

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 399**

51 Int. Cl.:
A23L 3/3526 (2006.01)
A23L 3/3544 (2006.01)
C12C 5/04 (2006.01)
C07D 207/32 (2006.01)
C07D 309/40 (2006.01)
A23L 1/272 (2006.01)
A23L 2/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06716697 .5**
96 Fecha de presentación: **28.03.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1865796**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.12.2007**

54 Título: **Bebidas y productos alimenticios resistentes a los cambios de sabor inducidos por la luz, procesos para la fabricación de estos y composiciones para impartir dicha resistencia**

30 Prioridad:
29.03.2005 WO PCT/NL2005/000229

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.09.2012

73 Titular/es:
**HEINEKEN SUPPLY CHAIN B.V.
BURGEMEESTER SMEETSWEG 1
2382 PH ZOETERWOUDE, NL**

72 Inventor/es:
**HUGHES, Paul Shane;
BLOKKER, Peter;
BROUWER, Erik Richard;
ALEWIJN, Martinus y
VAN DER ARK, Richard**

74 Agente/Representante:
Tomas Gil, Tesifonte Enrique

ES 2 387 399 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Bebidas y productos alimenticios resistentes a los cambios de sabor inducidos por la luz, procesos para la fabricación de estos y composiciones para impartir dicha resistencia

5

Campo técnico de la invención

[0001] La presente invención se refiere a bebidas y productos alimenticios con resistencia aumentada a cambios de sabor inducidos por la luz y a composiciones que se pueden usar ventajosamente como aditivo en bebidas o productos alimenticios para prevenir o reducir cambios de sabor inducidos por la luz. La presente composición estable a la luz es especialmente adecuada para uso en bebidas o productos alimenticios que son propensos a desarrollar un sabor extraño como resultado de exposición a la luz y especialmente en tales bebidas o productos alimenticios que no son protegidos adecuadamente del impacto perjudicial de la luz por su embalaje.

10

15

[0002] La presente invención también incluye procesos para la producción de tales composiciones y procesos para hacer las bebidas y productos alimenticios mejorados, usando las composiciones según la invención.

Antecedentes de la invención

20

[0003] La formación de sabor extraño inducido por la luz es un problema bien conocido en la industria de la bebida y la alimentaria. Una variedad de reacciones generadoras de sabor extraño que son incitadas o aceleradas por exposición a la luz han sido descritas en la literatura científica. El índice en el que este progreso de reacciones generadoras de sabor extraño es normalmente aumentado espectacularmente por exposición a la luz con una longitud de onda por debajo de 500 nm, particularmente luz ultravioleta.

25

[0004] Cambios de sabor sensibles a la luz en bebidas y productos alimenticios se pueden inhibir eficazmente por embalaje de estas bebidas o productos alimenticios en un material que no transmite frecuencias de luz que promueven reacciones generadoras de sabor extraño. No obstante, para una variedad de cuestiones es a veces deseable emplear un material de embalaje que no muestra esta calidad de protección a la luz. En esos casos, la composición de la bebida o producto alimenticio necesita ser optimizada para conseguir estabilidad suficiente contra los cambios de sabor inducidos por la luz. Donde esto no se puede conseguir con los ingredientes usuales de tales bebidas o productos alimenticios, aditivos especiales estables a la luz pueden ser utilizados.

30

35

[0005] Se conoce en la técnica emplear una variedad grande de aditivos para la estabilización de bebidas y productos alimenticios contra la formación de sabor extraño inducido por la luz. Muchos de estos aditivos derivan su eficacia de su capacidad para inhibir reacciones generadoras de sabor extraño, por ejemplo, por depuración de uno o más de los reactivos y/o productos intermedios clave. Además, se han propuesto aditivos que eliminan el sabor extraño que causan productos de reacción (p. ej. formando un complejo no volátil) o que promueven degradación de estos productos reactivos a productos de sabor menos activos.

40

45

[0006] En vez de minimizar el impacto de reacciones generadoras de sabor extraño inducido por la luz, como se ha descrito anteriormente, es también posible prevenir que ocurran estas reacciones introduciendo un aditivo que neutraliza el impacto indeseado de dicha luz y particularmente el componente ultravioleta de dicha luz. La US 5,948,458 describe un método para la prevención de alteración, rancidez o defecto de color en un producto alimenticio líquido con lípidos insaturados y grasas provocadas por exposición del producto alimenticio líquido a luz ultravioleta comprendiendo el paso de adición a dicho producto alimenticio de una cantidad eficaz de absorción ultravioleta de fosfato de tricalcio.

50

55

[0007] La US 4,389,421 enseña la adición de compuestos orgánicos con grupos 1,8-epoxi, tales como 1,8-cineol, para prevenir o reducir significativamente sabor golpeado por la luz en las bebidas de malta. Es hipotético aquí que la adición de compuestos 1,8-epoxi a bebidas de malta prevenga la formación de metil butenil mercaptano previniendo escisión de un fragmento de cinco carbonos (cadena de isopentilo) de la cadena lateral de isohexenoilo de iso- α -ácidos, estos fragmentos de otra manera reaccionan con el grupo sulfhidrilo que forma el isopentil mercaptano (metil butenil mercaptano). Se declara que los compuestos 1,8-epoxi pueden prevenir formación de metil butenil mercaptano al reaccionar con el fragmento de isopentilo o al proteger la cadena lateral de isohexenoilo de fragmentación o bloqueo del grupo sulfhidril de reaccionar con el fragmento de isopentilo.

60

[0008] Muchos aditivos alimenticios que han sido propuestos para estabilización de bebidas o productos alimenticios contra formación de sabor extraño inducido por la luz se deben marcar como entidades químicas en el embalaje de producto. Con el propósito de aceptación del consumidor, a los fabricantes de bebidas y productos alimenticios no les gusta generalmente usar tales aditivos artificiales o químicos pero, en cambio, prefieren emplear aditivos que hacen las etiquetas de ingredientes lo más atractivas posible (etiquetas fáciles para el consumidor) y que entregan funcionalidad similar.

Resumen de la invención

[0009] Los inventores han descubierto que composiciones con niveles significativos de productos reactivos de Maillard se pueden usar ventajosamente como aditivos en bebidas y productos alimenticios para protegerlos contra los cambios de sabor inducidos por la luz, especialmente si estas composiciones han sido decoloradas antes siendo empleada como aditivos. Así, la presente invención proporciona una composición que contiene niveles sustanciales de productos reactivos de Maillard, incluyendo pirroles sustituidos y piranonas sustituidas (p. ej. maltol), esta composición es posteriormente caracterizada por el hecho de que esta combina una alta absorción de radiación UV (a 280 nm) con una baja absorción de luz visible a 560 nm.

[0010] La reacción de Maillard, también llamada pardeamiento no enzimático, es una cascada compleja de reacciones implicando compuestos carbonilo y amino, tales como azúcares reductores y aminoácidos. La reacción entre azúcares y grupos amino fue primero descrita en 1908 por dos ingleses, Ling y Malting, que consideraron formación de color en la cerveza. En 1912, Louis-Camille Maillard describió una reacción de pardeamiento entre azúcares reductores y grupos amino. A pesar de no ser el primer en informar de la reacción, Maillard fue el primero en darse cuenta de la importancia de la reacción en áreas tan diversas patología de planta, geología y medicina. En tecnología alimenticia, la reacción de Maillard juega un papel central en el desarrollo de color, aroma, sabor, textura y valor nutritivo de alimentos procesados y cocinados.

[0011] Composiciones con cantidades significativas de productos reactivos de Maillard son bien conocidas en la técnica, particularmente en el campo de los aromatizantes. Estas composiciones conocidas típicamente muestran un color intenso marrón debido a la presencia de melanoidinas así llamadas, es decir, polímeros de nitrógeno marrones y copolímeros que son productos finales de la reacción de Maillard. Además, estas composiciones conocidas típicamente muestran una proporción de absorción $A_{280/560}$ bien debajo de 100.

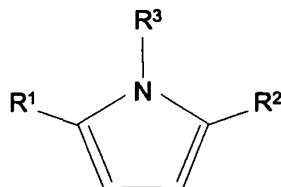
[0012] Es un aspecto esencial de la composición estable a la luz de la presente invención que el nivel de melanoidinas en dicha composición ha sido sustancialmente reducido mientras se retienen los productos reactivos Maillard moleculares bajos que se cree que previenen cambios de sabor inducidos por la luz. Así, la presente composición típicamente tiene una proporción de absorción $A_{280/560}$ de al menos 100.

[0013] Los productos reactivos de Maillard contenidos en la presente composición son capaces de absorber radiación UV. Maltol, por ejemplo, tiene un máximo de absorción de UV a 274 nm y 3,5-dihidroxi-6-metil-2,3-dihidropirranona a 296 nm. 2-Acetilpirrol tiene un máximo de absorción de UV a 290 nm y ambos pirrol-2-aldehído y 5-hidroximetil-1-(3-metil-butyl)-1H-pirrol-2-carbaldehído tienen un máximo de absorción de UV a 293 nm. Aunque los inventores creen que las propiedades ventajosas de la presente composición están principalmente asociadas a las propiedades de absorción de UV de productos reactivos de Maillard, es posible que estas propiedades de protección deriven parcialmente de otras calidades intrínsecas de estas sustancias.

Descripción detallada de la invención

[0014] Por consiguiente, un aspecto de la presente invención se refiere a una composición con

(A) al menos 10 μg de pirroles sustituidos por kg de sustancia seca, dichos pirroles sustituidos se representan por la siguiente fórmula I:



donde R^1 representa un hidrocarbilo opcionalmente oxigenado comprendiendo 1-6 átomos de carbono; R^2 representa hidrógeno o un hidrocarbilo opcionalmente oxigenado comprendiendo 1-6 átomos de carbono; y R^3 representa hidrógeno o un residuo lineal o ramificado de alquilo C_1-C_5 ;

y

(B) al menos 100 mg por kg de sustancia seca, preferiblemente al menos 500 mg por kg de sustancia seca de un piranona seleccionada del grupo que consiste en maltol, 2,3-dihidro-3,5-dihidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona (DDMP) y combinaciones estos;

esta composición, cuando se disuelve en agua a un contenido en sustancias secas de 0,1 % en peso, muestra:

- i. una absorción a 280 nm (A_{280}) superior a 0,01, preferiblemente superior a 0,05 y
- ii. una proporción de absorción $A_{280/560}$ de al menos 100, preferiblemente de al menos 200.

[0015] La formación de los productos de reacciones de Maillard B (maltol y DDMP) depende de las condiciones de reacción empleadas. Es factible para manipular las condiciones de reacción de manera que cantidades grandes de maltol son formadas, pero solo cantidades mínimas de DDMP y viceversa. Ambas composiciones con niveles significativos de maltol y composiciones con niveles significativos de DDMP pueden ventajosamente ser empleadas conforme a la invención.

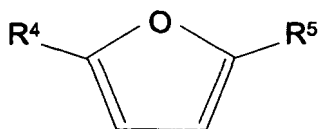
[0016] Una característica importante de la composición estable a la luz según la invención es su absorción relativamente alta de luz UV en el intervalo de 250-400 nm y especialmente en el intervalo de 250-350 nm. La absorbancia a 280 nm, es decir A_{280} , es una buena medida para esta calidad particular. Típicamente, la presente composición muestra un A_{280} superior a 0,05, preferiblemente superior a 0,1 y de forma más preferida superior a 0,3. El A_{280} se determina en relación a % de sólidos como se describe en este caso debajo bajo "Intensidad de color", excepto que la absorbancia se mide a 280 nm en vez de 610 nm.

[0017] Otra característica importante de la presente composición es la proporción de absorción $A_{280/560}$. La composición estable a la luz combina una absorción relativamente alta de luz UV, particularmente a longitudes de onda en el intervalo de 250 a 400 nm, con una absorción relativamente-baja de luz visible, como se demuestra por una proporción de la absorción de luz a longitudes de onda 280 nm y 560 nm ($A_{280/560}$) de al menos 100, preferiblemente de al menos 200. Más preferiblemente, la presente composición tiene una proporción de absorción $A_{280/560}$ de al menos 250, más preferiblemente de al menos 400, incluso más preferiblemente de al menos 500 y de forma más preferida de al menos 1000.

[0018] El término "longitud de onda", como se usa en aquí, se refiere a una longitud de onda de luz, a menos que se indique de otra manera. Siempre que se hace referencia aquí a "absorción", a menos que se indique de otra manera, esto se refiere a absorción de luz.

[0019] La presente composición es particularmente eficaz en impartir propiedades estables a la luz si esta contiene pirroles sustituidos en una concentración de al menos 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, más preferiblemente al menos 250 $\mu\text{g}/\text{kg}$, y de forma más preferida al menos 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$. La concentración de maltol y/o DDMP en la presente composición es ventajosamente 100 mg/kg, preferiblemente al menos 200 mg/kg, más preferiblemente al menos 500 mg/kg y de forma más preferida al menos 2000 mg/kg.

[0020] Otro producto de reacción de Maillard que se puede encontrar en cantidad significativa en la presente composición incluye furanos sustituidos representados por la siguiente fórmula:



donde R^4 representa un hidrocarbilo opcionalmente oxigenado comprendiendo 1-6 átomos de carbono y R^5 representa hidrógeno. Típicamente la concentración de dichos furanos sustituidos en la presente composición es al menos 100 mg/kg, preferiblemente al menos 150 mg/kg y de forma más preferida al menos 250 mg/kg. Conforme a una forma de realización particularmente preferida, el furano sustituido representa 5-hidroxi metil-furfural.

[0021] En una forma de realización preferida de la invención, los pirroles sustituidos se representan por la fórmula I anterior, donde R^1 representa un hidrocarbilo oxigenado comprendiendo 1-6, preferiblemente 1-4 átomos de carbono. Incluso más preferiblemente, R^1 representa un residuo de hidrocarbilo oxo-sustituido comprendiendo 1-3, preferiblemente 1-2 átomos de carbono. Según aún forma de realización más preferida, R^1 representa $-(\text{CO})\text{CH}_3$ o CHO.

[0022] Según otra forma de realización preferida, R^2 en la fórmula I representa hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ o un hidrocarbilo oxigenado comprendiendo 1-2 átomos de carbono. Más preferiblemente, R^2 representa hidrógeno, metilo, CH_2OH o CHO. Incluso más preferiblemente, R^2 representa hidrógeno, metilo o CH_2OH . Según una forma de realización particularmente preferida, R^2 representa hidrógeno. Según otra forma de realización particularmente preferida, R^2 representa CH_2OH .

[0023] R^3 representa preferiblemente hidrógeno, metilo o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$. Según una forma de realización particularmente preferida, R^3 representa hidrógeno. Según otra forma de realización particularmente preferida, R^3 representa $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$. Según otra forma de realización preferida, R^3 representa metilo.

[0024] Conforme a una forma de realización particularmente preferida el pirrol sustituido es seleccionado del grupo que consiste en 2-acetilpirrol, pirrol-2-carboxaldehído, metil-pirrol-2-carboxaldehído, 5-hidroxi metil-1-(3-metil-butil)-1H-pirrol-2-carbaldehído y combinaciones de estos. En una forma de realización ventajosa, el pirrol sustituido es 2-acetilpirrol. En otro, forma de realización igualmente ventajosa, el pirrol sustituido es 5-hidroxi metil-1-(3-metil-butil)-1H-pirrol-2-carbaldehído.

- [0025] En otra forma de realización preferida, la presente composición contiene al menos 100 mg, preferiblemente al menos 1000 mg, más preferiblemente al menos 5000 mg, incluso más preferiblemente al menos 10000 mg y de forma más preferida al menos 20000 mg de 2,3-dihidro-3,5-dihidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona (DDMP) por kg de sustancia seca.
- 5 [0026] En otra forma de realización preferida de la invención, la composición estable a la luz contiene al menos 100 mg, preferiblemente al menos 500 mg, más preferiblemente al menos 1000 mg y de forma más preferida al menos 2000 mg de maltol por kg de sustancia seca.
- 10 [0027] La cantidad de 5-hidroximetil-1-(3-metil-butil)-1H-pirrol-2-carbaldehído contenida en la presente composición estable a la luz preferiblemente es al menos 1 µg, más preferiblemente al menos 3 µg, incluso más preferiblemente al menos 6 µg y de forma más preferida al menos 10 µg por kg de sustancia seca. Los inventores han observado que 5-hidroximetil-1-(3-metil-butil)-1H-pirrol-2-carbaldehído es particularmente eficaz en la inhibición de la formación de sabor extraño por insolación.
- 15 [0028] Las propiedades estabilizantes de luz de la presente composición son particularmente apreciadas en el caso de la composición que comprende los furanos sustituidos y maltol/DDMP en las cantidades indicadas.
- [0029] La presente composición estable a la luz es adecuadamente preparada empezando a partir de una mezcla reactiva que contiene azúcar reductor. Ya que normalmente algo del residuo de azúcar reductor no reacciona, la presente composición contiene típicamente al menos 0,1% de azúcares reductores en peso de sustancia seca. Preferiblemente, la presente composición contiene al menos 0,5%, más preferiblemente al menos 1% y de forma más preferida al menos 3% de azúcares reductores en peso de sustancia seca.
- 20 [0030] La presente composición normalmente también contiene una cierta cantidad de 1-amino-1-deoxi-2-cetosas (productos de transposición de Amadori). Estas sustancias se forman durante los estadios iniciales de la reacción de Maillard. Típicamente, la presente composición contiene al menos 10 µg por kg de sustancia seca de 1-amino-1-deoxi-2-cetosas. De forma más preferida, las composiciones contienen al menos 100 µg por kg de sustancia seca de cetosas.
- 25 [0031] La presente composición es conveniente para estabilizar una amplia variedad de bebidas y productos alimenticios contra los cambios de sabor inducidos por la luz. Resultados mejores, no obstante, se obtienen en agua que contiene productos alimenticios, productos alimenticios particularmente hidrosolubles continuos. Para evitar que el uso de la presente composición en estos productos provoque precipitación, se prefiere que la presente composición estable sea de manera esencial completamente soluble en agua. Preferiblemente, la presente composición es de manera esencial completamente soluble en agua hasta un contenido en sustancias secas de al menos 0,01 % en peso, más preferiblemente hasta un contenido en sustancias secas de al menos 0,05 % en peso, de forma más preferida hasta 0,1 % en peso.
- 30 [0032] Como se ha menciona en este documento, la presente composición estable a la luz preferiblemente no contiene más que cantidades menores de las melanoidinas. Melanoidinas son relativamente moléculas grandes que pueden idóneamente ser quitadas después de finalización de la reacción de Maillard mediante filtración u otra técnica de separación que habilita separación basándose en peso molecular, tamaño, hidrofobicidad o carga. La composición resultante típicamente contiene menos de 30%, preferiblemente menos de 20%, más preferiblemente menos de 15%, incluso más preferiblemente menos de 10% y de forma más preferida menos de 5%, en peso de sustancia seca, de componentes con un peso molecular de más de 30 kDa. Más particularmente, las cantidades mencionadas se refieren a los componentes con un peso molecular en exceso de 10 kDa, incluso más particularmente en exceso de 5 kDa y más particularmente en exceso de 1 kDa. La cantidad de componentes con un peso molecular en exceso de 30 kDa contenida en la presente composición se determina pasando una solución acuosa de dicha composición sobre un filtro Millipore® YM30. Filtros Millipore® YM10 y YM1 se pueden usar para determinar contenido de componentes con un peso molecular en exceso de 10 kDa y 1 kDa respectivamente. Se observa que técnicas diferentes para determinar el contenido de altos componentes moleculares puede producir resultados diferentes. Por lo tanto, se debe entender que los números de kDa nombrados dentro de esta solicitud se definen en relación a la metodología anteriormente descrita.
- 35 [0033] El nivel reducido de melanoidinas y sustancias que contribuyen al color es también evidente por una baja intensidad de color, particularmente a longitudes de onda alrededor de 600 nm. En una forma de realización particularmente preferida de la invención, la presente composición estable a la luz tiene una intensidad de color a 610 nm no superior a 0,024, preferiblemente no superior a 0,01 como calculado aquí. Incluso más preferiblemente, dicha intensidad de color es no superior a 0,003 como calculado aquí. Un método adecuado para determinar la intensidad de color a 610 nm se describe abajo.
- 40 [0034] La presente composición es ventajosamente proporcionada en una forma relativamente concentrada, por ejemplo con un contenido de sólidos de al menos 10 % en peso. Más preferiblemente, el contenido de sólidos es al menos 20 % en peso, de forma más preferida al menos 30 % en peso. La presente composición puede tomar la forma de un líquido, un jarabe, una pasta, un polvo, gránulos o comprimidos. Preferiblemente, la presente composición contiene menos de 80 % en peso, más preferiblemente menos de 70 agua % en peso.
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

- 5 [0035] La composición estable a la luz según la invención puede adecuadamente incluir aditivos tales como antioxidantes, emulsionantes y materiales portadores. Preferiblemente, no obstante, la presente composición no contiene cualquier ingrediente que no es considerado "natural", es decir, que necesita ser marcado como "artificial", "sintético" o "químico". Además, la presente composición contiene preferiblemente menos de 10%, más preferiblemente menos de 5% caramelo o caramelo decolorado, en peso de sustancia seca. Además, la presente composición contiene preferiblemente menos de 0,3%, más preferiblemente menos de 0,1% en peso de sustancia seca de una fructosazina seleccionada del grupo que consiste en 2,5-deoxifruktosazina, 2,6-deofruktosazina, 2,5-fruktosazina, 2,6-fruktosazina y combinaciones de estas.
- 10 [0036] Los inventores han observado que resultados particularmente buenos son obtenidos si la presente composición estable a la luz contiene al menos 30%, preferiblemente al menos 50% de materia derivada de cereales en peso de sustancia seca. Conforme a una forma de realización particularmente preferida, el material derivado de cereales deriva de un cereal seleccionado del grupo de cebada, trigo, arroz, centeno, maíz, sorgo y combinaciones de estos. Incluso más preferiblemente, el material deriva de cereales seleccionados del grupo de cebada, trigo, centeno y combinaciones de estos, siendo cebada más preferida.
- 15 [0037] Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de la presente composición estable a la luz como un aditivo para prevenir o reducir cambios de sabor inducidos por la luz en bebidas o productos alimenticios. Típicamente, la presente composición se introduce en la bebida o producto alimenticio en una cantidad de al menos 0,01 % en peso, preferiblemente de al menos 0,02 % en peso y más preferiblemente de al menos 0,03 % en peso, calculado basándose en la cantidad de sustancia seca introducida. Típicamente la cantidad introducida no excede 1 % en peso, preferiblemente esta no excede 0,5 % en peso, más preferiblemente esta no excede 0,3 % en peso, de nuevo calculado basándose en la cantidad de sustancia seca introducida.
- 20 [0038] Según una forma de realización particularmente preferida, la presente composición estable a la luz se añade a cerveza, preferiblemente antes de fermentación. La composición puede ser añadida antes, durante o después de ebullición del mosto. Preferiblemente, la composición se añade durante o después ebullición del mosto.
- 25 [0039] La presente composición es especialmente adecuada para evitar cambios de sabor inducidos por la luz en bebidas y productos alimenticios que contienen cantidades significativas de riboflavina, esta sustancia puede hacer de fotoiniciador. La composición es particularmente ventajosamente usada en bebidas y productos alimenticios que contienen al menos 10 µg/kg (ppb) de riboflavina, más preferiblemente al menos 50 µg/kg de riboflavina y de forma más preferida al menos 100 µg/kg de riboflavina.
- 30 [0040] Los beneficios de la presente composición estable a la luz son particularmente pronunciados si dicha composición se utiliza para estabilizar bebidas embotelladas. El término "bebida embotellada" abarca bebidas en los contenedores de vidrio (p. ej. botellas, jarras, etc.) al igual que bebidas en plástico transparente a la luz, tal como plástico basado en polietileno (p. ej. polietileno (PE), tereftalato de polietileno (PET) y/o naftalato de polietileno (PEN); policarbonato; PVC; y/o polipropileno. En una forma de realización particularmente preferida, la presente composición estable a la luz se usa como un aditivo, particularmente un aditivo estable a la luz, en bebidas embotelladas en vidrio verde, claro (p. ej. pedernal) o azul. De forma más preferida, se usa como aditivo en bebidas embotelladas en el vidrio claro o verde.
- 35 [0041] La presente invención abarca el uso de la composición estable a la luz en una amplia variedad de bebidas, incluyendo cerveza, refrescos, licores, zumos, bebidas lácteas, etc. En una forma de realización particularmente preferida, la composición se utiliza para prevenir o reducir cambios de sabor inducidos por la luz en las bebidas de malta, tales como cerveza, cerveza de alta fermentación, licor de malta, portadores, cerveza con gaseosa y otros que se hacen o contienen extractos fermentados de malta. La presente composición estable a la luz es usada particularmente de manera ventajosa para mejorar estabilidad a la luz de cerveza, más preferiblemente de cerveza relativamente pálida, por ejemplo, cerveza con un valor de color EBC inferior a 25, más preferiblemente inferior a 15, de forma más preferida inferior a 12. Un método adecuado para determinar el valor de color EBC es descrito abajo.
- 40 [0042] Es bien conocido en la industria cervecera que exponer bebidas fermentadas, tales como cerveza, cerveza de alta fermentación, portadores, cerveza negra y similares (aquí genéricamente referidos como "cerveza"), a la luz del sol o luz artificial, tiene un efecto perjudicial en la calidad sensorial de estas bebidas. Para ser más precisos, se sabe que exposición a la luz provoca el desarrollo del sabor así llamado "skunky (a mofeta)", que es a veces también referido como sabor "sunstruck (de insolación)" o "light struck (velado por la luz)". En general, formación de insolación en la cerveza se promueve de manera particular fuertemente por luz con una longitud de onda de 250-550 nm. En general se puede decir, más corta la longitud de onda, más alto es el índice en el que sabor de insolación es formado.
- 45 [0043] Se cree que compuestos volátiles con azufre son responsables del sabor de insolación. Estos compuestos con azufre se piensa que se forman al menos en parte por reacción de otros compuestos que contienen azufre con componentes de lúpulo degradado fotoquímicamente en la bebida. Cantidades extremadamente pequeñas de estos compuestos sulfúricos son suficientes para impartir un sabor de insolación a una bebida y para hacer esta menos aceptable para el consumidor (cf. por ejemplo, Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., Vol. 4, pages 22 - 63, 1992* y solicitud de patente US nº 2002/0106422).
- 50
- 55
- 60
- 65

5 [0044] La reacción fotoquímica que lleva a las sustancias con azufre que provocan sabor de insolación se cree que es asistido por la presencia de riboflavina. La riboflavina puede hacer de fotoiniciador en una bebida y está presente en la cerveza en cantidades significativas. La riboflavina en la cerveza emana principalmente de la malta usada en esta. En menor medida también lúpulo y la acción de levadura durante la fermentación puede contribuir al contenido de riboflavina de la cerveza (cf. por ejemplo, *"Kinetics of Riboflavin Production by Brewers Yeast" by Tamer et al., pages 754-756 Enzyme Microb. Technology, 1988, Vol. 10, December*).

10 [0045] Para resolver el problema de insolación se ha propuesto para reducir la cantidad de riboflavina en la cerveza (*"Sunstruck Flavour Formation in Beer" by Sakuma et al. ASBC Journal*). Eliminación de riboflavina se puede realizar por descomposición, por ejemplo, usando radiación actínica (US 3,787,587, US 5,582,857 y US 5,811,144). La cantidad de riboflavina presente en la cerveza puede también ser reducida tratando la cerveza con arcilla absorbente (US 6,207,208) o por co-fermentación con una combinación de levadura y *Leuconostoc mesenteroides* (US 6,514,542). También se ha sugerido usar proteína de unión de riboflavina inmovilizada para eliminar riboflavina o para añadir dicha proteína a una bebida para inactivar riboflavina (EP-A 0 879 878). La presente composición estable a la luz es particularmente eficaz en que previene el desarrollo de sabor de insolación en la cerveza, especialmente en la cerveza que se almacena en un recipiente que es transparente a la luz, particularmente un recipiente que es transparente a la luz con una longitud de onda en el intervalo de 330-360 nm, más particularmente un recipiente que es transparente a un espectro más amplio de luz en el intervalo de 320-400 nm.

20 [0046] Una principal fuente del sabor de insolación en la cerveza es 3-metil-2-buteno-1-tiol (3-MBT). El valor de umbral sensorial para esta sustancia en agua es solo unos ng/kg (ppt). 3-MBT se cree que es formado por la reacción entre riboflavina excitada por luz (en gran medida originada del componente de malta) y los principios que amargan en la cerveza, los iso- α -ácidos, que se originan principalmente de lúpulo. El uso de la presente composición estable a la luz en una cantidad eficaz para inhibir cambios de sabor inducidos por la luz es evidente por una reducción en el índice de formación 3-MBT por al menos 30%, preferiblemente por al menos 50%, más preferiblemente al menos 60%, incluso más preferiblemente al menos 70% y de forma más preferida por al menos 80%.

30 [0047] La presente invención también proporciona un método de fabricación de una bebida o un producto alimenticio que es resistente a cambios de sabor inducidos por la luz, este método comprende introducción de la composición estable a la luz como se ha descrito anteriormente. En una forma de realización preferida el método mencionado comprende introducción en la bebida o producto alimenticio de la composición estable a la luz en una cantidad de entre 0,01 y 5 % en peso, preferiblemente de entre 0,02 y 3 % en peso calculado basándose en la cantidad de sustancia seca introducida.

35 [0048] Además, la presente invención abarca una bebida o producto alimenticio que es resistente a cambios de sabor inducidos por la luz y que ha sido obtenido por tal método.

40 [0049] Otro aspecto de la invención se refiere a una bebida con lúpulo que muestra un valor de color EBC inferior a 25, preferiblemente inferior a 15, más preferiblemente inferior a 12, comprendiendo al menos al menos 0,3 $\mu\text{g/l}$ de pirroles sustituidos tal y como se definió en este documento antes y al menos 300 $\mu\text{g/l}$ de maltol y/o DDMP. Estabilidad contra los cambios de sabor inducidos por la luz es particularmente eficazmente realizada si el lúpulo con bebida contiene al menos 1 $\mu\text{g/l}$, más preferiblemente al menos 5 $\mu\text{g/l}$ y de forma más preferida al menos 20 $\mu\text{g/l}$ de pirroles sustituidos. Asimismo, dicha bebida contiene preferiblemente al menos 1 mg/l, más preferiblemente al menos 3 mg/l y de forma más preferida al menos 6 mg/l maltol y/o DDMP.

45 [0050] Según una forma de realización particularmente preferida, la presente bebida con lúpulo comprende al menos 5 mg/l, preferiblemente al menos 10 mg/l, más preferiblemente al menos 20 mg/l de maltol.

50 [0051] Según otra forma de realización preferida la bebida con lúpulo comprende al menos 40 mg/l, preferiblemente al menos 60 mg/l de 2,3-dihidro-3,5-dihidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona.

[0052] Según otra forma de realización preferida, la bebida con lúpulo comprende al menos 5 ng/l, preferiblemente al menos 10 ng/l, más preferiblemente al menos 25 ng/l de 5-hidroximetil-1-(3-metil-butil)-1H-pirrol-2-carbaldehído.

55 [0053] Las concentraciones de maltol, 2,3-dihidro-3,5-dihidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona y/o 5-hidroximetil-1-(3-metil-butil)-1H-pirrol-2-carbaldehído en las bebidas y composiciones según la presente invención pueden ser adecuadamente determinadas mediante los métodos analíticos descritos abajo bajo el título "Métodos".

60 [0054] Preferiblemente, la bebida con lúpulo es una bebida a base de cereales fermentada. Más preferiblemente, la bebida con lúpulo es cerveza, solución de malta, portadores, cerveza con gaseosa, u otra bebida que contiene o hecha de extractos de lúpulo. Incluso más preferiblemente, la bebida es cerveza, de forma más preferida, cerveza de fermentación baja. En una forma de realización particularmente preferida, la bebida con lúpulo tiene un color amarillento o amarillo, es decir, esta no tiene un color de color café asociado al uso de cantidades significativas de colorante de caramelo.

65

[0055] Como se explica en este documento antes, los beneficios de la presente composición estable a la luz serán particularmente aparentes en productos sensibles a la luz que han sido empaquetados en contenedores que son transparentes a la luz con una longitud de onda inferior a 500 nm, especialmente inferior a 400 nm, por ejemplo, vidrio azul y verde claro. Consecuentemente, en una forma de realización preferida, la presente bebida con lúpulo es embotellada en, vidrio azul o verde claro, especialmente en vidrio verde o claro.

[0056] Otro aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para la producción de una composición que puede adecuadamente ser usado como un aditivo para mejorar la estabilidad de bebidas o productos alimenticios contra los cambios de sabor inducidos por la luz, dicho proceso comprendiendo:

- provisión de una mezcla reactiva de Maillard con:

c 0,3-35 % en peso de compuestos de amino seleccionados del grupo que consiste en aminoácidos, péptidos, proteínas y combinación de estos;

c 10-90 % en peso de carbohidratos, incluyendo dichos carbohidratos, calculados en peso de la mezcla reactiva, 0,5-80 % en peso de uno o más azúcares reductores seleccionados del grupo que consiste en maltosa, isomaltosa, maltotriosa, glucosa y fructosa; y
c 0-20 agua % en peso;

donde al menos 20 % en peso de los componentes secos contenidos en la mezcla reactiva son derivados de cereales;

- calentamiento de dicha mezcla reactiva de Maillard a una temperatura (T) de al menos 80 °C durante un periodo (P) de al menos 10 segundos para obtener un producto de reacción que, cuando se disuelve en agua a un contenido en sustancias secas de 0,1 % en peso, muestra una absorción a 560 nm de al menos 0,1.; y
- decoloración de dicho producto de reacción para aumentar su proporción de absorción $A_{280/560}$ por al menos 100%.

[0057] Según una forma de realización particularmente preferida, la mezcla reactiva de Maillard contiene al menos 50% en peso de sustancia seca de complementos de elaboración, incluyendo al menos 30% en peso de sustancia seca, preferiblemente al menos 50% en peso de sustancia seca de cereal seleccionado del grupo de cebada, trigo, arroz, centeno, maíz, sorgo y combinaciones de estos.

[0058] Típicamente, la combinación de compuestos de amino y carbohidratos constituye al menos 60 % en peso de la sustancia seca contenida en la mezcla reactiva de Maillard. Preferiblemente los compuestos de amino y carbohidratos son derivados de cereales.

[0059] Las condiciones de calefacción empleadas para incitar reacciones de Maillard preferiblemente cumplen los siguiente requisitos: $4000 \leq P \times 1,5^{(T-70)/10} \leq 2.000.000$ P siendo expresado en segundos y T en °C.

[0060] Es un aspecto esencial del presente proceso que las reacciones Maillard inducidas por el calor producen un pardeamiento significativo del producto de reacción. Así, según una forma de realización preferida, el producto de reacción obtenido después de tratamiento con calor cuando se disuelve en agua en un contenido en sustancias secas de 0,1 % en peso, muestra una absorción a 560 nm de al menos 0,3, más preferiblemente de al menos 1,0..

[0061] Decoloración del producto de reacción según la presente invención produce una reducción sustancial de la absorción a 560 nm, mientras que las características de absorción de UV permanecen en gran medida inalteradas. Así, según una forma de realización particularmente preferida, el producto de reacción obtenido después de tratamiento con calor se decolora para aumentar su proporción de absorción $A_{280/560}$ por al menos 300%.

[0062] El presente proceso normalmente produce un rendimiento considerable en forma de la presente composición estable a la luz. Típicamente, el rendimiento del presente proceso está en el intervalo de 5-90%, especialmente en el intervalo de 10-80%. En una forma de realización particularmente preferida, el presente proceso produce un composición estable a la luz según la presente invención en un rendimiento de al menos 20%.

Métodos

Contenido de sólidos

[0063] El contenido de sólidos de un material se determina por secado de prueba A sobre un portador compuesto por arena cuarzosa pura que pasa una criba n°. 40 pero no un n°. 60 y ha sido preparado por digestión con ácido clorhídrico, lavado sin ácido, secado y prendido fuego. Mezcla de 30,0 g de arena preparada pesada con precisión con 1,5-2,0 g material pesado con precisión y secada a peso constante a 60°C bajo presión reducida de 50 mm Hg (6,7 kPa). Registro del peso final de la arena más caramelo o caramelo decolorado. Calcular el % de sólidos de la siguiente manera:

$$\% \text{ de sólidos} = \frac{(w_F - w_S)}{w_C} \times 100$$

donde

wF = peso final de arena más caramelo

wS = peso de arena

5 wC = peso de caramelo inicialmente añadido

Intensidad del color

10 [0064] Con motivo de esta especificación, intensidad del color de un cierto material se define como la absorbancia de una solución 0,1% (p/v) de sólidos en agua en una celda de cuarzo 1 cm a 610 nm. Si es necesario, el pH de la solución se ajusta a entre 4 y 7.

Procedimiento

15 [0065] Transferir una cantidad de material equivalente a 100 mg de sólidos en un matraz aforado 100 mL, diluir a volumen con agua, mezclar y centrifugar si la solución está turbia. Determinar la absorbancia de la solución clara en una celda de cuarzo 1 cm a 610 nm con un espectrofotómetro adecuado previamente estandarizado usando agua como referencia. Calcular la intensidad del color del material de la siguiente manera:

$$\text{Intensidad del color} = \frac{A_{610} \times 100}{\% \text{ de sólidos}}$$

20

Determinar % de sólidos como se describe bajo contenido de sólidos.

Proporción clasificación/absorbancia

25

[0066] Para los fines de esta especificación, proporción de absorbancia de un material se define como la absorbancia de una solución de sólidos 0,1% (p/v) en agua a 280 nm dividido por la absorbancia de la misma solución a 560 nm. Si es necesario, el pH de la solución se ajusta a entre 4 y 7.

Procedimiento

30 [0067] Transferir una cantidad de material equivalente a 100 mg de sólidos en un matraz aforado 100 mL con la ayuda de agua, diluir a volumen, mezclar y centrifugar si solución está turbia. Pipetear una porción 5,0 mL de la solución clara en un matraz aforado 100 mL, diluir a volumen con agua y mezclar. Determinar la absorbancia de la solución 0,1% (p/v) en una celda 1-cm a 560 nm y la de la solución diluida 1:20 (v/v) a 280 nm con un espectrofotómetro adecuado previamente estandarizado usando agua como referencia. (Un espectrofotómetro adecuado es uno equipado con un monocromador para proporcionar un ancho de banda de 2 nm o menos y de tal calidad que la característica de luz parásita es 0,5% o menos.) Calcular la proporción de absorbancia primero multiplicando las unidades de absorbancia a 280 nm por 20 (factor de dilución) y dividiendo el resultado de la multiplicación por las unidades de absorbancia a 560 nm.

35

40

Color EBC

45 [0068] Método recomendado EBC (*European Brewery Convention, Analytica, 1987*), por lo cual absorbancia de luz se mide a 430 nm en una cubeta de cuarzo 1 cm, contra el agua como la referencia. El valor de absorbancia medido se multiplica por un factor empíricamente derivado de 25, para dar un valor de color en cuanto a unidades de color EBC. EBC = $A_{430} \times 25$.

Determinación de 3-dihidro-3,5-dihidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona

50

[0069] Análisis se realiza en un Sistema Waters Alliance 2695 HPLC con detector Waters Diode array 2996 2996, escaneado entre 210-500nm, usando software Millennium 32. Columna usada: columna Discovery HS C18 (5µm, 250 x 4,6 mm) de Supelco (cat nº568523-U).

55 [0070] Condiciones cromatográficas:

- Gradiente: 90% A, 0'-17'; 40% A, 25'-30'; 90% A 35'-45'.

- Solvente A: 0,05% (v/v) solución acuosa de ácido fórmico (Milli-Q más agua, ajustado a pH 3 con ácido fórmico (98-100%, Riedel-de-Haën, cat nº: 27001)

60 - Solvente B: acetonitrilo (Sigma-Aldrich, cat nº: 34998)

- Tiempo de ejecución 45 minutos
- Nivel de flujo: 0,3ml/min
- Temperatura de muestra: 8°C
- Temperatura de columna: 20°C
- 5 - Desgasificación: continua
- Muestras preparado por dilución 1:2 (v/v) con solvente A

[0071] Bajo estas condiciones, 3-dihidro-3,5-dihidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona se eluye después de 14 minutos

10 **Determinación de maltol y 5-hidroximetil-1-(3-metil-butil)-1H-pirrol-2-carbaldehído**

15 [0072] Maltol y 5-hidroximetil-1-(3-metil-butil)-1H-pirrol-2-carbaldehído se determinan por SBSE/GC/MS (extracción *Stir Bar Sorptive*/cromatografía de gases/espectroscopia de masas). Después preparación (30min 280°C) de un Gerstel Twister™, 0,5mm espesor de película y 10mm longitud se equilibra en 30,0g de muestra (p. ej. cerveza) durante 45 minutos a temperatura ambiente. El torcedor es luego desorbido en un Gerstel TDU (unidad de desorción térmica), programado a 40°C temperatura inicial (0,50 minutos), luego a 240°C/min a 260°C. El CIS (sistema de inyección enfriado) fue fijado a -20°C y en inyección calentado a 280°C a 12°/seg.

20 [0073] EIGC sistema consiste en un Agilent 6890A GC, equipado con una columna capilar Chrompack CP-Sil 8 CB Low Bleed/MS, 50m, 0,25mmID y 0,25µm de espesor de película. El horno se opera a 50°C durante 2 minutos y luego se eleva a 10°C/min a 300°C. Helio se usa como gas portador, a 1,5 mL/min, flujo constante. Un detector selectivo de masa Agilent 5973 se usa para detección, operado a El 70eV, escaneado de 33 a 300 m/z. Maltol, elución a 11,5 min, es cuantificado comparando su señal a 126 m/z con una curva de calibración anteriormente registrada. 5-Hidroximetil-1-(3-metil-butil)-1H- pirrol-2-carbaldehído, elución a 11,5 min, es cuantificado comparando su señal a 195 m/z con una
25 curva de calibración anteriormente registrada.

Ejemplos

Ejemplo 1

30 [0074] Composiciones estables a la luz según la presente invención fueron preparadas a partir de una gama de maltas de cebada de cristal. Estas maltas de cebada de cristal fueron preparadas a escala piloto, aplicando la calefacción y condiciones de tostado nombradas en la tabla 1.

35 Tabla 1

	Condiciones de cocción	Condiciones de tostado
Cebada 1	1 hora a 70°C	1 hora a 135°C
Cebada 2	1 hora a 70°C	1 hora a 150°C
Cebada 3	1 hora a 70°C	1 hora a 180°C

40 [0075] Además, composiciones estables a la luz fueron preparadas a partir de centeno de chocolate, centeno de caramelo y maltas de trigo de caramelo que fueron proporcionados por Weyermann specialty malting company (Bamberg, Alemania).

45 [0076] Las maltas mencionadas así como una malta de producción convencional (malta ligera) fueron además preparados por trituración de 100 g de la muestra de malta con 300 ml de agua. La malta ligera fue empleada como muestra de referencia.

50 [0077] Las suspensiones resultantes fueron centrifugadas y filtradas con papel. Los sobrenadantes fueron acidificados a pH 4,2 (0,3M de HCl). Los filtrados resultantes fueron ultrafiltrados usando una celda agitada Millipore Amicon® series 8000 (modelo 8400, 400 mL), equipada con una membrana de ultrafiltración de celulosa regenerada Millipore® YM10 (1000 límite de peso molecular nominal, diámetro: 76 mm, cat. n° 13642). El ultrafiltrados así obtenidos fueron concentrados por evaporación giratoria (típicamente 15 mbar de presión, 40°C) en una solución con de 5 a 32% en peso seco de sólidos.

55 [0078] La absorción de las muestras de malta de cebada de cristal fue medida a longitudes de onda diferentes, usando el procedimiento analítico descrito aquí antes. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2:

Tabla 2

Muestra	280 nm	430nm	560nm	610 nm	A280/560
Cebada 1	1,025	0,011	0,000	0,000	2135
Cebada 2	1,338	0,013	0,001	0,000	2390
Cebada 3	0,594	0,003	0,000	0,000	2968

5 [0079] Además, análisis fueron llevados a cabo para determinar las concentraciones de productos reactivos de Maillard en las muestras de malta. Las concentraciones observadas de 5-hidroxi metil-furfural (HMF), maltol y 2-acetil pirrol se nombran en la tabla 3 (en mg por kg de sustancia seca).

Tabla 3

	mg/kg DM	mg/kg DM	mg/kg DM
Muestra	HMF	maltol	2-acetil pirrol
Centeno de chocolate	19239	4299	0,6
Centeno de caramelo	13391	1019	3,5
Trigo de caramelo	19188	924	1,8
Cebada 1	2416	156	0,04
Cebada 2	6333	436	2,2
Cebada 3	53008	8078	4,3

10

Ejemplo 2

15 [0080] Las propiedades estables a la luz de las maltas tratadas descritas en el ejemplo 1 fueron comparadas con malta ultra-filtrada de referencia añadiendo las maltas tratadas y la referencia a Heineken® pilsner (Países Bajos) en la dosificación de 20 g/L (peso seco). La composición se añadió a cerveza recién fermentada, que fue posteriormente embotellada en una botella de vidrio verde de 300 mL (Heineken® export, botella BSN o Rexam 3.55 EB-5 GR). El embotellado fue realizado de manera que atrapamiento de oxígeno atmosférico en la cerveza y espacio de aire fueron minimizados.

20 [0081] Las botellas con el composición estable a la luz en las cantidades indicadas al igual que una botella con una muestra de control fueron expuestas a luz del sol simulada por una lámpara de xenón (Atlas Material Testing Technology). La dosis de luz fue 2700 KJ/m² durante 60 minutos.

25 [0082] La concentración de MBT en las muestras puede idóneamente ser determinada mediante el método descrito por Hughes *et al.* (Hughes P. S., Burke S. and Meacham A. E. (1997) "*Aspects of the lightstruck character of beer*". *Institute of Brewing, Proceedings of the 6th Central and South Africa Section*, pp. 123-128).

30 [0083] Análisis de las muestras mencionadas mostraron que la concentración MBT en las muestras con la composición estable a la luz fue significativamente inferior a la concentración MBT encontrada en la muestra de referencia como se muestra en la tabla 4.

Tabla 4

	Nivel MBT en relación a muestra de referencia
Cebada 1	16%
Cebada 2	9%
Cebada 3	7%

Ejemplo 3

[0084] Centeno de chocolate, centeno de caramelo y maltas de trigo de caramelo fueron gentilmente proporcionados por Weyermann specialty malting company (Bamberg, Alemania).

[0085] Muestras de las maltas (110 g) fueron molidas y mezcladas con 330 ml de agua. Después de que un periodo de extracción corto, las maltas fueron centrifugadas (15 min a 5000 r.p.m.) y los sobrenadantes fueron filtrados con papel. Este filtrado, diluido 1:1 (v/v) con agua milliQ, fue posteriormente ultrafiltrado sobre una membrana 1kD. Este filtrado fue luego concentrado por evaporación giratoria a 40°C para dar extractos de malta de naranja de clara oscura con 4-14 % de sólidos (p/p).

[0086] Los espectros de absorción (200-700nm) de los extractos fueron determinados por un espectrofotómetro que usa el procedimiento descrito aquí antes. Los resultados de estos análisis se muestran en la tabla 5.

Tabla 5

	trigo de caramelo	centeno de caramelo	centeno de chocolate
<i>Características del extracto</i>			
% de sólidos	14	11	4.2
A280	5,09	5,85	5,92
A430	0,093	0,094	0,122
A560	0,0079	0,0071	0,0181
A610	0,0047	0,0042	0,0124
A280/A430	55	62	48
A280/A560	642	825	327

Ejemplo 4

[0087] Los extractos (5ml) obtenidos en el ejemplo 3 fueron aplicados a 37ml de Heineken export e iluminados durante 12 minutos, en ampollas de cristal claras. Concentraciones MBT fueron determinadas y controladas contra una referencia 37ml Heineken+5ml de agua. Además, mediciones de color LAB se llevaron a cabo. Los resultados de estos análisis se representan en la tabla 6.

Tabla 6

<i>Color de la cerveza (1 g/l de extracto)</i>	<i>Trigo de caramelo</i>	<i>Centeno de caramelo</i>	<i>Centeno de chocolate</i>
EBC430 (cerveza: 6,6)	9,1	9,1	9,6
<i>experimento MBT</i>			
MBT en relación acontrol	12,3%	9,6%	13,8%
dosis (g/l cerveza)	16,7	13,1	5,0
EBC430 (efecto aditivo del extracto)	38,8	30,7	15,3

Ejemplo 5

[0088] Las propiedades estables a la luz de las siguientes 4 sustancias fueron evaluadas añadiendo 1 g/l de estas sustancias a Heineken® pilsnen (Países Bajos):

- Maltol (3-hidroxi-2-metil-4-piranona)
- Pirrol-2-carboxaldehído
- Metil-pirrol-carboxaldehído
- 2-acetilpirrol
- 3,5-dihidroxi-2,3-dihidro-6-metil-piran-4-ona
- 5-hidroximetil-1-(3-metil-butil)-1H-pirrol-2-carbaldehído

5

10

[0089] Las sustancias mencionadas fueron añadidas a cerveza recién fermentada, que fue posteriormente embotellada en una botella de vidrio verde de 300 mL (Heineken® export, botella BSN o Rexam 35.5 EB-5 GR). El embotellado fue realizado de manera que atrapamiento de oxígeno atmosférico en la cerveza y espacio de aire fueron minimizados.

15

[0090] Las botellas con la composición estable a la luz en las cantidades indicadas al igual que una botella con una muestra de control fueron expuestas a luz del sol simulada por una lámpara de xenón (Atlas Material Testing Technology). La dosis de luz fue 2700 KJ/m² durante 12 minutos.

20

[0091] La concentración de MBT en las muestras fue determinada mediante el método descrito por Hughes *et al.* (Hughes P. S., Burke S. and Meacham A. E. (1997) "Aspects of the lightstruck character of beer". *Institute of Brewing, Proceedings of the 6th Central and South Africa Section, pp. 123-128*). Los niveles de MBT encontrados en las muestras de prueba fueron comparados con los niveles MBT encontrados en la muestra de control. Los resultados se representan en la tabla 7.

Tabla 7

Name	inhibición MBT-inhibition ⁽¹⁾ (%)
Maltol	20 (2,6)
pirrol-2-carboxaldehído	44 (2,0)
metil-pirrol-carboxaldehído	60 (5,2)
2-acetilpirrol	35 (4,4)
3,5-dihidroxi-2,3-dihidro-6-metil-piran-4-ona	57
5-hidroximetil-1-(3-metil-butil)-1H-pirrol-2-carbaldehído	78(5,0)
(1) Los valores entre paréntesis representan error de medición de mediciones duplicadas (in %)	

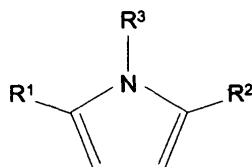
25

[0092] Estos resultados muestran que la concentración MBT en las muestras con una de las sustancias añadidas fue significativamente inferior a la concentración MBT encontrada en la muestra de control.

REIVINDICACIONES

1. Composición con

- 5 (A) al menos 10 μg , preferiblemente al menos 50 μg de pirroles sustituidos por kg de sustancia seca, dichos pirroles sustituidos siendo representados por la siguiente fórmula:



- 10 donde R^1 representa un hidrocarbilo opcionalmente oxigenado comprendiendo 1-6 átomos de carbono; R^2 representa hidrógeno o un hidrocarbilo opcionalmente oxigenado comprendiendo 1-6 átomos de carbono; y R^3 representa hidrógeno o un residuo de alquilo C_1-C_5 lineal o ramificado;

- 15 y
(B) al menos 100 mg, preferiblemente al menos 500 mg por kg de sustancia seca de una piranona seleccionada del grupo consistente en maltol, 2,3-dihidro-3,5-dihidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona y combinaciones de esta;

esta composición, cuando se disuelve en agua a un contenido en sustancias secas de 0,1 % en peso, muestra:

- 20 i. una absorción a 280 nm (A_{280}) superior a 0,01, preferiblemente superior a 0,05 y
ii. una proporción de absorción $A_{280/560}$ de al menos 100, preferiblemente de al menos 200.

- 25 2. Composición según la reivindicación 1, donde R^1 representa un hidrocarbilo oxigenado comprendiendo 1-6, preferiblemente 1-4 átomos de carbono.

3. Composición según la reivindicación 2, donde R^1 representa $-(CO)CH_3$ o $-CHO$.

4. Composición según la reivindicación 3, donde R^1 representa $-(CO)CH_3$.

- 30 5. Composición según la reivindicación 3, donde R^1 representa $-CHO$.

6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde R^2 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_2 o un hidrocarbilo oxigenado comprendiendo 1-2 átomos de carbono.

- 35 7. Composición según la reivindicación 6, donde R^2 representa hidrógeno, metilo o $-CH_2OH$.

8. Composición según la reivindicación 7, donde R^2 representa hidrógeno.

9. Composición según la reivindicación 7, donde R^2 representa $-CH_2OH$.

- 40 10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde R^3 representa hidrógeno, metilo o $-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_3$.

- 45 11. Composición según la reivindicación 10, donde R^3 representa hidrógeno.

12. Composición según la reivindicación 10, donde R^3 representa metilo.

13. Composición según la reivindicación 10, donde R^3 representa $-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_3$.

- 50 14. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, con al menos 1000 mg, preferiblemente al menos 5000 mg de 2,3-dihidro-3,5-dihidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona por kg de sustancia seca.

15. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, con al menos 100 mg, preferiblemente al menos 500 mg de maltol por kg de sustancia seca.

- 55 16. Composición según cualquier de las reivindicaciones precedentes, con al menos 1 μg , preferiblemente al menos 3 μg de 5-hidroximetil-1-(3-metil-butil)-1H-pirrol-2-carbaldehído por kg de sustancia seca.

- 60 17. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la composición contiene al menos 0,1 % de azúcares reductores en peso de sustancia seca.

18. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la composición es esencialmente completamente soluble en agua.
- 5 19. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la composición contiene menos de 30%, en peso de sustancia seca, de componentes con un peso molecular superior a 30 kDa, particularmente superior a 5 kDa.
- 10 20. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el contenido de sólidos de la composición es al menos 10 % en peso, preferiblemente al menos 20 % en peso, de forma más preferida al menos 30 % en peso.
21. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicha composición contiene al menos 30%, preferiblemente al menos 50% de materia derivada de cereales en peso de sustancia seca.
- 15 22. Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes como aditivo para prevenir o reducir cambios de sabor inducidos por la luz en bebidas o productos alimenticios.
23. Uso según la reivindicación 22, donde la composición se introduce en la bebida o producto alimenticio en una cantidad de entre 0,01 y 1 % en peso, preferiblemente de entre 0,02 y 0,5 % en peso calculado basándose en la cantidad de sustancia seca introducida.
- 20 24. Método de fabricación de una bebida o un producto alimenticio que es resistente a cambios de sabor inducidos por la luz, dicho método comprendiendo introducción en dicha bebida o producto alimenticio de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-21.
- 25 25. Método según la reivindicación 24, donde la composición se introduce en la bebida o producto alimenticio en una cantidad de entre 0,01 y 5 % en peso, preferiblemente de entre 0,02 y 3 % en peso calculado basándose en la cantidad de sustancia seca introducida.
- 30 26. Bebida o producto alimenticio que es resistente a cambios de sabor inducidos por la luz, donde la bebida o producto alimenticio se obtiene por un método según la reivindicación 24 o 25.
- 35 27. Bebida con lúpulo que muestra un valor de color EBC inferior a 25, preferiblemente inferior a 15, comprendiendo al menos 0,3 µg/l de pirroles sustituidos tal y como se define en la reivindicación 1 y al menos 300 µg/l de maltol y/o 2,3-dihidro-3,5-dihidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona.
28. Bebida con lúpulo según la reivindicación 27, comprendiendo al menos 5 mg/l, preferiblemente al menos 10 mg/l de maltol.
- 40 29. Bebida con lúpulo según la reivindicación 27 o 28, comprendiendo al menos 40 mg/l, preferiblemente al menos 60 mg/l de 2,3-dihidro-3,5-dihidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona.
30. Bebida con lúpulo según cualquiera de las reivindicaciones 27-29, comprendiendo al menos 5 ng/l, preferiblemente al menos 10 ng/l de 5-hidroximetil-1-(3-metil-butil)-1H-pirrol-2-carbaldehído.
- 45 31. Proceso de preparación de una composición que puede idóneamente ser usada para prevenir o reducir cambios de sabor inducidos por la luz en bebidas o productos alimenticios, dicho proceso comprendiendo:
- provisión de una mezcla reactiva de Maillard con:

50 c 0,3-35 % en peso de compuestos de amino seleccionados del grupo que consiste en aminoácidos, péptidos, proteínas y combinaciones de estos;

c 10-90 % en peso de carbohidratos, incluyendo dichos carbohidratos, calculados en peso de la mezcla reactiva, 0,5-80 % en peso de uno o más azúcares reductores seleccionados del grupo que consiste en maltosa, isomaltosa, maltotriosa, glucosa y fructosa; y

55 c 0-20 % en peso de agua;

donde al menos 20 % en peso de los componentes secos contenidos en la mezcla reactiva son derivados de cereales;
 - calentamiento de dicha mezcla reactiva de Maillard a una temperatura (T) de al menos 80 °C durante un periodo (P) de al menos 10 segundos para obtener un producto de reacción que, cuando se disuelve en agua a un contenido en sustancias secas de 0,1 % en peso, muestra una absorción a 560 nm de al menos 0,1 y
 - decoloración de dicho producto de reacción para aumentar su proporción de absorción $A_{280/560}$ en al menos 100%.
- 60

32. Proceso según la reivindicación 31, donde la mezcla reactiva de Maillard contiene al menos 50% en peso de sustancia seca de complementos de cerveza, incluyendo al menos 30% en peso de sustancia seca de cereal seleccionada del grupo de cebada, trigo, arroz, centeno, maíz, sorgo y combinaciones de estos.

5 33. Proceso según la reivindicación 31 o 32, donde la combinación de compuestos de amino, carbohidratos constituye al menos 60 % en peso de la sustancia seca contenida en la mezcla reactiva de Maillard.

34. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 31-33 donde $4,000 \leq P \times 1,5^{(T-70)/10} \leq 2,000,000$; P siendo expresado en segundos y T en °C.

10 35. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 31-34, donde el producto de reacción se decolora para aumentar su proporción de absorción $A_{280/560}$ en al menos 300%.