

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 719**

51 Int. Cl.:

A23D 7/00 (2006.01)
A23D 9/05 (2006.01)
A23L 1/00 (2006.01)
A23L 1/22 (2006.01)
A23L 1/227 (2006.01)
B01J 13/02 (2006.01)
B01J 13/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2001 E 01916753 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2012 EP 1276387**

54 Título: **Encapsulación de ingredientes alimentarios**

30 Prioridad:

04.04.2000 AU PQ666300
18.07.2000 AU PQ882300

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.02.2013

73 Titular/es:

**COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL
RESEARCH ORGANISATION (100.0%)
LIMESTONE AVENUE
CAMPBELL, ACT 2612, AU**

72 Inventor/es:

**SANGUANSRI, LUZ y
AUGUSTIN, MARY ANN**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 395 719 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

Encapsulación de ingredientes alimentarios

La presente invención se refiere a la preparación de ingredientes alimentarios incluyendo aceites sensibles al oxígeno o ingredientes solubles en aceite.

5 Antecedentes de la invención

Los aceites sensibles al oxígeno o ingredientes solubles en aceite sensibles al oxígeno representan una importante clase de ingredientes alimentarios. Debido a su susceptibilidad a la oxidación, los ingredientes deben encontrarse en una forma que sea protectora y que mejore su facilidad de uso. Por lo general, los aceites de importancia comercial y que corresponden a esta categoría son los que contienen ácidos grasos poliinsaturados.

10 Estos ingredientes necesitan ser preparados de una forma adecuada para los ingredientes de alimentos generales, alimentos nuevos, alimentos funcionales y nutracéuticos, y ser almacenados de forma que se mantengan estables en las condiciones de transporte habituales. Habitualmente los ingredientes son procesados en emulsiones estables de aceite en agua o polvos estables, dependiendo de su uso final.

15 Por lo general, los aceites en polvo se forman encapsulando el aceite en proteína, formando una emulsión y desecando la emulsión para formar un aceite en polvo. La patente japonesa 5030906 divulga uno de estos productos producido mediante la mezcla de monoglicéridos de ésteres de diacetil tartárico con aceite comestible en una solución acuosa de caseinato de sodio, emulsionando y desecando hasta formar un polvo.

20 La patente japonesa 5098286 divulga la encapsulación de ácidos grasos insaturados, como los ácidos gamma-linoleicos, con proteínas hidrolizadas como la lactoalbúmina, lactoglobulina y caseína para evitar la oxidación de los ácidos.

La actividad de las proteínas hidrolizadas varía en función del grado de hidrolización y éste puede variar con los diferentes aceites. Por otra parte, la estabilidad de la película de proteína que encapsula a los aceites no siempre es satisfactoria. La protección frente a la oxidación se debe principalmente a la proteína hidrolizada que impide el contacto del oxígeno con los ácidos grasos insaturados y no a un efecto antioxidante del encapsulante.

25 La patente estadounidense 5601760 también divulga la microencapsulación de grasa láctea y aceites de naranja utilizando proteínas de suero lácteo como encapsulante. Esta patente también sugiere que las proteínas de suero lácteo se pueden mezclar con carbohidratos.

30 La patente estadounidense 5143737 divulga un suplemento para los piensos animales compuesto por un aceite insaturado encapsulado en una solución de suero lácteo que contiene lactosa, que ha sido desecada para formar un polvo y, a continuación, pardeada para formar un producto de reacción de Maillard en la matriz de encapsulación.

Un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un encapsulante que ofrezca buenas propiedades de encapsulación y, al mismo tiempo, que sea antioxidante para proteger los aceites sensibles al oxígeno o los productos solubles en aceite.

Breve descripción de la invención

35 A tal efecto, la presente invención, definida en las reivindicaciones, proporciona un encapsulante para los aceites sensibles al oxígeno o las sustancias solubles en aceite sensibles al oxígeno, que se prepara haciendo reaccionar una mezcla acuosa de una proteína con un carbohidrato que contiene grupos de azúcares reductores.

40 La reacción se produce entre los grupos amino libres de los aminoácidos de la proteína y los grupos de azúcares reductores del carbohidrato. Por lo general, este tipo de reacción se denomina reacción de Maillard y ocurre típicamente en el pardeamiento no enzimático de los alimentos. Esta reacción se produce durante el procesamiento de los alimentos con calor. En la presente invención, la reacción de Maillard se acelera mediante un calentamiento a temperaturas de entre 60 y 160°C. La invención se basa en parte en la comprensión de que los productos de la reacción de Maillard (MRP) pueden presentar una actividad antioxidante en presencia de ácidos grasos poliinsaturados. La invención se basa asimismo en el descubrimiento de que estos productos de la reacción de Maillard formados con materiales proteínicos seleccionados que forman una película producen encapsulantes superiores para los aceites sensibles al oxígeno o los ingredientes solubles en aceite. A pesar de que la proteína del suero lácteo y el carbohidrato fueron propuestos como encapsulantes en la patente 5601760, no se tenía conocimiento de que al calentar estos ingredientes juntos se mejoraba en gran medida la resistencia al deterioro producido por el oxígeno, manteniendo, al mismo tiempo, unas buenas propiedades de encapsulación. Por tanto, en una realización la presente invención proporciona una emulsión de aceite en agua de un aceite marino sensible al oxígeno u otro aceite sensible al oxígeno no marino o una sustancia soluble en aceite sensible al oxígeno

encapsulada en una proteína que ha sido calentada en presencia de un carbohidrato, a fin de formar un producto de la reacción de Maillard suficiente como para proteger el aceite encapsulado de la oxidación.

WO-A80/01869 se refiere a un proceso para preparar productos granulados. EP-A-0385081 se refiere a un producto de una emulsión desecada de grasa. WO-A-94/01001 se refiere a un aceite o producto graso microencapsulado.

- 5 El aceite es preferiblemente un aceite comestible y la emulsión o el polvo obtenido desecando la emulsión se emplea como ingrediente alimentario, así como en suplementos alimenticios.

Los encapsulantes de la presente invención no solamente son antioxidantes efectivos, sino que también forman películas sólidas y estables alrededor de las gotas de aceite.

- 10 Cualquier proteína útil para la encapsulación de aceites puede ser empleada como la proteína que compone la presente invención. Un carbohidrato con un grupo funcional de azúcares reductores reacciona con la proteína. La proteína es preferiblemente soluble y necesita ser estable en el rango de calentamiento de la reacción de Maillard y la caseína, la soja y el suero lácteo es seleccionado de proteínas, gelatina, albúmina de huevo y proteínas hidrolizadas con mayores grupos de aminoácidos libres, incluyendo el hidrolizado de proteína de soja. Al hacer reaccionar la proteína y el carbohidrato, es necesario asegurarse de que las condiciones no produzcan una gelificación o coagulación de la proteína, dado que esto provocará que la proteína sea incapaz de formar una película adecuada. La proteína preferible es una proteína láctea, especialmente caseína o aislado de proteína de suero de leche. La caseína es la proteína más preferible en muchas aplicaciones debido a su bajo coste y a su mayor resistencia a la gelificación durante el tratamiento con calor para formar los productos de la reacción de Maillard. Para aplicaciones de alimentación infantil, las proteínas del suero lácteo son la fuente de proteínas preferible.

- 15 El carbohidrato es un azúcar con un grupo reductor seleccionado del grupo compuesto por monosacáridos (p. ej.: glucosa, fructosa), disacáridos (p. ej.: maltosa, lactosa), trisacáridos, oligosacáridos y jarabes de glucosa. Se puede emplear cualquier fuente de azúcares reductores, incluyendo la miel. La cantidad de producto de la reacción de Maillard en la mezcla de proteína-carbohidrato es crítica como una cantidad suficiente para proporcionar actividad antioxidante durante el período de la vida útil del producto que sea necesaria. Preferiblemente, la reacción mínima requerida entre la proteína y el carbohidrato antes de la encapsulación consume al menos el 10% del azúcar presente. El alcance del producto de la reacción de Maillard formado se puede controlar (para una determinada combinación de proteína/carbohidrato) por el grado del cambio de color que se produce. Una medida alternativa consiste en someter a ensayo el azúcar que no ha reaccionado.

- 20 En otro aspecto de la presente invención se proporciona un método para formar una emulsión de aceite en agua de un aceite sensible al oxígeno o una sustancia soluble en aceite sensible al oxígeno, que incluye los pasos siguientes:

- 25 a) Preparación de una mezcla acuosa de una proteína y un carbohidrato que contiene un grupo de azúcares reductores;
- 35 b) Calentamiento de la mezcla de 60°C a 160°C durante un período que permita la formación de productos de la reacción de Maillard suficientes sin coagulación;
- c) Dispersión de dicha fase oleosa en la fase acuosa.

La emulsión se puede formar utilizando cualquier procedimiento de homogeneización convencional o mediante microfluidización.

- 40 Preferiblemente las emulsiones tienen un diámetro de partículas de la media del volumen de hasta 2 micrones y la fase oleosa es aproximadamente del 25% en peso de la emulsión. También se pueden preparar unos niveles superiores de fase oleosa, de hasta el 50% en peso.

- 45 Para formar un polvo, se deseca la emulsión mediante cualquier método de desecación convencional para un contenido de humedad no superior al 5%. Estos polvos contendrán hasta aproximadamente el 80% de porcentaje en peso de aceite.

- 50 El contenido de proteína de la mezcla acuosa es del 5 al 15% en peso y el contenido de carbohidrato es del 1 al 15% en peso. Tras el calentamiento, se pueden añadir carbohidratos o proteínas adicionales o bien ambos ingredientes para elevar el ratio en peso de proteína:carbohidrato hasta un ratio de entre 1:4 y 4:1. Los ratios finales preferibles se encuentran entre 1:2 y 2:1, dependiendo del tipo de proteína y carbohidrato utilizados. La cantidad de proteína y carbohidrato dependerán de la cantidad de aceite a emulsionar, la sensibilidad al oxígeno de la fase oleosa y el período de almacenamiento previsto para el producto.

El pH de la fase acuosa se encuentra entre 4 y 10, preferiblemente entre 6 y 8. El rango de pH de la fase acuosa dependerá del pH isoelectrico de la proteína empleada, lo que a su vez influye en la solubilidad de la proteína a diferentes pH.

5 El período de calentamiento dependerá de la temperatura a la que se caliente la mezcla acuosa. Para las proteínas sensibles al calor, pueden resultar apropiadas unas temperaturas inferiores y unos períodos de calentamiento superiores. La presente invención se basa en parte en el descubrimiento de que la realización de la reacción de Maillard antes o después de la emulsificación previa a la desecación proporciona una emulsión o polvo más sólido y evita la degradación de los aceites sensibles al oxígeno.

10 Los aceites o productos solubles en aceite útiles en la presente invención son aquellos empleados en alimentos y productos farmacéuticos susceptibles al deterioro por oxidación. Los aceites incluyen aquellos que contienen ácidos grasos poliinsaturados.

La fase oleosa se añade para formar una emulsión con hasta el 50% de aceite en peso. La emulsificación se realiza para que el tamaño de las partículas de la mediana del volumen sea inferior a 5 micrones, y preferiblemente inferior a 2 micrones, dependiendo de la aplicación del ingrediente final.

15 Durante toda esta especificación, el término aceite sensible al oxígeno significará un aceite, una grasa o un producto soluble en aceite que es sensible al oxígeno y que se disuelve o dispersa en una fase oleosa.

Los aceites o productos solubles en aceite útiles en la presente invención son aquellos empleados en alimentos y productos farmacéuticos susceptibles al deterioro por oxidación.

20 Los aceites son aceite de canola, aceite de borraja, aceite de onagra, aceite de cártamo, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de germen de trigo, aceite de semilla de uva y aceites marinos obtenidos de pescados como el atún, el arenque, la caballa, la sardina, el hígado de bacalao y tiburón. Los ingredientes solubles en aceite que necesitan protección frente a la oxidación incluyen la vitamina A (retinol), vitamina D (calciferol), vitamina E, tocoferoles, tocotrienoles, vitamina K (quinina) y beta-caroteno (provitamina A).

25 Las emulsiones de aceite en agua y los polvos realizados de conformidad con la presente invención son adecuados para la elaboración de fórmulas infantiles, yogures, bebidas, bebidas UHT, productos de pasta, pan y productos de panadería, queso procesado, etc. También se pueden emplear como fuente alternativa de aceites y grasas en los helados, postres lácteos, cremas de leche, bases para sopas y productos lácteos con grasa añadida. Los encapsulantes también se pueden utilizar para aplicaciones nutracéuticas.

30 Los polvos pueden ser adicionalmente revestidos para mejorar su rendimiento, tales como el revestimiento con triglicéridos de cadena media (MCT) por sus beneficios nutricionales o con almidón para mejorar la fluidez de los polvos. Hay que tener cuidado al seleccionar la proteína y el carbohidrato que se van a emplear, dado que algunos se decoloran lo suficiente y presentan un sabor caramelizado que puede no resultar apropiado para encapsular algunos ingredientes aromatizantes.

Descripción detallada de la invención

35 Se prepararon diversas formulaciones de acuerdo con la invención y algunas con fines comparativos.

Formulaciones de la emulsión

El aceite de atún fue el elegido en la mayoría de los ejemplos, dado que contiene una gran cantidad de ácidos grasos poliinsaturados de cadena larga. Es inherentemente inestable y se oxida fácilmente cuando se expone al aire. Otros aceites empleados en los ejemplos incluyen el aceite de onagra (EPO) y la grasa láctea anhidra (AMF).

40 Se prepararon diversas formulaciones empleando proteína y/o carbohidrato y mezclas de aceite a diferentes ratios. Se elaboraron formulaciones que contenían un 40-60% de grasa en el polvo final.

45 La proteína empleada en estos ejemplos fue caseinato de sodio, aislado de proteína de suero lácteo (WPI), aislado de proteína de soja (SPI), leche en polvo desnatada (SMP), caseína hidrolizada (HCP) y proteína de suero lácteo hidrolizado (HWP). Los azúcares empleados, de forma aislada o combinada, fueron glucosa, lactosa, sacarosa, oligosacárido y jarabe de glucosa desecado. En algunas formulaciones se añadió un polisacárido, pectina de alto contenido de metoxilo o carragenano, a las mezclas de proteína-azúcar.

Preparación de la emulsión

50 Por lo general, las proteínas se dispersaron primero en agua a 50-60°C y se dejó que se hidratasen en el baño de agua durante al menos 30 minutos. Una parte o la cantidad total del carbohidrato se añadió a una parte o la cantidad total de la solución de proteína. El pH se ajustó al nivel deseado (6.5 a 7.5). Para potenciar la formación de productos de la reacción de Maillard, estas mezclas de proteína-carbohidrato se calentaron a 90-100°C o se

sometieron a reflujo durante 30-90 minutos y se enfriaron a 50°C. Cuando no se empleó la cantidad total de proteína o carbohidrato, la cantidad restante de proteína o carbohidrato se añadió tras el tratamiento con calor.

5 El aceite calentado a 50-60°C se añadió a la solución de proteína-carbohidrato utilizando un mezclador de alto cizallamiento para laboratorio de Silverson. Esta mezcla preemulsión fue posteriormente homogeneizada a 50-60°C y 350 bares de presión (fase única) o a 350 y 100 bares de presión (en dos fases), utilizando un homogeneizador de alta presión para laboratorio de Rannie. En algunos casos, se empleó un microfluidizador a 800 bares. En algunos otros casos, los carbohidratos se añadieron tras la dispersión del aceite en la solución de proteína-carbohidrato calentada. La formación de MRP también se puede realizar tras la emulsificación previa al desecado.

Desecado por pulverización de las emulsiones

10 Las emulsiones fueron desecadas empleando un desecador por pulverización para laboratorio de Drytec, con boquilla doble a una presión de atomización de 2.0 bares. El dispositivo de alimentación fue calentado a 60°C antes de la atomización y las temperaturas del aire de entrada y salida eran de 180°C y 80°C, respectivamente.

Análisis del contenido libre de grasa del polvo

15 El contenido libre de grasa de los polvos se consideró una indicación de la eficiencia de encapsulación. La estimación del contenido libre de grasa del polvo se basó en el método de Pisecky (Handbook of Milk Powder Manufacture, 1997, pág. 206), salvo por el hecho de que se empleó éter de petróleo en lugar de tetracloruro de carbono. Se añadieron 50 ml de éter de petróleo (punto de ebullición a 40-60°C) a 10 g de polvo. La mezcla se agitó en un matraz cerrado durante 15 minutos. La mezcla se filtró y el solvente se evaporó a 60°C utilizando un evaporador giratorio. El residuo de grasa restante fue posteriormente desecado en un horno a 105°C durante una hora.

Tamaño de las gotas de aceite de las emulsiones

25 El tamaño de las gotas de aceite de las emulsiones homogeneizadas se midió empleando un analizador del tamaño de las partículas de difracción láser de Mastersizer-X. La emulsión se sometió a muestreo y se añadió directamente a la célula de medición. Se tomó el diámetro de la media del volumen $D(v,0,5)$ y se empleó como indicador del tamaño de la emulsión.

Test rápido de estabilidad del polvo

30 Se llenaron hasta la mitad unos viales de 10 ml con muestras de aceite de atún en polvo y se almacenaron a 4 y 35°C durante 3 semanas. Se pidió a ocho miembros del grupo de expertos que calificasen el grado de frescura y ranciedad de las muestras en polvo almacenadas a 35°C, oliendo las muestras inmediatamente después de abrir los viales. Cada una de las muestras fue evaluada en cuatro réplicas por diferentes miembros del grupo de expertos (cualificados y sin cualificación) y se calcularon las medias y compararon las puntuaciones de ranciedad. Las puntuaciones fueron empleadas como técnica de cribado para la evaluación del grado de deterioro de las muestras almacenadas.

35 Análisis de espacio de cabeza (análisis headspace) con propanal para determinar la estabilidad de las microcápsulas

40 El propanal se empleó como una indicación de la estabilidad oxidativa de las emulsiones preparadas y del aceite en polvo. La muestra de la emulsión o del polvo (1 g) se selló en un vial de vidrio (20 ml) y, a continuación, se equilibró a 40°C durante 30 minutos. Se analizaron 10 ml del espacio de cabeza utilizando un automuestreador del espacio de cabeza Perkin Elmer Modelo HS40 y un cromatógrafo de gases capilar Perkin Elmer Modelo Auto-system XL equipado con una columna capilar de sílice fundida DB1 (30 m, 0,32 diámetro interior, película de 4 micrones) y un detector FID. El análisis se repitió en muestras a las que se les había añadido una cantidad conocida de propanal para obtener valores cuantitativos para el análisis. En algunos casos se empleó un patrón interno (IS) de 3-metilbutanal.

Ejemplo 1

45 1.1 Polvos

50 Los polvos que contenían un 40-60% de grasa que contenían caseinato sódico y azúcar se realizaron utilizando (a) mezclas de caseinato sódico-azúcar reductor calentadas y (b) mezclas de caseinato sódico-azúcar sin calentar como encapsulantes. Las puntuaciones inferiores de olor rancio se obtuvieron generalmente en el sistema que contenía las mezclas de caseinato sódico-azúcar calentadas (sometidas a reflujo durante 30 minutos) en comparación con las que no se sometieron a reflujo (calentadas a 60°C durante 30 minutos). Los ejemplos seleccionados (40% grasa, 20% proteína, 40% azúcares) de polvos realizados con mezclas de proteína-azúcar sometidas a reflujo y calentadas (60°C durante 30 minutos) demostraron que el reflujo mejoraba la resistencia de los polvos frente a la aparición de

un olor rancio (Tabla 1.1). De modo similar, se obtuvieron las tendencias con polvos con pectina añadida (60% grasa: 13,3% proteína: 26,6% azúcares: 0,12% pectina), con los sistemas de caseinato-azúcar sometidos a reflujo resultando encapsulantes superiores que los calentados a 60°C durante 30 minutos (Tabla 1.1).

5 Tabla 1.1: Características de los polvos con un 40-60% de grasa preparados a partir de soluciones de caseína-azúcar calentadas mostrando el efecto del calentamiento en la grasa libre de los polvos y la estabilidad.

Orden de procesamiento	% Caseína-% Azúcar Concentración al calentamiento	Tratamiento con calor de la solución de proteína-azúcar	Grasa libre (g/100 g de polvo)	Puntuación de olor rancio a las 3 semanas – 35°C
<i>Polvos con 40% de aceite de atún, 20% de caseinato sódico, 2,5% de lactosa, 37,5% de sacarosa</i>				
Reflujo (con Lactosa)-azúcares-aceite-homog.	9,8-1,2	reflujo-30 min.	1,8	2,0
<i>Polvos con 40% de aceite de atún, 20% de caseinato sódico, 20% de lactosa, 20% de sacarosa</i>				
Calor-(no azúcar) azúcares-aceite-homog.	10-0	60°C-30 min.	2,1	3,8
<i>Polvos con 40% de aceite de atún, 20% de caseinato sódico, 40% de sacarosa</i>				
Calor-(no azúcar) azúcares-aceite-homog.	10-0	60°C-30 min.	2,8	3,8
<i>Polvos con 60% de aceite de atún, 13,3% de caseinato sódico, 13,3% de lactosa, 10,7% de sacarosa, 2,5% de glucosa, 0,12% de pectina</i>				
Reflujo (con glucosa)-aceite-azúcares-homog.	8,2-1,5	reflujo-30 min.	7,4	1,8
<i>Polvos con 60% de aceite de atún, 13,3% de caseinato sódico, 13,3% de lactosa, 13,2% de sacarosa, 0,12% de pectina</i>				
Calor-(no azúcar) azúcares-aceite-homog.	10-0	60°C-30 min.	3,3	3,5

Aceite-azúcares-homog. "se añadió aceite antes de añadir todos los azúcares sin calentar"; Azúcares-aceite-homog. "se añadió aceite después de añadir todos los azúcares sin calentar"; Puntuación de olor rancio 1 = sin olor rancio, 10 = olor rancio fuerte

1.2 Emulsiones:

10 Las emulsiones que contenían un 14-20% de grasa se realizaron utilizando (a) mezclas de caseinato sódico-azúcar sometidas a reflujo y (b) mezclas de caseinato sódico-azúcar calentadas (60°C durante 30 min.) como encapsulantes, y con o sin pectina añadida. Todas las emulsiones preparadas produjeron emulsiones finas de <2µm (Tabla 1.2)

Tabla 1.2. Características de las emulsiones preparadas a partir de soluciones de caseína-azúcar calentadas

Formulación de la emulsión	% Caseína-% Azúcar Concentración al calentamiento	Tratamiento con calor de la solución de proteína-azúcar	Tamaño de emulsión D (0,5) µm

<i>Emulsiones de caseinato sódico-azúcar</i>			
14,3% aceite de atún, 7,1% caseinato sódico, 0,9% lactosa, 13,4% sacarosa	9,8-1,2	Reflujo-30 (con lactosa)	0,75
14,3% aceite de atún, 7,1% caseinato sódico, 7,1% lactosa, 7,1% sacarosa	10-0	60°C-30 min.	0,72
14,3% aceite de atún, 7,1% caseinato sódico, 14,3% sacarosa	10-0	60°C-30 min.	0,65
<i>Emulsiones de caseinato sódico-azúcar con pectina añadida</i>			
21,4% aceite de atún, 4,7% caseinato sódico, 4,7% lactosa, 3,8% sacarosa, 0,9% glucosa, 0,04% pectina	8,2-1,5	Reflujo-30 (con glucosa)	1,74
21,4% aceite de atún, 4,7% caseinato sódico, 4,7% lactosa, 4,7% sacarosa, 0,04% pectina	10-0	60°C-30 min.	0,59

Ejemplo 2

Efecto de los sólidos totales de las emulsiones en la homogeneización sobre las características del polvo

2.1 Polvos

- 5 El efecto de los sólidos totales de la emulsión en el momento de la homogeneización sobre la grasa libre del polvo dependió del tipo de encapsulante de la proteína empleado (Tabla 2.1). Con los sistemas de aislado de proteína de suero lácteo-azúcar, una concentración de sólidos superior durante la homogeneización resultó en un nivel inferior de grasa libre en polvo pero en una puntuación de olor rancio superior. Sin embargo, con el sistema de caseinato-azúcar (Tabla 2.1), una concentración superior de sólidos durante la homogeneización incrementó tanto la grasa libre del polvo como la puntuación de olor rancio.
- 10

Tabla 2.1. Características de los polvos con un 60% de grasa elaborados con emulsiones de diferente concentración de sólidos totales.

Sólidos totales de la emulsión	% Proteína-% Azúcar Concentración al calentamiento	Tratamiento con calor de la solución de proteína	Grasa libre (g/100 g de polvo)	Puntuación de olor rancio a las 3 semanas – 35°C
<i>Polvos con 60% de aceite de atún, 13,3% de caseinato sódico, 13,3% de glucosa, 13,3% de lactosa</i>				
36%	10-0	60°C-30 min.	3,5	2,3
46%	10-0	60°C-30 min.	7,5	3,8
<i>Polvos con 60% de aceite de atún, 13,3% de WPI, 13,3% de lactosa, 13,3% de sacarosa</i>				
36%	7-0	90°C-30 min.	6,9	2,5
46%	10-0	90°C-30 min.	4,7	3,3

Puntuación de olor rancio 1 = *sin olor rancio*, 10 = *olor rancio fuerte*

2.2 Emulsiones

- 15 Las emulsiones que contenían un 21-27% de grasa se realizaron utilizando (a) mezclas de proteína-azúcar reductor calentadas y (b) mezclas de proteína-azúcar sin calentar como encapsulantes. Las emulsiones se prepararon a diferente concentración de sólidos totales. El efecto de los sólidos totales de la emulsión en el momento de la homogeneización sobre el tamaño de la emulsión dependió del tipo de encapsulante de la proteína y de la concentración empleada (Tabla 2.2). Con los sistemas de aislado de proteína de suero-azúcar, el tamaño de la emulsión fue el mismo. No obstante, con el sistema de caseinato-azúcar (Tabla 2.2), se observó un tamaño de la emulsión mayor cuando los sólidos totales aumentaron. Todas las emulsiones preparadas produjeron emulsiones finas de <2µm.
- 20

Tabla 2.2 Características de las emulsiones con diferente concentración de sólidos totales (misma cantidad de otros componentes).

Sólidos totales de la emulsión	% Proteína-% Concentración calentamiento	Azúcar al	Tratamiento con calor de la solución de proteína	Tamaño de emulsión D (0.5) μm
<i>21% aceite de atún, 5% caseinato sódico, 5% glucosa, 5% lactosa</i>				
36%	7-0		60°C-30 min.	0,53
<i>27% aceite de atún, 6,3% caseinato sódico, 6,3% glucosa, 6,3% lactosa</i>				
46%	10-0		60°C-30 min.	0,92
<i>27% aceite de atún, 5% WPI, 5% lactosa, 5% sacarosa</i>				
36%	7-0		90°C-30 min.	0,77
<i>27% aceite de atún, 6,3% WPI, 6,3% lactosa, 6,3% sacarosa</i>				
46%	10-0		90°C-30 min.	0,77

Efecto del ratio de proteína:carbohidrato

5 2.3 Polvos

Los polvos que contenían un 40-60% de aceite de atún se prepararon con diferentes ratios de proteína en azúcar. En las formulaciones en polvo con el mismo contenido de aceite, la grasa libre del polvo era inferior cuando el ratio de proteína:carbohidrato era de 1:2 en comparación con los que presentaban un ratio de 1:1 (Tabla 2.3).

Tabla 2.3 Características de los polvos con un 40-60% de grasa con diferentes ratios de proteína:azúcar.

Ratio de proteína:azúcar	% Proteína-% Concentración calentamiento	Azúcar al	Tratamiento con calor de la solución de proteína	Grasa libre (g/100 g de polvo)	Puntuación de olor rancio a las 3 semanas – 35°C
<i>Polvos con 40% aceite de atún, sistema de caseinato sódico-lactosa (36% de sólidos totales)</i>					
1:2	10-0		60°C-30 min.	3,4	3,5
1:1	14-0		60°C-30 min.	9,8	8,3
<i>Polvos con 60% aceite de atún, sistema de WPI-lactosa-sacarosa (36% de sólidos totales)</i>					
1:2	7-0		90°C-30 min.	6,9	2,5
1:1	10-0		90°C-30 min.	26,4	2,25

10 Puntuación de olor rancio 1 = *sin olor rancio*, 10 = *olor rancio fuerte*

2.4 Emulsiones

Las emulsiones que contenían un 40-60% de aceite de atún se prepararon con diferentes ratios de proteína frente a azúcar. Todas las emulsiones preparadas tenían un tamaño de partícula de $<2\mu\text{m}$, el tamaño de la emulsión fue inferior en las formulaciones con un ratio de proteína:carbohidrato de 1:2 en comparación con las de un ratio de 1:1 (Tabla 2.4).

15

Tabla 2.4 Características de las emulsiones con un 14-21% de grasa y con un 36% de sólidos totales con diferentes ratios de proteína:azúcar.

Sólidos totales de la emulsión	% Proteína-% Azúcar Concentración al calentamiento	Tratamiento con calor de la solución de proteína	Tamaño de emulsión D (0,5) μm
<i>14,3% aceite de atún, sistema de caseinato sódico-lactosa (36% de sólidos totales)</i>			
1:2	10-0	60°C-30 min.	0,67
1:1	14-0	60°C-30 min.	0,98
<i>21,4% aceite de atún, sistema de WPI-lactosa-sacarosa (36% de sólidos totales)</i>			
1:2	7-0	90°C-30 min.	0,77
1:1	10-0	90°C-30 min.	0,84

Efecto de la fase de adición de aceite

5 2.5 Polvos

Los resultados demostraron que la adición de aceite antes de la adición de carbohidrato resultaba en un nivel inferior de grasa libre en el polvo (Tabla 2.5). Esto se puede esperar porque la proteína no está en competencia con el carbohidrato en el momento de la formación de la emulsión.

10 Tabla 2.5 Características de los polvos con un 40-60% de grasa con diferentes fases de adición de aceite durante la preparación.

Fase de adición de aceite	% Proteína-% Azúcar Concentración al calentamiento	Tratamiento con calor de la solución de proteína	Grasa libre (g/100 g de polvo)	Puntuación de olor rancio a las 3 semanas – 35°C
<i>Polvos con 40% de aceite de atún, 20% de caseinato sódico (Ncas), 20% de lactosa, 20% de sacarosa, 0,12% de carragenano (36% de sólidos totales)</i>				
Ncas:carra:lac:sac:aceite ₁	12-0	60°C-30 min.	3,7	6,3
Ncas:aceite:carra:lac:sac ₁	12-0	60°C-30 min.	2,4	4,5
<i>Polvos con 40% de aceite de atún, 20% de caseinato sódico, 20% de lactosa, 20% de sacarosa, 0,12% de pectina (36% de sólidos totales)</i>				
Ncas:HMP:lac:sac:aceite ₁	12-0	60°C-30 min.	1,9	3,0
Ncas:aceite:HMP:lac:sac ₂	12-0	60°C-30 min.	1,0	3,3
<i>Polvos con 60% de aceite de atún, 13,3% de caseinato sódico, 13,3% de lactosa, 13,3% de sacarosa (36% de sólidos totales)</i>				
Ncas: HMP:lac:sac ² aceite:	8-0	60°C-30 min.	3,3	3,5
<i>Polvos con 60% de aceite de atún, 13,3% de WPI, 13,3% de lactosa, 13,3% de sacarosa (36% de sólidos totales)</i>				
WPI:lac:sac:aceite ¹	7-0	90°C-30 min.	6,9	2,5
WPI:aceite:lac:sac ²	7-0	90°C-30 min.	5,3	3,3

¹ El aceite se añadió después de que se hubiesen añadido todos los azúcares

²El aceite se añadió antes de que se hubiesen añadido todos los azúcares. HMP "pectina de alto contenido de metoxilo"; carra "carragenano".

Puntuación de olor rancio 1 = sin olor rancio, 10 = olor rancio fuerte

2.6 Emulsiones

5 Los resultados demostraron que la adición de aceite antes de la adición de carbohidrato resultaba en un tamaño de partícula inferior (Tabla 2.6). Esto se puede esperar porque generalmente la proteína no está en competencia con el carbohidrato en el momento de la emulsificación, lo que se traduce en la formación de una capa de proteína más uniforme en el punto de contacto y, a su vez, en una mejor emulsión.

Tabla 2.6 Características de las emulsiones con aceite añadido en diferentes fases durante la preparación.

Sólidos totales de la emulsión	% Proteína-% Concentración calentamiento	Azúcar al	Tratamiento con calor de la solución de proteína	Tamaño de emulsión D (0,5) µm
<i>14,3% aceite de atún, sistema de caseinato sódico-lactosa-sacarosa con 0,12% de carragenano (36% de sólidos totales)</i>				
Ncas:carra:lac:sac:aceite ¹	12-0		60°C-30 min.	0,75
Ncas:carra:lac:sac ² aceite:	12-0		60°C-30 min.	0,74
<i>14,3% aceite de atún, sistema de caseinato sódico-lactosa-sacarosa con 0,12% de pectina (36% de sólidos totales)</i>				
Ncas:HMP:lac:sac:aceite ¹	12-0		60°C-30 min.	0,63
Ncas:aceite:HMP: lac:sac ²	12-0		60°C-30 min.	0,53
<i>21,4% aceite de atún, sistema de caseinato sódico-lactosa-sacarosa con 0,12% de pectina (36% de sólidos totales)</i>				
Ncas:aceite:HMP:lac:sac ²	8-0		60°C-30 min.	0,59
<i>21,4% aceite de atún, sistema de WPI-lactosa-sacarosa (36% de sólidos totales)</i>				
WPI:lac:sac:aceite ¹	7-0		90°C-30 min	0,77
WPI:aceite:lac:sac ²	7-0		90°C-30 min.	0,74

10 ¹ El aceite se añadió después de que se hubiesen añadido todos los azúcares; HMP "pectina de alto contenido de metoxilo";

²El aceite se añadió antes de que se hubiesen añadido todos los azúcares carra "carragenano"

Ejemplo 3

15 Ilustración del efecto de las diferentes condiciones de procesamiento sobre las características de los polvos con un 60% de aceite de atún, utilizando como encapsulante los productos de la reacción de Maillard (MRP) con caseína-azúcar

20 Los polvos con un 60% de aceite de atún se prepararon utilizando los productos de la reacción de Maillard producidos a partir de la reacción de caseína y azúcares como encapsulantes. Se empleó una combinación de diferentes variables de procesamiento empleando un diseño factorial fractorial para investigar los efectos de estas variables sobre las propiedades y la estabilidad de los polvos durante el almacenamiento. Los aceites fueron emulsionados en las mezclas de proteína-azúcar que habían sido calentadas al menos a 90°C durante 30 minutos o sometiendo a reflujo la mezcla durante 90 minutos. Las emulsiones fueron posteriormente homogeneizadas y desecadas hasta convertirlas en polvos. El contenido de grasa libre de los polvos se determinó tras la producción de los mismos y éste oscilaba entre un 1-20%, viéndose afectado en gran medida por la combinación de las variables de procesamiento empleadas. Las muestras de polvos (80 g) fueron almacenadas en recipientes de plástico de 2

25 litros para proporcionar suficiente oxígeno en el espacio de cabeza como para acelerar la oxidación de las muestras.

Éstas se almacenaron a 35°C durante 4 semanas. El propanal se determinó empleando la cromatografía de gases (GC) (análisis del espacio de cabeza estático).

La eficiencia de la encapsulación y la estabilidad de los polvos se pueden optimizar entonces seleccionando la combinación adecuada de variables de procesamiento y formulación (Tabla 3).

5 Efecto del pH

El efecto del pH (6,5 a 7,5) sobre la concentración del espacio de cabeza del propanal fue significativo ($p < 0,001$). Este resultado sugirió que el pH de la solución acuosa de caseína-azúcar en el momento del calentamiento fue muy importante. Los resultados demostraron claramente esta tendencia, cuando al incrementarse el pH de 6,5 a 7,5 se redujo claramente la concentración de propanal. Este efecto del pH fue uniforme con los diferentes azúcares utilizados, con el cambio del ratio de caseína-azúcar de 1:1 a 1:2, y también cuando se calentó la totalidad o parte del azúcar (Tabla 3).

10

Efecto de la concentración de azúcar en el momento del calentamiento para formar los MRP

El efecto de la concentración de azúcar en el momento del calentamiento sobre la grasa libre de los polvos fue significativo ($p = 0,019$). Cuando la concentración de azúcar en el momento del calentamiento se incrementa del 2,5% al 12%, los polvos resultantes presentaban un nivel de propanal inferior durante el almacenamiento. Este efecto es más significativo cuando el ratio de proteína:azúcar es también muy inferior (Tabla 3).

15

Efecto del ratio caseína:azúcar

El efecto del ratio caseína:azúcar sobre el propanal fue significativo ($p = 0,025$). Los resultados demostraron una concentración de propanal inferior en los polvos almacenados, al incrementar la cantidad de azúcares en la formulación. Esto sugiere que los polvos con un ratio de caseína-azúcar de 1:2 eran más estables frente a la oxidación que los polvos con un ratio de caseína-azúcar de 1:1 (Tabla 3).

20

Efecto de la homogeneización y el tratamiento con calor

Se produjo cierta interacción entre la homogeneización y el tratamiento con calor. La interacción de la homogeneización con el tratamiento con calor fue significativa ($p = 0,035$). Estos resultados sugieren que el tratamiento con calor a temperatura superior y la homogeneización de la emulsión en dos fases (350 + 100 bares) mejoró de forma significativa la estabilidad de los polvos (Tabla 3).

25

Tabla 3: Efecto del pH, de la homogeneización, la concentración de caseína-azúcar en el momento del calentamiento, la temperatura del tratamiento con calor, el ratio de caseína:carbohidrato, y el tipo de azúcar sobre la grasa libre y la estabilidad de los polvos de alto contenido en grasa, utilizando sistemas de caseína-azúcar calentados

30

pH en el momento del calentamiento	Presión de homogeneización (bares)	% Proteína-% Azúcar Concentración al calentamiento	Tratamiento con calor de la solución de proteína-azúcar	Grasa libre (g/100 g de polvos)	Propanal (con IS) 4 semanas-35°C (µg/g de polvos)
<i>Polvos con 60% de aceite de atún, 13,3% de proteína, 13,3% de glucosa, 13,3% de jarabe de glucosa desecado</i>					
6,5	350	10-2,5	90°C-30 min.	3,89	50,9
7,0	350	10-2,5	90°C-30 min.	5,03	20,3
7,5	350	10-2,5	Reflujo-30 min.	4,02	15,5
6,5	350/100	6-12	Reflujo-30 min.	5,10	17,0
7,5	350/100	6-12	90°C-30 min.	1,66	9,3
<i>Polvos con 60% de aceite de atún, 20% de proteína, 10% de glucosa, 10% de jarabe de glucosa desecado</i>					
6,5	350/100	10-2,5	90°C-30 min.	10,84	113,9
7,5	350/100	10-2,5	Reflujo-30 min.	7,93	26,5

ES 2 395 719 T3

6,5	350	9-9	Reflujo-30 min.	5,00	17,6
7,0	350/100	9-9	Reflujo-30 min.	9,54	6,8
7,5	350	9-9	90°C-30 min.	5,77	10,5
<i>Polvos con 60% de aceite de atún, 13,3% de proteína, 13,3% de lactosa, 13,3% de sacarosa</i>					
6,5	350/100	10-2,5	Reflujo-30 min.	3,26	37,7
7,5	350/100	10-2,5	90°C-30 min.	4,00	24,5
6,5	350	6-12	90°C-30 min.	5,33	121,4
7,0	350/100	6-12	90°C-30 min.	4,77	25,7
7,5	350	6-12	Reflujo-30 min.	6,12	7,9
<i>Polvos con 60% de aceite de atún, 20% de proteína, 10% de lactosa, 10% de sacarosa</i>					
6,5	350	10-2,5	Reflujo-30 min.	12,98	209,7
7,0	350	10-2,5	Reflujo-30 min.	7,16	64,7
7,5	350	10-2,5	90°C-30 min.	7,42	41,4
6,5	350/100	9-9	90°C-30 min.	10,78	169,2
7,5	350/100	9-9	Reflujo-30 min.	6,45	7,3
<i>Polvos con 60% de aceite de atún, 13,3% de proteína, 3,3% de glucosa, 10% de sacarosa, 13,3% de lactosa</i>					
6,5	350	10-2,5	Reflujo-30 min.	6,57	39,5
7,0	350/100	10-2,5	Reflujo-30 min.	12,30	19,6
7,5	350	10-2,5	90°C-30 min.	4,57	22,6
6,5	350/100	6-12	90°C-30 min.	9,93	129,4
7,5	350/100	6-12	Reflujo-30 min.	2,87	5,7
<i>Polvos con 60% de aceite de atún, 20% de proteína, 2,5% de glucosa, 7,5% de sacarosa, 10% de lactosa</i>					
6,5	350/100	10-2,5	Reflujo-30 min.	13,62	58,8
7,5	350/100	10-2,5	90°C-30 min.	12,45	62,4
6,5	350	9-9	90°C-30 min.	4,89	54,7
7,0	350	9-9	90°C-30 min.	5,20	44,8
7,5	350	9-9	Reflujo-30 min.	5,00	33,3
<i>Polvos con 60% de aceite de atún, 13,3% de proteína, 26,6% de jarabe de glucosa desecado</i>					
6,5	350/100	10-2,5	90°C-30 min.	17,63	110,2
7,5	350/100	10-2,5	Reflujo-30 min.	7,04	34,2
6,5	350	6-12	Reflujo-30 min.	10,53	28,6
7,0	350	6-12	Reflujo-30 min.	10,45	18,81
7,5	350	6-12	90°C-30 min.	7,12	24,7

<i>Polvos con 60% de aceite de atún, 20% de proteína, 20% de jarabe de glucosa desecado</i>					
6,5	350	10-2,5	90°C-30 min	13,24	149,0
7,0	350/100	10-2,5	90°C-30 min.	16,59	60,8
7,5	350	10-2,5	Reflujo-30 min.	16,92	41,7
6,5	350/100	9-9	Reflujo-30 min.	13,88	28,0
7,5	350/100	9-9	90°C-30 min.	20,71	124,1

Ejemplo 4

Demostración del uso de los MRP formados a partir de mezclas de aislado de proteína de suero lácteo (WPI)-azúcar como encapsulantes

5 Los polvos que contenían aceite de atún se prepararon utilizando los productos de la reacción de Maillard producidos a partir de la reacción de WPI y azúcares como encapsulantes. Los aceites fueron emulsionados en las mezclas de proteína-azúcar que habían sido calentadas al menos a 90°C durante 30 minutos o sometidas a reflujo durante 30 minutos. Las emulsiones fueron posteriormente homogeneizadas o microfluidizadas y desecadas hasta convertirlas en polvos. El contenido de grasa libre de los polvos se determinó tras la producción de los mismos y oscilaba entre el 4 y el 8%. Las muestras de polvos (80 g) fueron almacenadas en recipientes de plástico de 2 litros para proporcionar suficiente oxígeno en el espacio de cabeza como para acelerar la oxidación de las muestras. Éstas se almacenaron a 35°C durante 4 semanas. El propanal se determinó empleando la cromatografía de gases (GC) (análisis del espacio de cabeza estático).

15 Los MRP se pueden formar haciendo reaccionar otras proteínas (diferentes a la caseína) con azúcares y emplearse como encapsulantes. La eficiencia de la encapsulación y la estabilidad de los polvos se pueden optimizar seleccionando la combinación adecuada de variables de procesamiento y formulación (Tabla 4).

Tabla 4: Características de los polvos con un 45% de grasa preparados a partir de soluciones de WPI calentadas que muestran el efecto del orden de procesamiento y el tipo de azúcares empleados sobre las propiedades y la estabilidad de los polvos

Orden de procesamiento	de % Proteína-% Azúcar Concentración al calentamiento	Tratamiento con calor de la solución de proteína-azúcar	Grasa libre (g/100 g de polvo)	Propanal (con IS) 4 semanas-35°C (µg/g de polvos)
<i>Polvos con 45% de aceite de atún, 18,3% de WPI, 18,3% de glucosa, 18,3% de jarabe de glucosa desecado (homogeneizados)</i>				
Calor (con azúcar)-aceite-homog.	8-16	90°C-30 min.	0,66	6,5
<i>Polvos con 45% de aceite de atún, 18,3% de WPI, 18,3% de lactosa, 18,3% de sacarosa (homogeneizados)</i>				
Calor (con azúcar)-aceite-homog.	8-16	90°C-30 min.	0,46	11,1
<i>Polvos con 45% de aceite de atún, 18,3% de WPI, 18,3% de glucosa, 18,3% de jarabe de glucosa desecado (microfluidizados)</i>				
Calor (sin azúcar)-azúcares-aceite-homog.	9-0	90°C-30 min.	0,49	12,0
Calor (sin azúcar)-aceite-azúcares-homog.	9-0	90°C-30 min.	0,30	8,3
Calor (con azúcar)-aceite-homog.	8-16	90°C-30 min.	0,38	3,9
<i>Polvos con 45% de aceite de atún, 18,3% de WPI, 18,3% de lactosa, 18,3% de sacarosa (microfluidizados)</i>				
Calor (con azúcar)-aceite-homog.	8-16	90°C-30 min.	0,36	12,0

Ejemplo 5

Demostrar el uso de los MRP como encapsulantes para las mezclas de aceites de atún con un índice de grasa sólida superior

5 Los polvos que contenían aceite de atún y las mezclas se prepararon utilizando los productos de la reacción de Maillard producidos a partir de la reacción de WPI y azúcares como encapsulantes. Los aceites fueron emulsionados en las mezclas de proteína-azúcar que habían sido calentadas a 60°C, 90°C o sometidas a reflujo durante 30 minutos. Las emulsiones fueron posteriormente homogeneizadas y desecadas hasta convertirlas en polvos. El contenido de grasa libre de los polvos se determinó tras la producción de los mismos y oscilaba entre el 3 y el 5%.
 10 Las muestras de polvos (80 g) fueron almacenadas en recipientes de plástico de 2 litros para proporcionar suficiente oxígeno en el espacio de cabeza como para acelerar la oxidación de las muestras. Éstas se almacenaron a 35°C durante 4 semanas. El propanal se determinó empleando la cromatografía de gases (GC) (análisis del espacio de cabeza estático).

Los polvos que contenían mezclas de aceite de atún fueron más estables a la oxidación cuando se emplearon los MRP como encapsulantes (Tabla 5).

15 Tabla 5: Características de los polvos con un 60% de grasa preparados a partir de formulaciones de caseína-azúcar calentadas empleando aceite de atún y una mezcla con un índice de grasa sólida superior

Tipo de aceite	Tratamiento con calor de la solución de proteína-azúcar	% Caseína-% Azúcar al calentamiento	Grasa libre (g/100 g de polvo)	Propanal (con IS) 4 semanas-35°C (µg/g de polvos)
<i>Polvos con 51% de aceite de atún, 9% de aceite de palma hidrogenado, 13,3% de proteína, 13,3% de glucosa, 13,3% de jarabe de glucosa desecado</i>				
Aceite de atún + HPO	60°C-30 min.	6-12	2,14	7,4
Aceite de atún + HPO	90°C-30 min.	6-12	2,07	1,8
Aceite de atún + HPO	Reflujo-30 min.	6-12	1,43	1,3

HPO "aceite de palma hidrogenado"

Ejemplo 6

20 Demostración de la cantidad mínima de los productos de la reacción de Maillard necesarios para proteger el aceite de atún en los polvos y las emulsiones frente a la oxidación

6.1 Polvos

25 Los polvos que contenían aceite de atún se prepararon utilizando los productos de la reacción de Maillard producidos a partir de la reacción de caseína y azúcares como encapsulantes. Los aceites fueron emulsionados en las mezclas de proteína-azúcar que habían sido calentadas al menos a 60°C durante 10 minutos hasta 100°C durante 90 minutos. Las emulsiones fueron posteriormente homogeneizadas y desecadas hasta convertirlas en polvos. El contenido de grasa libre de los polvos se determinó tras la producción de los mismos y oscilaba entre el 0,6 y el 1,5%. Las muestras de polvos (80 g) fueron almacenadas en recipientes de plástico de 2 litros para proporcionar suficiente oxígeno en el espacio de cabeza como para acelerar la oxidación de las muestras. Éstas se almacenaron a 35°C durante 4 semanas. El propanal se determinó empleando la cromatografía de gases (GC)
 30 (análisis del espacio de cabeza estático).

35 La estabilidad de los polvos de aceite de atún frente a la oxidación, indicada por el nivel de propanal en el espacio de cabeza de los polvos almacenados, fue dependiente del grado de tratamiento con calor (tiempo/temperatura) aplicado a las mezclas de caseína-azúcar durante la fabricación de estos polvos. La estabilidad de los polvos de aceite de atún frente a la oxidación mejoró con un tratamiento a temperatura superior de la mezcla de proteína-azúcar. El grado de protección proporcionado a los polvos acabados aumentaba con:

- Aumento del grado de la reacción de Maillard medido por la cantidad de azúcar sometido a reacción
- Aumento de la temperatura del tratamiento con calor aplicado a mezclas de caseína-azúcar de 60°C a 100°C

- Aumento del tiempo de calentamiento aplicado a mezclas de caseína-azúcar de 10 a 90 minutos a temperatura fija

Es necesario que al menos el 10% aproximadamente del azúcar de las mezclas de proteína-azúcar reaccione, a fin de obtener los niveles deseables de protección de los aceites (Tabla 6.1).

- 5 Tabla 6.1: Niveles de azúcar sometidos a reacción y características de los polvos de aceite de atún preparados con mezclas de azúcar-proteína sometidas a diferentes tratamientos de calor

<i>Ratio de proteína:carbohidrato = 1:2 Mezclas de caseína-azúcar empleadas en los polvos con un 50% de aceite de atún, un 16,7% de caseinato sódico, un 33,3% de glucosa</i>				
Ratio de caseína:azúcar	Tratamiento con calor (°C-min)	Azúcar reaccionado (%)	Grasa libre (% en polvos)	Propanal @ 4 semanas-35°C (µg/g de polvos) con IS*
1:2	60-30	0-1	nd	nd
1:2	60-60	0-1	nd	nd
1:2	60-90	0-2	nd	nd
1:2	80-30	2-3	nd	nd
1:2	80-60	3-4	nd	nd
1:2	80-90	4-6	nd	nd
1:2	100-30	9-10	nd	nd
1:2	100-60	12-14	nd	nd
1:2	100-90	17-20	nd	nd
<i>Ratio de proteína:carbohidrato – 1:2 Polvos con 50% de aceite de atún, 16,67% de caseinato sódico, 16,67% de glucosa, 16,67% de jarabe de glucosa desecado</i>				
Ratio de caseína:azúcar	Tratamiento con calor (°C-min)	Azúcar reaccionado (%)	Grasa libre (% en polvos)	Propanal @ 4 semanas-35°C (µg/g de polvos) con IS*
1:2	60-30	nd	1,01	47,6
1:2	60-60	nd	0,58	45,8
1:2	60-90	nd	0,66	44,7
1:2	80-30	nd	0,72	27,7
1:2	80-60	nd	1,59	20,4
1:2	80-90	nd	0,76	12,3
1:2	100-30	nd	0,75	3,1
1:2	100-60	nd	0,88	1,7
1:2	100-90	nd	1,54	0,9
<i>Ratio de proteína:carbohidrato – 1:1 Polvos con 50% de aceite de atún, 25% de caseinato sódico, 25% de glucosa</i>				
Ratio de caseína:azúcar	Tratamiento (°C-min)	Azúcar reaccionado (%)	Grasa libre (% en polvos)	Propanal @ 2 semanas-espacio (µg/g de polvos) con IS*
1:1	Sin calor	0-3	nd	8,9

1:1	60-10	3-6	nd	6,5
1:1	60-30	6-7	nd	2,7
1:1	98-30	12-13	nd	0,7
<i>Ratio de proteína:carbohidrato – 2:1 Polvos con 50% de aceite de atún, 33,3% de caseinato sódico, 16,7% de glucosa</i>				
Ratio de caseína:azúcar	Tratamiento (°C-min)	Azúcar reaccionado (%)	Grasa libre (% en polvos)	Propanal @ 2 semanas-espacio (µg/g de polvos) con IS*
2:1	60-30	2-6	nd	4,3
2:1	98-30	12-14	nd	1,1

*Las muestras fueron analizadas utilizando 3-metilbutanal como patrón interno y asumiendo que los factores de respuesta fueron similares en diferentes matrices; nd, "sin determinar"

6.2 Emulsiones

5 Las emulsiones que contenían aceite de atún se prepararon utilizando los productos de la reacción de Maillard producidos a partir de la reacción de caseína y azúcares como encapsulantes. El aceite fue emulsionado en las mezclas de proteína-azúcar que habían sido calentadas al menos a 60°C durante 10 minutos hasta 100°C durante 90 minutos, utilizando un homogeneizador. Posteriormente fueron almacenadas durante 4 semanas a 4°C y analizadas. El propanal se determinó empleando la GC (análisis del espacio de cabeza estático).

10 La estabilidad de las emulsiones de aceite de atún frente a la oxidación, indicada por el nivel de propanal en el espacio de cabeza de las emulsiones almacenadas, fue dependiente del grado de tratamiento con calor (tiempo/temperatura) aplicado a las mezclas de caseína-azúcar durante la preparación de estas emulsiones. La estabilidad de las emulsiones de aceite de atún frente a la oxidación mejoró mediante el tratamiento con calor de la mezcla de proteína-azúcar. El grado de protección proporcionado a las emulsiones acabadas aumentaba con:

- Aumento del grado de la reacción de Maillard medido por la cantidad de azúcar sometida a reacción
- 15 • Aumento de la temperatura del tratamiento con calor aplicado a mezclas de caseína-azúcar de 60°C a 100°C
- Aumento del tiempo de calentamiento aplicado a mezclas de caseína-azúcar de 10 a 90 minutos a temperatura fija

20 Es necesario que al menos el 10% aproximadamente del azúcar de las mezclas de proteína-azúcar reaccione, a fin de obtener los niveles deseables de protección de los aceites (Tabla 6.2).

Tabla 6.2: Niveles de azúcar reaccionado y propanal de las emulsiones de aceite de atún preparadas con diferentes grados de reacción de las mezclas de azúcar-proteína

<i>Ratio de proteína:carbohidrato = 1:2 Mezclas de caseína-azúcar empleadas en las emulsiones con un 18% de aceite de atún, un 6% de caseinato sódico, un 12% de glucosa</i>			
Ratio de caseína:azúcar	Tratamiento con calor (°C-min)	Azúcar reaccionado (%)	Propanal @ 20 semanas-4°C (µg/g de emulsión) con IS*
1:2	60-30	0-1	nd
1:2	60-60	0-1	nd
1:2	60-90	0-2	nd
1:2	80-30	2-3	nd
1:2	80-60	3-4	nd
1:2	80-90	4-6	nd

ES 2 395 719 T3

1:2	100-30	9-10	nd
1:2	100-60	12-14	nd
1:2	100-90	17-20	nd
<i>Ratio de proteína:carbohidrato = 1:2 Emulsiones con un 18% de aceite de atún, un 6% de caseinato sódico, un 6% de glucosa, un 6% de jarabe de glucosa desecado</i>			
Ratio de caseína:azúcar	Tratamiento con calor (°C-min)	Azúcar reaccionado (%)	Propanal @ 20 semanas-4°C (µg/g de emulsión) con IS*
1:2	60-30	nd	na
1:2	60-60	nd	1,4
1:2	60-90	nd	1,4
1:2	80-30	nd	1,4
1:2	80-60	nd	1,1
1:2	80-90	nd	1,3
1:2	100-30	nd	0,3
1:2	100-60	nd	0,3
1:2	100-90	nd	0,4

*Las muestras fueron analizadas utilizando 3-metilbutanal como patrón interno y asumiendo que los factores de respuesta fueron similares en diferentes matrices; nd, sin determinar

Ejemplo 7

5 Demostración del uso de los productos de la reacción de Maillard como encapsulantes para el aceite de atún y otros aceites

7.1 Polvos

10 Estos ejemplos demuestran el uso de los MRP formados a partir de la reacción de mezclas de proteína-azúcar como encapsulantes para el aceite de atún y otros aceites. Los aceites fueron emulsionados en las mezclas de proteína-azúcar que habían sido calentadas a 60°C durante 30 minutos o a 98°C durante 30 minutos. Las emulsiones homogeneizadas que contenían aceite de atún, aceite de onagra (EPO) o grasa láctea anhidra (AMF) fueron posteriormente desecadas hasta convertirlas en polvos.

15 La grasa libre en los polvos se determinó tras la producción de los mismos y oscilaba entre el 0,6 y el 2,2%. Las muestras de polvos (80 g) fueron almacenadas en recipientes de plástico de 2 litros para proporcionar suficiente oxígeno en el espacio de cabeza como para acelerar la oxidación de las muestras, a 35°C durante 4 semanas. El propanal se determinó empleando la GC (análisis del espacio de cabeza estático).

Los polvos que contenían todos los aceites testados (aceite de atún, EPO o AMF) fueron más estables frente a la oxidación al utilizar los MRP como encapsulantes (Tabla 7.1).

Tabla 7.1 Características de los polvos preparados que contenían un 50% de aceite, un 16,67% de caseinato sódico, un 16,67% de glucosa, un 16,67% de jarabe de glucosa desecado, sometidos a diferentes tratamientos con calor

<i>Polvos con 50% de aceite de atún, 16,67% de caseinato sódico, 16,67% de glucosa, 16,67% de jarabe de glucosa desecado</i>				
Tipo de aceite	Tratamiento con calor (°C-min)	Grasa libre (% en polvos)	Propanal @ 4 semanas-35°C (µg/g)**	Propanal @ 13 semanas-35°C (µg/g de polvos) **
Aceite de atún	60-30	0,86	1,8	nd
Aceite de atún	98-30	0,62	0,7	nd
<i>Polvos con 50% de aceite de onagra (EPO), 16,67% de caseinato sódico, 16,67% de glucosa, 16,67% de jarabe de glucosa desecado</i>				
Tipo de aceite	Tratamiento con calor (°C-min)	Grasa libre (% en polvos)	Hexanal @ 13 semanas-35°C (µg/g)**	Propanal @ 13 semanas-35°C (µg/g de polvos) **
EPO	60-30	2,15	49,5	5,2
EPO	98-30	1,13	13,2	2,6
<i>Polvos con 50% de grasa láctea anhidra (AMF), 16,67% de caseinato sódico, 16,67% de glucosa, 16,67% de jarabe de glucosa desecado</i>				
Tipo de aceite	Tratamiento con calor (°C-min)	Grasa libre (% en polvos)	Hexanal @ 13 semanas-35°C (µg/g)**	Propanal @ 13 semanas-35°C (µg/g de polvos) **
AMF	60-30	0,64	<0,1	0,4
AMF	98-30	0,62	<0,1	<0,1

** Las muestras fueron analizadas sin emplear un patrón interno; nd, sin determinar

5 Nota: Los polvos de aceite de atún fueron analizados tras cuatro semanas de almacenamiento, mientras que los polvos con EPO o AMF fueron analizados tras 13 semanas de almacenamiento, dado que el nivel de oxidación de las muestras tras cuatro semanas de almacenamiento era muy limitado

7.2 Emulsiones

10 Las emulsiones que contenían aceite de atún, aceite de onagra (EPO) y grasa láctea anhidra (AMF) se prepararon utilizando los productos de la reacción de Maillard producidos a partir de la reacción de caseína y azúcares como encapsulantes. El aceite fue emulsionado en las mezclas de proteína-azúcar tras un tratamiento con calor a 98°C durante 30 minutos y homogeneizado. Posteriormente fueron almacenadas durante 4 semanas a 4°C y analizadas. El propanal se determinó empleando la GC (análisis del espacio de cabeza estático).

Tabla 7.2. Características de las emulsiones preparadas que contenían diferentes tipos de aceite

<i>Emulsiones con un 18% de aceite de atún, 6% de caseinato sódico, 6% de glucosa, 6% de jarabe de glucosa desecado</i>		
Tipo de aceite	Tratamiento con calor (°C-min)	Propanal @ 4 semanas-4°C (µg/g de emulsión) **
Aceite de atún	98-30	<0,1
<i>Emulsiones con un 18% de aceite de onagra (EPO), 6% de caseinato sódico, 6% de glucosa, 6% de jarabe de glucosa desecado</i>		
Tipo de aceite	Tratamiento con calor (°C-min)	Hexanal @ 4 semanas-4°C (µg/g de emulsión) **
EPO	98-30	0,3
<i>Emulsiones con un 18% de grasa láctea anhidra (AMF), 6% de caseinato sódico, 6% de glucosa, 6% de jarabe de glucosa desecado</i>		
Tipo de aceite	Tratamiento con calor (°C-min)	Propanal @ 4 semanas-4°C (µg/g de emulsión) **
AMF	98-30	<0,1

**Las muestras fueron analizadas sin patrón interno; nd, sin determinar

Dado que las emulsiones no habían sido optimizadas para la estabilidad física, algunas se habían separado durante el almacenamiento, y las muestras fueron agitadas antes de someterlas a análisis.

5 Ejemplo 8

Extensión del uso de los productos de la reacción de Maillard como encapsulantes para la protección de vitaminas liposolubles

8.1 Polvos

10 El siguiente ejemplo ilustra el uso de los productos de la reacción de Maillard como encapsulantes para las vitaminas liposolubles. La proteína se hizo reaccionar con los azúcares a 60°C durante 30 minutos o a 98°C durante 30 minutos para formar los MRP, antes de formar las emulsiones. Los carotenoides mezclados en los triglicéridos de cadena media (MCT) fueron emulsionados en la solución reaccionada de caseína-azúcar y posteriormente secados hasta convertirlos en polvos. La grasa libre en los polvos se determinó tras la producción de los mismos y oscilaba entre el 2,0 y el 2,5%. El contenido de caroteno de los polvos se midió empleando la técnica de espectroscopia ultravioleta-visible.

Tabla 8.1: Contenido de caroteno en los polvos

<i>Polvos con 15% de carotenoides mezclados y 35% de aceite de triglicéridos de cadena media (MCT), 16,67% de caseinato sódico, 16,67% de glucosa, 16,67% de jarabe de glucosa desecado</i>			
Tipo de aceite	Tratamiento (°C-min)	Grasa libre (% en polvos)	Carotenoides mezclados tras la producción (mg/10g de polvos)
MCT + carotenoides mezclados	60-30	2,1	1500
MCT + carotenoides mezclados	98-30	2,5	1500

8.2 Emulsiones

5 El siguiente ejemplo ilustra el uso de los productos de la reacción de Maillard como encapsulantes para las vitaminas liposolubles en sistemas de emulsión. Las emulsiones que contenían carotenoides mezclados se prepararon utilizando los productos de la reacción de Maillard producidos a partir de la reacción de caseína y azúcares como encapsulantes. Los carotenoides mezclados fueron emulsionados en las mezclas de proteína-azúcar tras un tratamiento con calor a 60°C durante 30 minutos o a 98°C durante 30 minutos y homogeneizados. Los contenidos de caroteno de las emulsiones se determinaron mediante espectroscopia ultravioleta-visible.

Tabla 8.2: Contenidos de caroteno de las emulsiones preparadas

<i>Emulsiones con 5,4% de carotenoides mezclados y 12,6% de aceite de triglicéridos de cadena media (MCT), 6% de caseinato sódico, 6% de glucosa, 6% de jarabe de glucosa desecado</i>		
Tipo de aceite	Tratamiento (°C-min)	Carotenoides mezclados tras la producción (mg/10g de emulsión)
MCT + carotenoides mezclados	60-30	540
MCT + carotenoides mezclados	98-30	540

10 **Ejemplo 9**

Extensión del uso de los productos de la reacción de Maillard como encapsulantes para la protección de aceites poliinsaturados de cadena larga (LCP) con una sal de hierro añadida (sulfato ferroso)

9.1 Polvos

15 Los siguientes ejemplos ilustran el uso de los productos de la reacción de Maillard como encapsulantes para la protección de aceites poliinsaturados de cadena larga (LCP) con una sal de hierro añadida (sulfato ferroso). La proteína se hizo reaccionar con los azúcares a 60°C durante 30 minutos o a 98°C durante 30 minutos para formar los MRP, antes de formar las emulsiones y del posterior desecado. Los polvos que contenían un 50% de aceite de atún fueron mezclados en seco con sulfato ferroso. Las muestras de polvos (80 g) que contenían la sal de hierro fueron almacenadas en recipientes de plástico de 2 litros para proporcionar suficiente oxígeno en el espacio de cabeza como para acelerar la oxidación de las muestras, a 35°C durante 4 semanas. El propanal se determinó empleando la GC (análisis del espacio de cabeza estático).

Con el uso de los MRP como encapsulantes (formados a 98°C durante 30 minutos), existía una mayor protección de los aceites en mezclas en seco de los polvos de aceite de atún y sal de hierro, en comparación con las correspondientes muestras sometidas a un tratamiento de calor menos severo (Tabla 9.1)

25 Tabla 9.1: Características de los polvos de aceite de atún con sal de hierro (sulfato ferroso) añadida tras la producción del polvo.

<i>Polvos con 50% de aceite de atún mezclado con sulfato ferroso, 16,67% de caseinato sódico (Ncas), 16,67% de glucosa, 16,67% de jarabe de glucosa desecado</i>			
Tipo de aceite	Tratamiento con calor (°C-min)	Contenido en hierro# (mg/10g de mezcla de polvo)	Propanal @ 4 semanas-35°C (µg/g de polvos) **
Aceite de atún	60-30	14	1,8
Aceite de atún	98-30	14	0,7
<i>Polvos con 50% de aceite de atún, 16,67% de aislado de proteína de suero lácteo (WPI), 16,67% de glucosa, 16,67% de jarabe de glucosa desecado</i>			
Tipo de aceite	Tratamiento con calor (°C-min)	Contenido en hierro# (mg/10g de mezcla de polvo)	Propanal @ 4 semanas-35°C (µg/g de polvos) **
Aceite de atún	60-30	14	1,3
Aceite de atún	98-30	14	0,8

Mezclado en seco tras la producción de los polvos

***Las muestras fueron analizadas sin patrón interno*

9.2 Emulsiones

5 Las emulsiones que contenían aceite de atún se prepararon utilizando los productos de la reacción de Maillard producidos a partir de la reacción de caseína y azúcares como encapsulantes. Los aceites fueron emulsionados en las mezclas de proteína-azúcar tras un tratamiento con calor a 60°C durante 30 minutos o a 98°C durante 30 minutos y homogeneizados. Tras la homogenización, se añadió y disolvió el hierro en la emulsión. Las emulsiones fueron almacenadas durante 4 semanas a 4°C y analizadas. El propanal se determinó empleando la GC (análisis del espacio de cabeza estático).

10 El nivel superior de productos secundarios de la oxidación, indicado por el valor de anisidina, en la muestra que se había calentado a 60°C durante 30 minutos, en comparación con la calentada a 98°C durante 30 minutos, demostró que los MRP ofrecían protección a los aceites. Dado que los peróxidos son productos primarios de la oxidación, el bajo valor en las muestras calentadas a 60°C durante 30 minutos, junto con un valor superior de anisidina, sugieren que algunos de los peróxidos se habían descompuesto en otros productos.

15 Con el uso de los MRP como encapsulantes (formados a 98°C durante 30 minutos), existía una mayor protección de los aceites en emulsiones con hierro añadido, en comparación con las correspondientes muestras sometidas a un tratamiento de calor menos severo (Tabla 9.2).

Tabla 9.2: Características del aceite de atún extraído de emulsiones que contenían sal de hierro (sulfato ferroso) tras una semana de almacenamiento a temperatura ambiente y con luz.

<i>Emulsiones con 18% de aceite de atún, 6% de caseinato sódico, 6% de glucosa, 6% de jarabe de glucosa desecado y sulfato ferroso</i>						
Tipo de aceite	de	Tratamiento (°C-min)	Contenido en hierro# (mg/10g de emulsión)	Contenido DHA % superficie	Valor de peróxido (meq/1000g)	Valor de p-anisidina
Aceite de atún	de	60-30	25	26,62	1,0	17,2
Aceite de atún	de	98-30	25	26,78	11,2	12,5

#El hierro se añadió a la emulsión tras la emulsificación.

20 *DHA "ácido docosahexaenoico"*

Ejemplo 10

Extensión del uso de los productos de la reacción de Maillard como encapsulantes para la protección de aceites poliinsaturados de cadena larga (LCP) en combinación con nutracéuticos seleccionados

10.1 Polvos

25 Los siguientes ejemplos ilustran el uso de los productos de la reacción de Maillard como encapsulantes para la protección de aceites poliinsaturados de cadena larga (LCP) en combinación con nutracéuticos seleccionados. La proteína se hizo reaccionar con los azúcares a 60°C durante 30 minutos o a 98°C durante 30 minutos para formar los MRP, antes de formar las emulsiones y del posterior desecado. Los polvos que contenían un 50% de aceite de atún fueron mezclados en seco con nutracéuticos seleccionados. Las muestras de polvos (80 g) de aceite de atún
30 que contenían calcio, folato o isoflavona fueron almacenadas en recipientes de plástico de 2 litros para proporcionar suficiente oxígeno en el espacio de cabeza como para acelerar la oxidación de las muestras, a 35°C durante 4 semanas. El propanal se determinó empleando la GC (análisis del espacio de cabeza estático).

35 Con el uso de los MRP como encapsulantes (formados a 98°C durante 30 minutos), por lo general existía una mayor protección de los aceites en mezclas en seco de los polvos de aceite de atún y otros nutracéuticos, en comparación con las correspondientes muestras sometidas a un tratamiento de calor menos severo (Tabla 10.1)

Tabla 10.1: Características de los polvos de aceite de atún con otros nutraceuticos (calcio, folato, isoflavona) añadidos tras la producción del polvo.

<i>Polvos con 50% de aceite de atún, 16,67% de caseinato sódico (Ncas), 16,67% de glucosa, 16,67% de jarabe de glucosa desecado y nutraceuticos</i>			
Tipo de aceite	Tratamiento (°C-min)	Calcio # (mg/10g de polvos)	Propanal @ 4 semanas-35°C (µg/g de polvos) **
Aceite de atún	60-30	260	2,0
Aceite de atún	98-30	260	0,5
Tipo de aceite	Tratamiento (°C-min)	Folato # (mg/10g de polvos)	Propanal @ 4 semanas-35°C (µg/g de polvos) **
Aceite de atún	60-30	200	1,7
Aceite de atún	98-30	200	0,6
Tipo de aceite	Tratamiento (°C-min)	Isoflavona # (mg/10g de polvos)	Propanal @ 4 semanas-35°C (µg/g de polvos) **
Aceite de atún	60-30	30	2,3
Aceite de atún	98-30	30	0,7
<i>Polvos con 50% de aceite de atún, 16,67% de aislado de proteína de suero lácteo (WPI), 16,67% de glucosa, 16,67% de jarabe de glucosa desecado</i>			
Tipo de aceite	Tratamiento (°C-min)	Calcio # (mg/10g de polvos)	Propanal @ 4 semanas-35°C (µg/g de polvos) **
Aceite de atún	60-30	260	1,2
Aceite de atún	98-30	260	0,6
Tipo de aceite	Tratamiento (°C-min)	Folato # (mg/10g de polvos)	Propanal @ 4 semanas-35°C (µg/g de polvos) **
Aceite de atún	60-30	200	1,0
Aceite de atún	98-30	200	0,7

Mezclado en seco tras la producción de los polvos

**Las muestras fueron analizadas sin patrón interno

5 Ejemplo 11

Demostración de la efectividad de los oligosacáridos en el desarrollo de productos de la reacción de Maillard para la encapsulación de aceites

11.1 Polvos

10 Los siguientes ejemplos ilustran la efectividad de los oligosacáridos para la preparación de MRP diseñados como encapsulantes para el aceite de atún y otros lípidos. En este ejemplo se empleó Raftilose P95 (Mandurah Australia Pty Ltd), un oligosacárido de inulina de achicoria. La proteína se hizo reaccionar con los azúcares (glucosa u oligosacárido) a 60°C durante 30 minutos o a 98°C durante 30 minutos para formar los MRP, antes de formar las emulsiones y del posterior desecado. La grasa libre en los polvos se determinó tras la producción de los mismos y oscilaba entre el 0,6 y el 3,6%. Las muestras de polvos (80 g) fueron almacenadas en recipientes de plástico de 2

litros para proporcionar suficiente oxígeno en el espacio de cabeza como para acelerar la oxidación de las muestras, a 35°C durante 4 semanas. El propanal se determinó empleando la GC (análisis del espacio de cabeza estático).

Con el uso de los MRP como encapsulantes (formados a 98°C durante 30 minutos), existía una mayor protección de los aceites, en comparación con las correspondientes muestras sometidas a un tratamiento de calor menos severo (Tabla 11.1).

5

Tabla 11.1. Características de los polvos con los MRP formados empleando otro tipo de azúcar

<i>Polvos con 50% de aceite de atún, 16,67% de caseinato sódico, 16,67% de glucosa, 16,67% de jarabe de glucosa desecado</i>			
Tipo de aceite	Tratamiento (°C-min)	Grasa libre (% en polvos)	Propanal @ 4 semanas-35°C (µg/g de polvos) **
Aceite de atún	60-30	0,86	1,8
Aceite de atún	98-30	0,62	0,7
<i>Polvos con 50% de aceite de atún, 16,67% de caseinato sódico, 16,67% de oligosacárido, 16,67% de jarabe de glucosa desecado</i>			
Tipo de aceite	Tratamiento (°C-min)	Grasa libre (% en polvos)	Propanal @ 4 semanas-35°C (µg/g de polvos) **
Aceite de atún	60-30	3,55	1,6
Aceite de atún	98-30	2,54	0,7

**Las muestras fueron analizadas sin patrón interno

11.2 Emulsiones

10

Las emulsiones que contenían aceite de atún se prepararon utilizando los productos de la reacción de Maillard producidos a partir de la reacción de caseína y azúcares como encapsulantes. El aceite fue emulsionado en las mezclas de proteína-azúcar tras un tratamiento con calor a 98°C durante 30 minutos y homogeneizado. Posteriormente fueron almacenadas durante 4 semanas a 4°C y analizadas. El propanal se determinó empleando la GC (análisis del espacio de cabeza estático).

Tabla 11.2 Características de las emulsiones preparadas con los MRP formados empleando otro tipo de azúcar

<i>Emulsiones con un 18% de aceite de atún,</i>		
<i>6% de caseinato sódico, 6% de glucosa, 6% de jarabe de glucosa desecado</i>		
Tipo de aceite	Tratamiento (°C-min)	Propanal @ 4 semanas-4°C (µg/g de emulsión) **
Aceite de atún	98-30	<0,1
<i>Emulsiones con un 18% de aceite de atún,</i>		
<i>6% de caseinato sódico, 6% de oligosacárido, 6% de jarabe de glucosa desecado</i>		
Tipo de aceite	Tratamiento (°C-min)	Propanal @ 4 semanas-4°C (µg/g de emulsión) **
Aceite de atún	98-30	<0,1

15

**Las muestras fueron analizadas sin patrón interno

Ejemplo 12

Demostración de los efectos de las diferentes fases de la formación de los productos de la reacción de Maillard durante la fabricación de polvos y emulsiones asociada con la protección de aceites

12.1 Polvos

5 Los siguientes ejemplos ilustran la efectividad de los MRP formados antes o después de la emulsificación. La proteína se hizo reaccionar con la glucosa y el jarabe de glucosa desecado a 98°C durante 30 minutos para formar los MPR, antes o después de la emulsificación, y posteriormente se desecó hasta convertirlos en polvos. La grasa libre en los polvos se determinó tras la producción de los mismos y oscilaba entre el 0,7 y el 2,3%. Las muestras de polvos (80 g) fueron almacenadas en recipientes de plástico de 2 litros para proporcionar suficiente oxígeno en el espacio de cabeza como para acelerar la oxidación de las muestras, a 35°C durante 4 semanas. El propanal se determinó empleando la GC (análisis del espacio de cabeza estático).

Los MRP formados a 98°C durante 30 minutos, antes o después de la emulsificación, ofrecen una mayor protección a los aceites, en comparación con las correspondientes muestras sometidas a un tratamiento con calor menos severo (Tabla 12.1).

15 Tabla 12.1. Características de los polvos preparados con los MRP reaccionados antes o después de la emulsificación.

<i>Polvos con 50% de aceite de atún, 16,67% de caseinato sódico, 16,67% de glucosa, 16,67% de jarabe de glucosa desecado</i>			
Orden de procesamiento*	Tratamiento con calor (°C-min)	Grasa libre (% en polvos)	Propanal @ 4 semanas-35°C (µg/g de polvos) **
Calor-aceite-homog. ¹	60-30	0,65	1,7
Calor-aceite-homog. ¹	98-30	1,34	0,8
Aceite-homog.-calor ²	98-30	2,34	0,4

**Las muestras fueron analizadas sin patrón interno. Notas sobre la diferente fase de formación de los MRP:

¹ Calor-aceite-homog. "la mezcla de proteína-azúcar fue calentada, el aceite fue emulsionado y homogeneizado"

20 ² Aceite-homog.- calor "el aceite fue emulsionado en la mezcla de proteína-azúcar, homogeneizado y calentado"

12.2 Emulsiones

25 Las emulsiones que contenían aceite de atún se prepararon utilizando los productos de la reacción de Maillard producidos a partir de la reacción de caseína y azúcares como encapsulantes. La fase de reacción (formación de los MRP) se produjo antes de la emulsificación (sin aceite) o después de la misma (en presencia de aceite). Los MRP se formaron calentado las mezclas a 98°C durante 30 minutos y se homogeneizaron. Posteriormente fueron almacenadas durante 4 semanas a 4°C y analizadas. El propanal se determinó empleando la GC (análisis del espacio de cabeza estático).

Tabla 12.2. Características de las emulsiones preparadas con los MRP reaccionados antes o después de la emulsificación.

<i>Emulsiones con un 18% de aceite de atún,</i>		
<i>6% de caseinato sódico, 6% de glucosa, 6% de jarabe de glucosa desecado</i>		
Orden de procesamiento	Tratamiento (°C-min)	Propanal @ 4 semanas-4°C (µg/g de emulsión) **
Calor-aceite-homog. ¹	98-30	<0,1
Aceite-homog.-calor ²	98-30	<0,1

****Las muestras fueron analizadas sin patrón interno. Notas sobre la diferente fase de formación de los MRP:**

¹Calor-aceite-homog. "MRP formados antes de la emulsificación"

²Aceite-homog.-calor "MRP formados después de la emulsificación."

Ejemplo 13

- 5 Efectividad de diversas proteínas para la preparación de productos de la reacción de Maillard diseñados como encapsulantes de aceites

13.1 Polvos

10 Los siguientes ejemplos ilustran la efectividad de otras proteínas para la preparación de MRP diseñados como encapsulantes para el aceite de atún y otros lípidos. Las diferentes proteínas utilizadas fueron el caseinato de sodio (Na-Cas), aislado de proteína de suero lácteo (WPI), aislado de proteína de soja (SPI) y leche en polvo desnatada (SMP). Estas proteínas se hicieron reaccionar con los azúcares a 60°C durante 30 minutos o a 98°C durante 30 minutos para formar los MRP, antes de formar las emulsiones y del posterior desecado. La grasa libre en los polvos se determinó tras la producción de los mismos y oscilaba entre el 0,6 y el 2,7%. Las muestras de polvos (80 g) fueron almacenadas en recipientes de plástico de 2 litros para proporcionar suficiente oxígeno en el espacio de cabeza como para acelerar la oxidación de las muestras, a 35°C durante 4 semanas. El propanal se determinó empleando la GC (análisis del espacio de cabeza estático).

15 Con todas las proteínas empleadas para formar los MRP como encapsulantes (formados a 98°C durante 30 minutos), existía una mayor protección de los aceites, en comparación con las correspondientes muestras sometidas a un tratamiento de calor menos severo (Tabla 13.1).

- 20 Tabla 13.1 Características de los polvos preparados empleando diferentes proteínas para formar los MRP

Tipo de proteína	Tratamiento (°C-min)	Grasa libre (% en polvos)	Propanal @ 4 semanas-35°C (µg/g de polvos) **
<i>Polvos con 50% de aceite de atún, 16,67% de caseinato sódico, 16,67% de glucosa, 16,67% de jarabe de glucosa desecado</i>			
Na-Cas	60-30	0,86	1,8
Na-Cas	98-30	0,62	0,7
<i>Polvos con 50% de aceite de atún, 16,67% de WPI, 16,67% de glucosa, 16,67% de jarabe de glucosa desecado</i>			
WPI	60-30	0,78	1,3
WPI	98-30	0,72	0,8
<i>Polvos con 50% de aceite de atún, 17,6% de SPI, 16,7% de glucosa, 15,7% de jarabe de glucosa desecado</i>			
SPI	60-30	0,67	2,9
SPI	98-30	0,63	2,1
<i>Polvos con 50% de aceite de atún, 42% de SMP (17,6% proteína, 24,3% lactosa), 8% de glucosa</i>			
SMP	60-30	1,98	2,5
SMP	98-30	2,72	0,3

****Las muestras fueron analizadas sin patrón interno**

13.2 Emulsiones

25 Los siguientes ejemplos ilustran la efectividad de otras proteínas para la preparación de MRP diseñados como encapsulantes para el aceite de atún y otros lípidos. Las diferentes proteínas utilizadas fueron el caseinato de sodio (Na-Cas), aislado de proteína de suero lácteo (WPI), aislado de proteína de soja (SPI), leche en polvo desnatada (SMP), proteína de caseína hidrolizada (HCP) y proteína de suero lácteo hidrolizada (HWP). Estas proteínas se hicieron reaccionar con azúcares a 98°C durante 30 minutos para formar los MRP, antes de formar las emulsiones.

Las emulsiones se almacenaron a 4°C durante 4 semanas, y el propanal se determinó empleando la GC (análisis del espacio de cabeza estático).

Tabla 13.2. Características de las emulsiones preparadas empleando diferentes proteínas para formar los MRP

Tipo de proteína	Tratamiento (°C-min)	Propanal @ 4 semanas-4°C (µg/g de emulsión) **
<i>Emulsiones con 18% de aceite de atún, 6% de caseinato sódico, 6% de glucosa, 6% de jarabe de glucosa desecado</i>		
Na-Cas	98-30	<0,1
<i>Emulsiones con un 18% de aceite de atún, 6% de WPI, 6% de glucosa, 6% de jarabe de glucosa desecado</i>		
WPI	98-30	<0,1
<i>Emulsiones con 18% de aceite de atún, 6,3% de SPI, 6% de glucosa, 5,7% de jarabe de glucosa desecado</i>		
SPI	98-30	<0,1
<i>Emulsiones con 18% de aceite de atún, 15% de SMP (6,3% proteína, 8,7% lactosa), 3% de glucosa</i>		
SMP	98-30	<0,1
<i>Emulsiones con 18% de aceite de atún, 6% de HCP, 6% de glucosa, 6% de jarabe de glucosa desecado</i>		
HCP	98-30	<0,1
<i>Emulsiones con 18% de aceite de atún, 7% de HWP (0,4% lactosa), 6% de glucosa, 5% de jarabe de glucosa desecado</i>		
HWP	98-30	<0,1

**Las muestras fueron analizadas sin patrón interno

5 Ejemplo 14

Aplicación de un material de revestimiento secundario a los polvos

La aplicación de un revestimiento secundario puede mejorar la vida útil de los polvos, proporcionando una barrera adicional frente a su entorno o se puede emplear como método alternativo para proporcionar los ingredientes deseados. También puede modificar las propiedades de liberación del material encapsulado, proporcionando una liberación controlada o retardada, permitiendo determinar un tiempo o lugar diana específico de liberación. Los materiales de revestimiento secundarios que se podrían emplear para conseguir los resultados deseados anteriormente expuestos pueden incluir una grasa/aceite, mezclas de grasas, mezclas de una sustancia grasa con una no grasa, polisacáridos, geles, hidrocoloides, laca, cristales ácidos, proteínas, gomas, etc. Las técnicas de procesamiento empleadas para aplicar un revestimiento secundario pueden incluir el procesamiento de un lecho fluido (cobertura por pulverización o sistema de recubrimiento wurster), recubrimiento en cuba, gelificación por pulverización y pulverizando el material durante el mezclado (mezcladora horizontal con cinta helicoidal).

En este ejemplo, los polvos que contenían un 50% de aceite preparados empleando los MRP de la reacción de la proteína y los azúcares fueron tamizados con un tamiz de 600 µm y divididos en lotes de 500 g. El aceite de triglicérido de cadena media (MCT) fue utilizado como material de revestimiento secundario, que se aplicó utilizando un secador-granulador de lecho fluido (NIRO STREA-1). La boquilla de pulverización se posicionó sobre el lecho para la cobertura por pulverización.

Las condiciones del proceso empleadas en este ejemplo son las siguientes:

Volumen de aire	80m ³ hr ⁻¹
Caída de presión de selección/producto	90 mmH ₂ O
Presión de aire de la boquilla	80kPa
Temperatura del producto	25°C

Temperatura de salida 18°C

5 La siguiente tabla demuestra la posibilidad de las aplicaciones de un revestimiento secundario para mejorar las propiedades de los polvos encapsulados. El aumento de la grasa libre de los polvos con cada adición del revestimiento de triglicérido de cadena media demuestra que la pulverización del revestimiento de grasa aplicada se depositó en las superficies de los polvos.

Tabla 14. Análisis de grasa libre de los polvos con revestimiento secundario

Adición de revestimiento de MCT (% en peso)	Grasa libre de los polvos (g/100 g)
0	8,9
1	9,8
2	11,0
4	12,1

CONCLUSIÓN

10 La formulación y preparación de emulsiones de aceite en agua supone el paso más importante para la producción con éxito de grasas y aceites microencapsulados en emulsiones o polvos.

15 Con el uso de encapsulantes mixtos de proteína-carbohidrato se ha conseguido un nivel muy limitado de grasa libre en los polvos de aceite de atún, incluso con una alta carga de aceite. Los sistemas mixtos (proteína-carbohidrato) investigados empleando caseinato de sodio o aislado de proteína de suero lácteo (WPI) en combinación con azúcares (glucosa, sacarosa, lactosa, jarabe de glucosa desecado y oligosacárido) y en algunos casos con polisacárido (carragenano o pectina con un alto contenido de metoxilo) produjeron polvos de buena calidad. Los polvos formulados con mezclas calentadas de NaCas-azúcar fueron por lo general más resistentes a la oxidación, en comparación con los realizados a partir de mezclas sin calentar.

Otras conclusiones generales son:

- 20 • Se puede producir con éxito un polvo seco suelto con una carga de aceite de hasta el 80% con la selección de los encapsulantes adecuados.
- Al aumentar el nivel de azúcares se reduce la grasa libre del polvo, pero también la recuperación del polvo durante el desecado. Por tanto, el nivel de azúcares debe ser seleccionado detenidamente para garantizar una adecuada recuperación del polvo durante la producción, consiguiendo, al mismo tiempo, un bajo nivel de grasa libre.
- 25 • Por lo general, un nivel inferior de sólidos totales en el momento de la homogeneización reduce la grasa libre del polvo.
- En los sistemas mixtos de proteína y carbohidrato, un ratio de proteína: carbohidrato de 1:2 es mejor que un ratio de 1:1, tal y como se demostró por la presencia de una grasa libre inferior en los polvos y una mejor protección del aceite frente a la oxidación.
- 30 • El calentamiento de la totalidad de los caseinatos y azúcares de la fase acuosa mediante reflujo o calentamiento a 90°C durante 30 minutos permitió una mejor protección de los polvos frente a la oxidación que cuando se calentó solamente parte del caseinato y parte del azúcar empleados en el sistema.
- En los sistemas de caseína-azúcar calentados, el reflujo de la mezcla durante 30 minutos permitió una mejor protección de los polvos frente a la oxidación que el calentamiento a 90°C durante 30 minutos.
- 35 • El pH de la mezcla de caseína-azúcar en el momento del calentamiento tiene unos efectos significativos tanto sobre la grasa libre del polvo como sobre la resistencia del polvo frente a la oxidación durante el almacenamiento; con el calentamiento al pH más elevado, de 7,5, siendo mejor que el calentamiento a un pH de 7 o de 6,5.

- El tipo de azúcar empleado en combinación con la proteína también afectó en cierta medida al grado de protección frente a la oxidación que puede ofrecer durante el almacenamiento de los polvos.
- Debe hacerse reaccionar al menos alrededor del 10% del azúcar en las mezclas de azúcar y proteína para obtener unos niveles deseables de protección frente a la oxidación.

5

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar una emulsión de un aceite sensible al oxígeno o producto soluble en aceite encapsulado que incluye los siguientes pasos:
- 5 a) preparación de una mezcla acuosa de una proteína formadora de película seleccionada de caseína, proteínas de soja y suero lácteo, gelatina, albúmina de huevo y proteínas hidrolizadas con mayores grupos de aminoácidos libres y un carbohidrato con un grupo reductor seleccionado del grupo que consiste en monosacáridos, disacáridos, trisacáridos, oligosacáridos y jarabes de glucosa,
- b) dispersión de dicho aceite en la fase acuosa,
- c) homogeneización de la mezcla para obtener una emulsión,
- 10 d) calentamiento de la mezcla antes del paso b) o después del paso c) a una temperatura de 60°C a 160 °C durante un período que permita la formación de los productos de la reacción de Maillard suficientes, sin coagulación, para proporcionar resistencia frente a la oxidación del aceite sensible al oxígeno mediante la encapsulación de dicho aceite;
- 15 donde el aceite sensible al oxígeno o producto soluble en aceite es aceite de colza, aceite de borraja, aceite de onagra, aceite de cártamo, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de germen de trigo, aceite de semilla de uva, aceites marinos obtenibles de pescado, vitamina A, vitamina D, vitamina E, tocoferoles, tocotrienoles, vitamina K o betacaroteno.
2. Un método como el reivindicado en la reivindicación 1 en el que la mezcla es calentada después del paso c) y en el que se añade un carbohidrato adicional tras la formación de la emulsión.
- 20 3. Un método como el reivindicado en la reivindicación 1 o 2, en el que el ratio de proteína:carbohidrato final se encuentra entre 1:4 y 4:1 en peso.
4. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que al menos el 10% en peso del carbohidrato reacciona con la proteína.
- 25 5. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la proteína es caseína o aislado de proteína de suero lácteo.
6. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que el carbohidrato es glucosa, lactosa o sacarosa.
- 30 7. Un método para formar un polvo que contiene un producto sensible al oxígeno encapsulado, que incluye los pasos a) a d) definidos en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, seguido del desecado de la emulsión para formar un polvo.