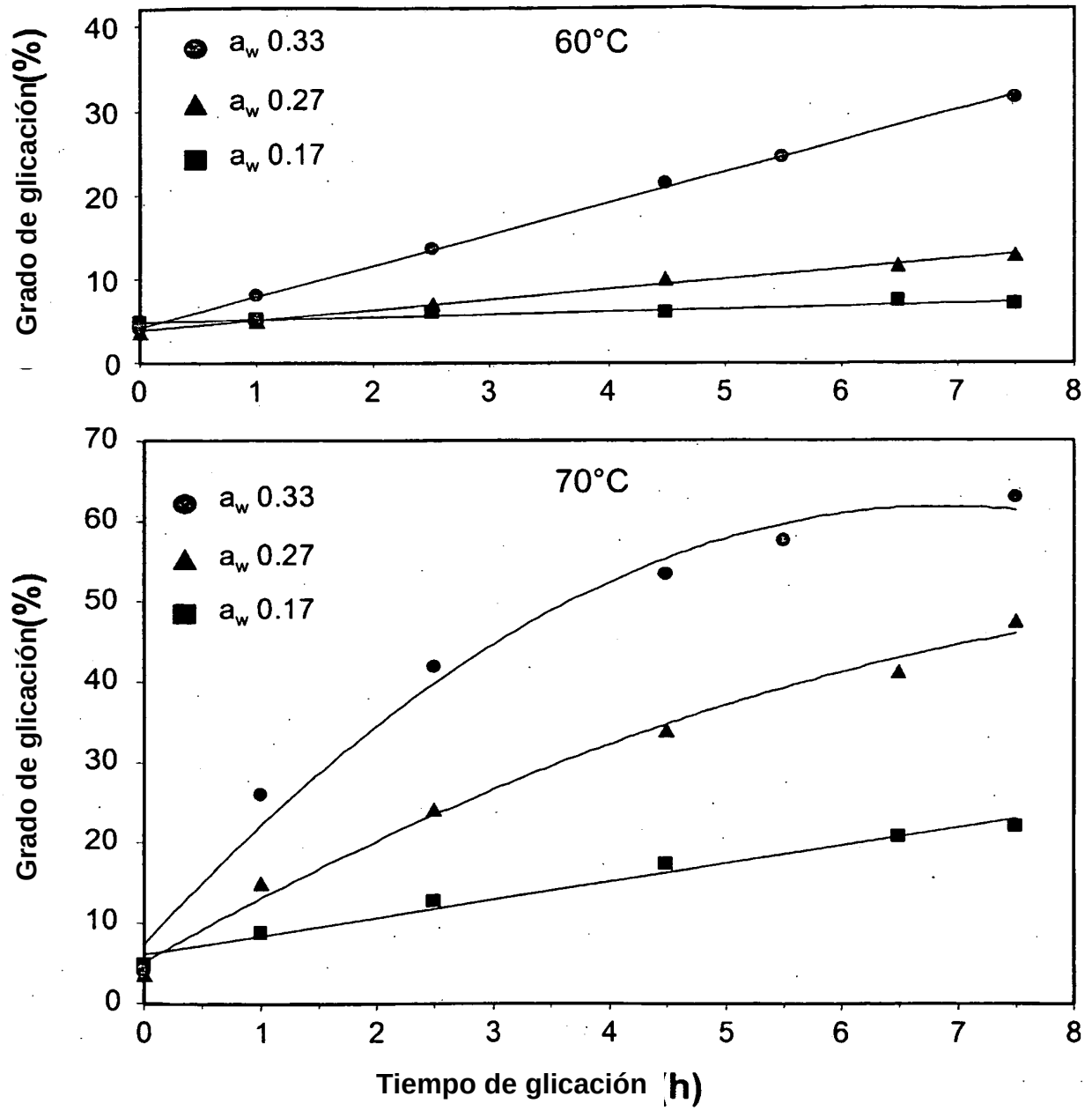


FIG 2

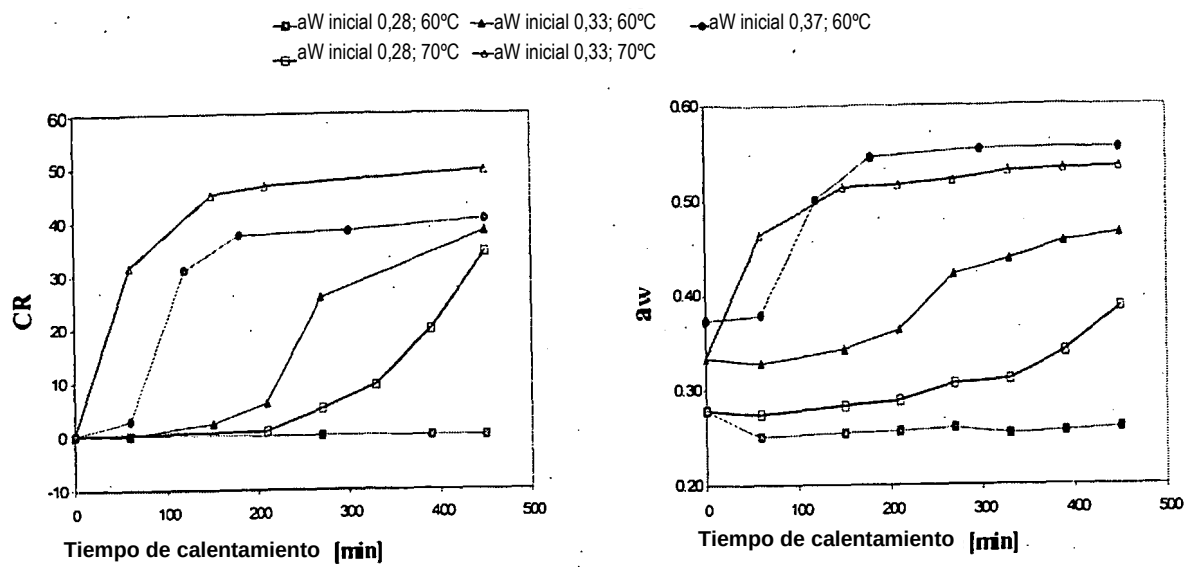


FIG 3

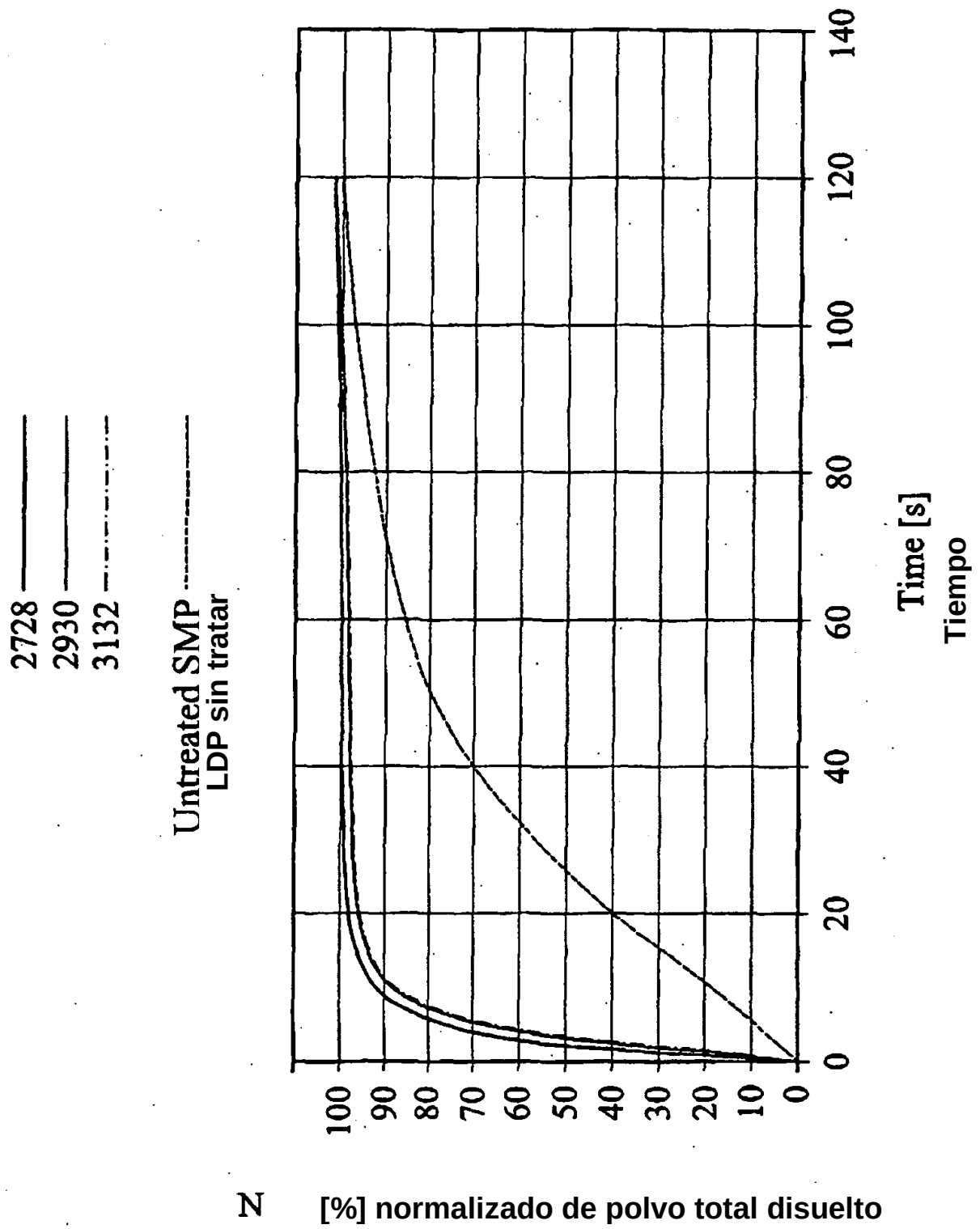


FIG 4

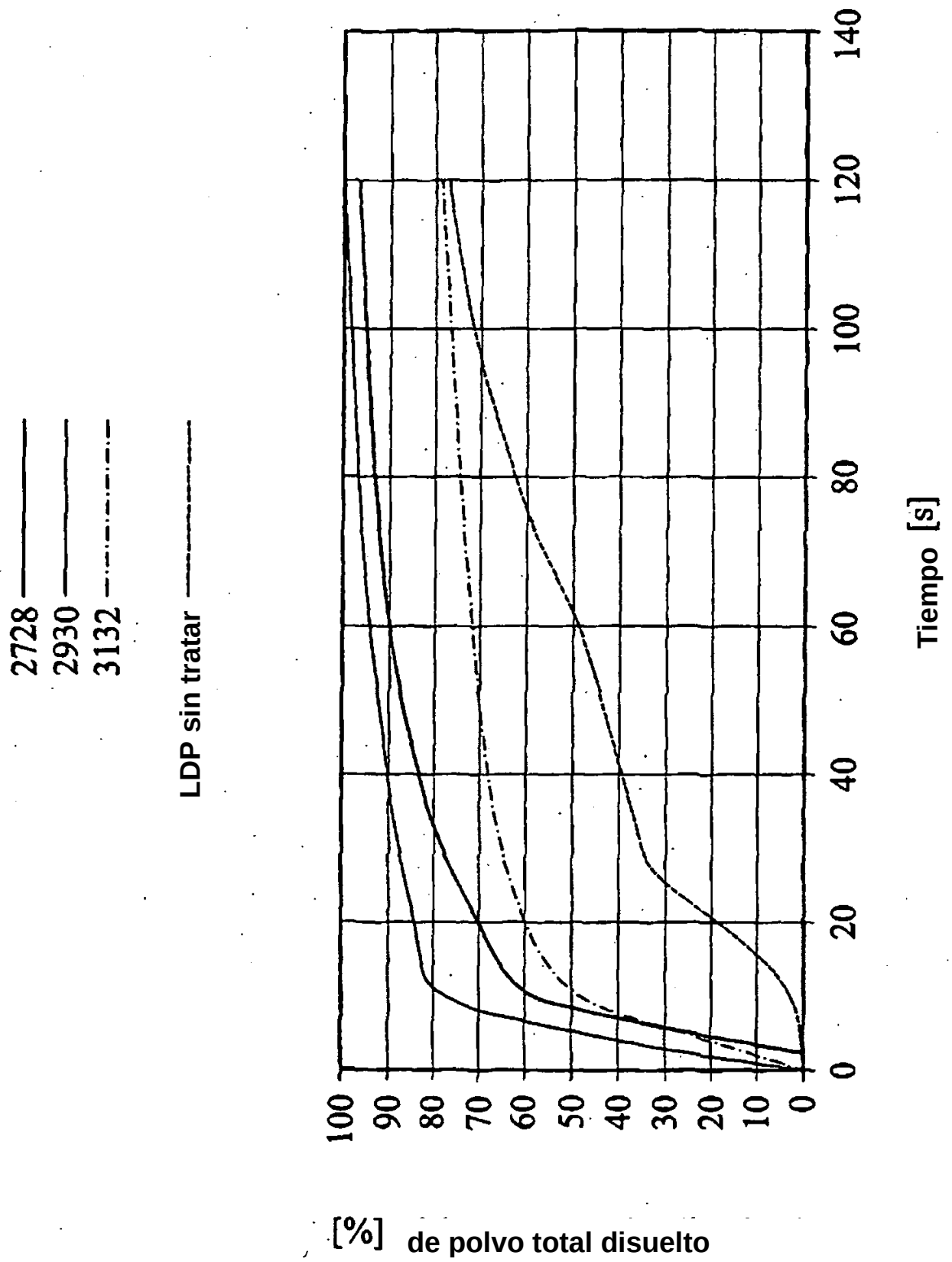
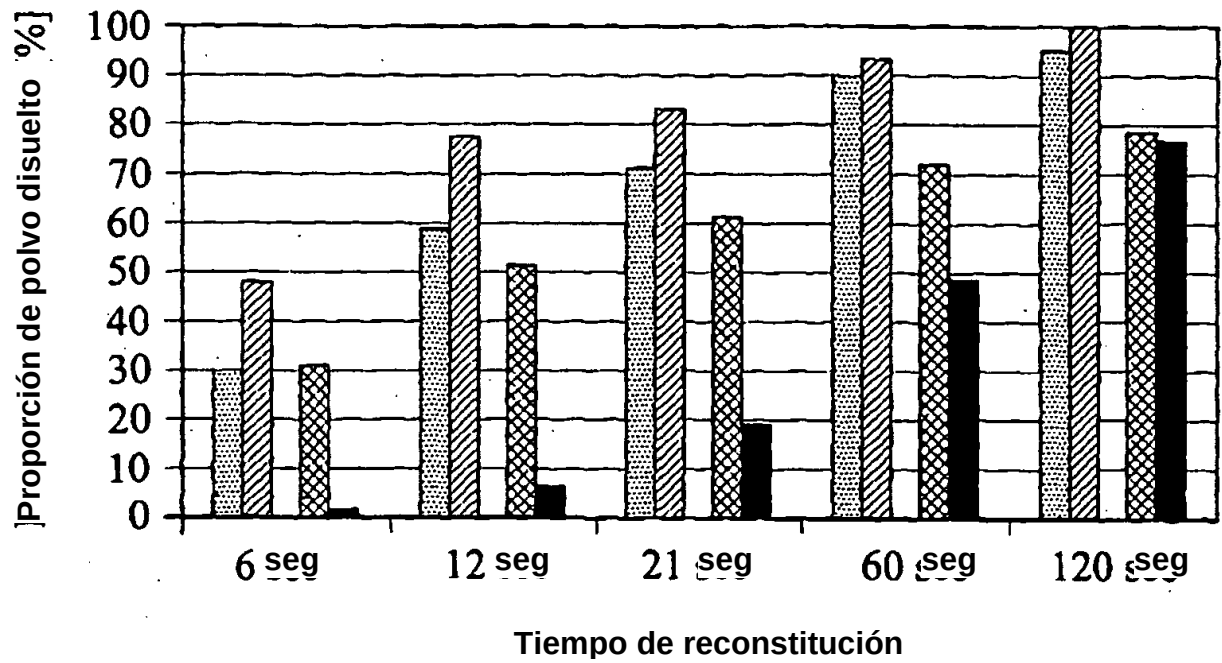


FIG 5



2728

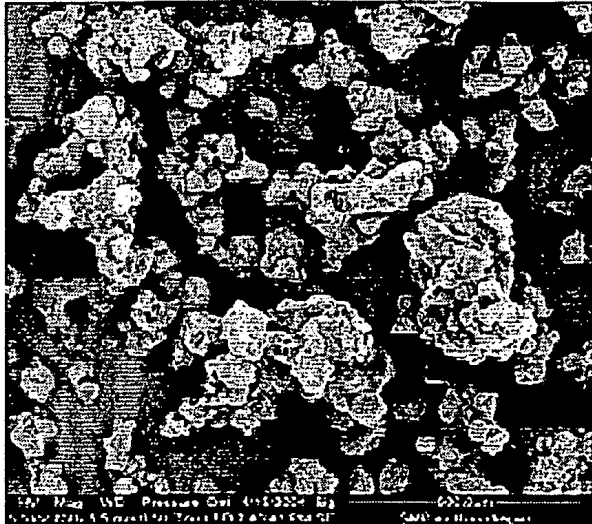
2930

3132

LDP no tratada

FIG 6

Leche desnatada en polvo sin tratar



Leche desnatada en polvo tratada térmicamente,
muestra 2728

