

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 790**

51 Int. Cl.:

C12C 5/04 (2006.01)

A23G 3/32 (2006.01)

A23L 2/52 (2006.01)

A23L 3/3544 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2004 PCT/NL2004/000674**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2005 WO05030919**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2004 E 04774975 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 1678290**

54 Título: **Bebidas y productos alimenticios resistentes ante cambios de sabor inducidos por la luz, procesos para producir los mismos y composiciones para impartir tal resistencia**

30 Prioridad:

29.09.2003 WO PCT/NL03/00665

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.01.2018

73 Titular/es:

**HEINEKEN SUPPLY CHAIN B.V. (100.0%)
BURGEMEESTER SMEETSWEG 1
2382 PH ZOETERWOUDE, NL**

72 Inventor/es:

**VAN DER ARK, RICHARD;
BLOKKER, PETER;
BOLSHAW, LOUISE;
BROUWER, ERIC, RICHARD;
HUGHES, PAUL, SHANE;
KESSELS, HENK;
OLIEROOK, FRED y
VAN VEEN, MARCEL**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 648 790 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 ante cambios de sabor inducidos por la luz, procesos para producir los mismos y composiciones para impartir tal resistencia.

Campo técnico de la invención

[0001] La presente invención se refiere a unas bebidas y productos alimenticios con resistencia elevada ante cambios de sabor inducidos por la luz y composiciones que se pueden usar ventajosamente como aditivos en bebidas o productos alimenticios para prevenir o reducir cambios de sabor inducidos por la luz. Los productos y composiciones según la invención contienen carbohidrato caramelizado de baja intensidad de color. La presente invención es particularmente adecuada para usar en bebidas o productos alimenticios que son propensos a desarrollar un sabor extraño como resultado de la exposición a la luz y especialmente en tales bebidas o productos alimenticios que no están adecuadamente protegidos ante el impacto perjudicial de la luz por su envasado.

[0002] La presente invención también incluye un proceso para la producción de tales bebidas y productos alimenticios que usa tales composiciones.

Antecedentes de la invención

[0003] La formación de sabor extraño inducido por la luz es un problema bien conocido en la industria de las bebidas y la alimentación. Se han descrito una variedad de reacciones generadoras de sabor extraño que son iniciadas o aceleradas por la exposición a la luz en la bibliografía científica. El ritmo en el que estas reacciones generadoras de sabor extraño progresa aumenta normalmente de forma drástica por la exposición a la luz con una longitud de onda inferior a 500 nm, particularmente luz ultravioleta.

[0004] Los cambios de sabor sensibles a la luz en bebidas y productos alimenticios se pueden inhibir eficazmente mediante el envasado de estas bebidas o productos alimenticios en un material que no transmitirá frecuencias de luz que promuevan reacciones generadoras de sabor extraño. Sin embargo, por una variedad de cuestiones es deseable a veces emplear un material de envasado que no muestra esta calidad de protección contra la luz. En esos casos, la composición de la bebida o producto alimenticio necesitará ser optimizada para conseguir estabilidad suficiente ante los cambios de sabor inducidos por la luz. Donde esto no se puede conseguir con los componentes habituales de tales bebidas o productos alimenticios, se pueden usar aditivos de estabilización ante la luz especiales.

[0005] Se conoce en la técnica el uso de una gran variedad de aditivos para la estabilización de bebidas y productos alimenticios ante 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 mediante la depuración de uno o más de los reactivos y/o intermediarios clave. Además, se han propuesto aditivos que eliminan los productos reactivos que causan sabor extraño (por ejemplo formando un complejo no volátil) o que promueven la degradación de estos productos reactivos a productos menos olorosos.

[0006] En vez de minimizar el impacto de las reacciones generadoras de sabor extraño inducido por la luz como se ha descrito anteriormente, también es posible prevenir que ocurran estas reacciones introduciendo un aditivo que neutraliza el impacto no deseado de dicha luz y particularmente el componente ultravioleta de dicha luz. US 5,948,458 describe un método para la prevención de la alteración, rancidez o coloración extraña en un producto alimenticio líquido que contiene lípidos insaturados y grasas provocada por la exposición del producto alimenticio líquido a luz ultravioleta que comprende la etapa de adición a dicho producto alimenticio de una cantidad eficaz de absorción ultravioleta de fosfato tricálcico.

[0007] US 4,389,421 enseña la adición de compuestos orgánicos que contienen grupos 1,8-epoxi, tales como 1,8-cineol, para prevenir o reducir significativamente el sabor afectado por la luz en las bebidas de malta. Hay una hipótesis en esta de que la adición de compuestos 1,8-epoxi a bebidas de malta previene la formación de metil butenil mercaptano mediante la prevención de escisión de un fragmento de cinco carbonos (cadena de isopentilo) de la cadena lateral de isohexenoilo de los iso- α -ácidos, cuyos fragmentos de otro modo reaccionarían con el grupo sulfhidrilo formando el isopentilo mercaptano (metil butenil mercaptano). Se declara que los compuestos 1,8-epoxi pueden prevenir la formación de metil butenil mercaptano mediante la reacción con el fragmento de isopentilo o mediante la protección de la cadena lateral de isohexenoilo de la fragmentación o mediante el bloqueo de la reacción con el fragmento de isopentilo del grupo sulfhidrilo.

[0008] Muchos aditivos alimenticios que se han propuesto para estabilizar bebidas o productos alimenticios ante la formación de sabor extraño inducido por la luz se deben etiquetar como entidades químicas o artificiales en el envasado del producto. Con el propósito de la aceptación del consumidor, a los fabricantes de bebidas y productos alimenticios generalmente no les gusta usar tales aditivos químicos pero, en cambio, prefieren emplear

aditivos que hacen posible etiquetas de ingredientes más atractivas (etiquetas atractivas para el consumidor) y que proporcionan una funcionalidad similar.

Resumen de la invención

[0009] Los inventores han descubierto que se puede impartir resistencia mejorada ante cambios de sabor inducidos por la luz para bebidas y productos alimenticios mediante composiciones que comprenden carbohidrato caramelizado de baja intensidad de color. El uso de carbohidrato caramelizado, tal como caramelo, ofrece la ventaja de que la presente composición se puede referir en las listas de ingredientes del envase del producto con un término atractivo para el consumidor, por ejemplo "caramelo", "color de caramelo", "extracto de caramelo" o "aislado de caramelo".

[0010] Los inventores han descubierto de forma imprevista que la caramelización, es decir, la reacción que ocurre cuando los carbohidratos se calientan, produce productos reactivos que exhiben la capacidad de absorber luz ultravioleta sin descomponerse en sustancias generadoras de sabor extraño indeseables, especialmente si los carbohidratos se caramelizan en presencia de una fuente de nitrógeno. De manera más importante, los inventores han descubierto que estas sustancias absorbentes de UV, a diferencia de otros componentes intrínsecos de materiales caramelizados, son esencialmente incoloras. Así, basándose en este conocimiento, los inventores han desarrollado una composición que puede utilizarse para estabilizar bebidas o productos alimenticios ante los cambios de sabor inducidos por la luz sin introducir un cambio de color sustancial. Aunque los inventores creen que las propiedades ventajosas de la presente composición están principalmente asociadas a sus propiedades de absorción de UV, es posible que las propiedades protectoras de la presente composición se deriven parcialmente de otras cualidades.

[0011] Los presentes productos y composiciones de estabilización ante la luz contienen carbohidrato caramelizado de baja intensidad de color y combinan una absorción relativamente alta de luz UV, particularmente en longitudes de onda en el rango de 250 a 400 nm, con una absorción relativamente baja de luz visible, como se demuestra mediante una proporción de la absorción de luz en longitudes de onda de 280 nm y 560 nm ($A_{280/560}$) de al menos 200. El carbohidrato caramelizado de baja intensidad de color se prepara mediante la decoloración de caramelo para eliminar los componentes responsables del color marrón mientras se retienen los componentes de absorción de UV, como se demuestra mediante un aumento de $A_{280/560}$ de al menos el 100 %.

[0012] Los caramelos disponibles comercialmente que han sido producidos por caramelización en presencia de una fuente de nitrógeno se caracterizan comúnmente basándose en el así llamado coeficiente de extinción (la proporción de absorción $A_{280/560}$) que se determina con el método descrito abajo en "proporción de clasificación/absorbancia". Típicamente, estos caramelos muestran una proporción de absorbancia $A_{280/560}$ inferior a 120. La decoloración de caramelos conforme a la presente invención retira los componentes coloreados que absorben a alrededor de 560 nm mientras al mismo tiempo retiene sus características de absorción de UV. Así, la decoloración de caramelos conforme a la invención produce un material con una proporción de absorción significativamente más alta $A_{280/560}$ que los caramelos ordinarios que han sido producidos por caramelización en presencia de una fuente de nitrógeno (sobre todo caramelo de amoníaco y caramelo de sulfito de amoníaco).

Descripción detallada de la invención

[0013] Por consiguiente, un aspecto de la presente invención se refiere a una composición que comprende carbohidrato caramelizado decolorado, cuya composición, cuando se disuelve en agua con un contenido en sustancias secas de 0,1 % en peso, muestra:

- i. una absorción a 280 nm (A_{280}) que excede el 0,01, excede preferiblemente el 0,05, más preferiblemente excede el 0,1 y de la forma más preferible excede el 0,3; y
- ii. una proporción de absorción $A_{280/560}$ de al menos 200, preferiblemente de al menos 250.

[0014] El carbohidrato caramelizado decolorado de la invención difiere de caramelos ordinarios por su contenido relativamente bajo de componentes de color, sobre todo componentes de color marrón. El bajo contenido de componentes de color viene evidentemente de la relativamente baja absorción a 560 nm (A_{560}). Al mismo tiempo, el carbohidrato caramelizado decolorado muestra una fuerte capacidad de absorción de UV como se demuestra por la A_{280} de la presente la composición. Así, el presente carbohidrato caramelizado decolorado al igual que la presente composición se caracterizan por una proporción de absorción relativamente alta $A_{280/560}$. La presente composición contiene típicamente al menos un 10 %, preferiblemente al menos un 20 %, más preferiblemente al menos un 30 %, aún más preferiblemente al menos un 40 % y de la forma más preferible al menos un 50 % del carbohidrato caramelizado en peso de sólidos secos.

[0015] La A_{280} se determina con respecto al % de sólidos según se describe aquí abajo en "intensidad del color", excepto en que la absorbancia se mide a 280 nm en vez de a 610 nm.

[0016] El término "longitud de onda" como se usa aquí, se refiere a una longitud de onda de luz, a menos que se indique lo contrario. Siempre que se hace referencia aquí a "absorción", a menos que se indique lo contrario, se refiere a absorción de luz.

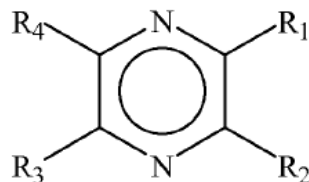
[0017] La caramelización se define comúnmente como la degradación termal de azúcares que conduce a la formación de volátiles (aroma de caramelo) y productos de color marrón (colores caramelo). El proceso se cataliza por ácido o por base y requiere generalmente temperatura superior a 120°C con un pH en el rango de entre 3 y 9. La generación de aromas y colores en la caramelización inducida térmicamente requiere que los azúcares, normalmente monosacáridos, sufran primero reestructuraciones intramoleculares. Normalmente, la reacción provoca la liberación de H⁺. Así, el pH de una solución sometida a caramelización baja con el tiempo.

[0018] La caramelización ocurre en una secuencia compleja de reacciones. La reacción de enolización inicial es de particular importancia porque inicia la cadena de eventos posteriores. Estas reacciones dan lugar a productos de degradación de azúcar que pueden reaccionar además para producir compuestos heterocíclicos y carbocíclicos de oxígeno vía condensación de aldol. Los intermediarios clave de la caramelización térmica son las osulosas. Estos son compuestos de α -dicarbonilo tales como 3-desoxihexosulosa. Estas sustancias no solo llevan a la formación de color caramelo sino que también dan lugar a productos volátiles importantes que son típicos del sabor de caramelo.

[0019] Los inventores han descubierto que los carbohidratos caramelizados, y especialmente los caramelos obtenidos por caramelización en presencia de una fuente de nitrógeno, son especialmente adecuados para el uso conforme a la presente invención. Los caramelos así obtenidos se caracterizan por la presencia de cantidades significativas de nitrógeno cíclico que contienen componentes, tales como derivados de pirazina. Los inventores han observado una fuerte correlación positiva entre la eficacia de la presente composición en la estabilización de bebidas y productos alimenticios ante los cambios de sabor inducidos por la luz y su contenido de sustancias N-heterocíclicas. En una forma de realización preferida, la presente composición contiene al menos un 0,5 %, preferiblemente al menos un 1,0 %, más preferiblemente al menos un 3,0 % en peso de materia seca, de sustancias N-heterocíclicas. Se ha observado que las sustancias N-heterocíclicas cuyo(s) anillo(s) contienen al menos dos átomos de nitrógeno exhiben particularmente buenas propiedades de estabilización ante la luz. Las sustancias N-heterocíclicas aromáticas, particularmente aquellas que contienen dos átomos de nitrógeno, son preferidas particularmente. Preferiblemente, las sustancias N-heterocíclicas se seleccionan del grupo que consiste en pirazinas, pirimidinas, piridazinas y combinaciones de las mismas.

[0020] Las sustancias N-heterocíclicas según la presente invención muestran preferiblemente una solubilidad en agua de al menos 10 mg/kg, más preferiblemente de al menos 100 mg/kg. El peso molecular de dichas sustancias típicamente no excede de 500, preferiblemente no excede de 400, más preferiblemente no excede de 350.

[0021] Los inventores han observado que la presente composición produce resultados particularmente buenos si el carbohidrato caramelizado contiene una cantidad significativa de derivados de pirazina, particularmente derivados de pirazina que comprenden sustituyentes derivados de carbohidrato. Por consiguiente, en una forma de realización particularmente preferida, la presente composición contiene al menos un 0,5 %, preferiblemente al menos un 1,0 %, más preferiblemente al menos un 3,0 % en peso de sustancia seca, de derivados de pirazina según la fórmula (I):



(I)

donde R₁-R₄ representan independientemente hidrógeno; un residuo hidroxihidrocarbilo; un éster de un residuo hidroxihidrocarbilo; o un éter de un residuo hidroxihidrocarbilo; y al menos uno de R₁ - R₄ es un residuo hidroxihidrocarbilo o un éster o un éter del mismo. Preferiblemente, al menos uno de R₁-R₄ representa un residuo hidroxihidrocarbilo o un éster del mismo, más preferiblemente representa un residuo hidroxihidrocarbilo.

[0022] La presente invención abarca todos los estereoisómeros que se pueden representar con las fórmulas presentadas aquí. Así, la presente invención puede emplear mezclas racémicas de las presentes sustancias N-heterocíclicas al igual que enantiómeros esencialmente puros de dichas sustancias.

[0023] En una forma de realización particularmente preferida, al menos dos de R₁ - R₄ son un residuo hidroxihidrocarbilo o un éster o un éter del mismo. En el caso en que el derivado de pirazina contenga dos residuos hidroxihidrocarbilo, se prefiere que estos residuos estén en las posiciones para o meta. De la forma más preferible, en los presentes derivados de pirazina dos de R₁ - R₄ son un residuo hidroxihidrocarbilo o un éster o un éter del mismo.

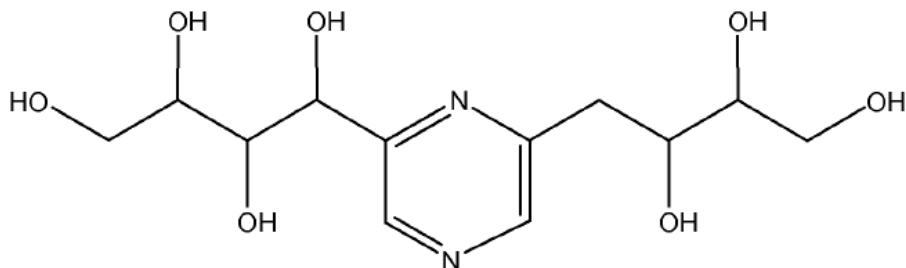
[0024] El término "hidroxihidrocarbilo" como se utiliza aquí se refiere a hidrocarbilos sustituidos con hidroxilo. El término "hidrocarbilo" se refiere a cadenas de hidrocarburo ramificadas y lineales, que contienen opcionalmente uno o más enlaces insaturados de carbono-carbono, es decir, enlaces dobles de carbono-carbono y enlaces triples de carbono-carbono, donde dichos átomos de hidrocarburo tienen preferiblemente entre 1-20 átomos de carbono. Ejemplos típicos de hidroxihidrocarbilos incluyen hidroxialquilos e hidroxialquenilos ramificados y no ramificados. Además de sustituyentes de hidroxilo, el residuo hidroxicarbilo también puede comprender otros sustituyentes tales como grupos carbonilo, carboxilo, acilo, amino, acilamino, alcoxi, hidroxiamino, alcoxi-amino, tiol, disulfuro, éter, éster, alquiltio y amida. Preferiblemente, los últimos sustituyentes contienen no más de 10, más preferiblemente no más de 5 átomos de carbono. De la forma más preferible, el residuo hidrocarbilo no contiene sustituyentes que no sean de uno o más grupos hidroxilo.

[0025] Típicamente, el residuo hidroxihidrocarbilo comprende entre 1-10, preferiblemente entre 2-4 átomos de carbono y más preferiblemente 3 o 4 átomos de carbono. En una forma de realización particularmente preferida, el número total de átomos de carbono presente en los derivados de pirazina está en el rango de entre 5-12, más preferiblemente en el rango de entre 9-12.

[0026] El al menos un residuo hidroxihidrocarbilo comprende preferiblemente al menos dos grupos hidroxilo. Más preferiblemente, dicho residuo comprende tres o cuatro grupos hidroxilo.

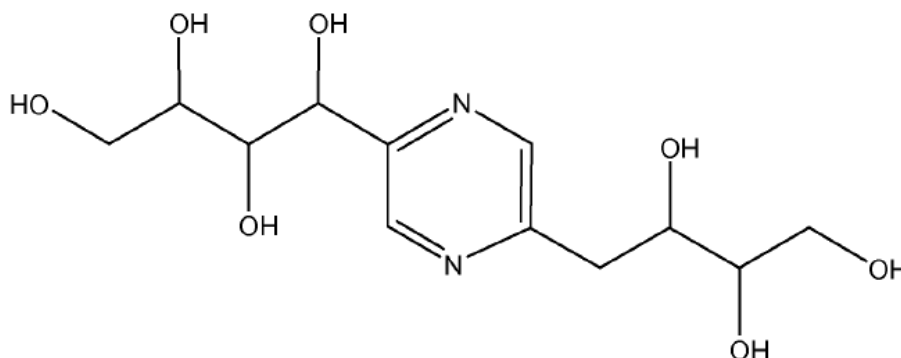
[0027] Los derivados de pirazina en la composición estabilizante ante la luz de la presente invención contienen típicamente una alta fracción de pirazinas disustituidas. Por lo tanto, en una forma de realización preferida, la presente composición contiene al menos un 0,5 % en peso de sustancia seca de derivados de pirazina según la fórmula (I), donde al menos dos de R₁-R₄ representan independientemente un residuo hidroxihidrocarbilo o un éster o un éter del mismo.

[0028] Ejemplos de derivados de pirazina disustituida que son particularmente abundantes en la presente composición incluyen fructosazinas, particularmente fructosazinas 2,5-sustituidas y 2,6-sustituidas. Por lo tanto, en una forma de realización preferida, la presente composición contiene al menos un 0,1 %, más preferiblemente al menos un 0,3 %, aún más preferiblemente al menos un 0,5 % y de la forma más preferible al menos un 1,0 % de una fructosazina seleccionada del grupo que consiste en 2,5-desoxifruktosazina (1-[5-(2,3,4-trihidroxibutil)-pirazin-2-il]-butano-1,2,3,4-tetraol), 2,6-desoxifruktosazina (1-[6-(2,3,4-trihidroxibutil)-pirazin-2-il]-butano-1,2,3,4-tetraol), 2,5-fructosazina (1-[5-(1,2,3,4-tetrahidroxibutil)-pirazin-2-il]-butano-1,2,3,4-tetraol), 2,6-fructosazina (1-[6-(1,2,3,4-tetrahidroxibutil)-pirazin-2-il]-butano-1,2,3,4-tetraol) y combinaciones de las mismas, en peso de sustancia seca. En una forma de realización especialmente preferida, la fructosazina se selecciona del grupo consistente en 2,5-desoxifruktosazina, 2,6-desoxifruktosazina y combinaciones de las mismas. De la forma más preferible, la fructosazina se selecciona del grupo consistente en 1-[6-(2,3,4-trihidroxibutil)-pirazin-2-il]-butano-1,2,3,4-tetraol, 1-[5-(2,3,4-trihidroxibutil)-pirazin-2-il]-butano-1,2,3,4-tetraol y combinaciones de las mismas. Las últimas desoxifruktosazinas se representan con las siguientes fórmulas:



1-[6-(2,3,4-trihidroksibutil)-pirazin-2-il]-butano-1,2,3,4-tetraol (2,6-desoksifruktosazina)

[0029]



1-[5-(2,3,4-trihidroxiutil)-pirazin-2-il]-butano-1,2,3,4-tetraol (2,5-desoxifruktosazina)

[0030] La presente invención abarca el uso en bebidas o productos alimenticios de derivados de pirazina tanto sintéticos (artificiales) como naturales, siendo los últimos más preferidos. Aquí el término "natural" se utiliza para indicar que tal derivado de pirazina se obtiene a partir de una fuente natural, es decir, no se obtiene mediante reacción de (petro)químicos.

[0031] La presente composición, cuando se obtiene mediante la caramelización de azúcares en presencia de una fuente de nitrógeno, contendrá normalmente una cantidad significativa de aminoazúcares tales como glucosamina y fructosamina. Más particularmente, la composición contendrá típicamente al menos un 0,001 %, preferiblemente al menos un 0,01 %, más preferiblemente al menos un 0,03 %, de la forma más preferible al menos un 0,05 % de aminoazúcares, particularmente aminoazúcares que comprenden residuos monosacáridos o disacáridos, más particularmente aminoazúcares que comprenden un residuo monosacárido. Los últimos porcentajes se calculan como % en peso en la sustancia seca de la composición.

[0032] La presente composición es adecuada para la estabilización de una amplia variedad de bebidas y productos alimenticios ante cambios de sabor inducidos por la luz. Los mejores resultados, sin embargo, se obtienen en productos alimenticios que contienen agua, particularmente productos alimenticios de agua continua. Para evitar que el uso de la presente composición en estos productos provoque precipitación, se prefiere que la presente composición de estabilización sea esencialmente completamente soluble en agua. Preferiblemente, la presente composición es esencialmente 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 la forma más preferible de al menos 0,1 % en peso.

[0033] La presente composición de estabilización ante la luz contiene no más que cantidades menores de las melanoidinas que son en gran medida responsables del color marrón de los materiales caramelizados. Las melanoidinas son moléculas relativamente grandes que se pueden quitar idóneamente después de la finalización de la reacción de caramelización mediante filtración u otra técnica de separación que habilite la separación basándose en peso molecular, tamaño, hidrofobicidad o carga. La composición resultante contiene típicamente menos del 30 %, preferiblemente menos del 20 %, más preferiblemente menos del 15 %, aún más preferiblemente menos del 10 % y de la forma más preferible menos del 5 %, en peso de sustancia seca, de componentes con un peso molecular de más de 30 kDa. Más particularmente, las cantidades anteriormente mencionadas se refieren a los componentes con un peso molecular de más de 10 kDa, aún más particularmente de más de 5 kDa y más particularmente de más de 1 kDa. La cantidad de componentes con un peso molecular más de 30 kDa contenidos en la presente composición se determina mediante el paso de una solución acuosa de dicha composición sobre un filtro Millipore® YM30. Se pueden usar filtros Millipore® YM10 y YM1 para determinar los contenidos de componentes con un peso molecular de más de 10 kDa y 1 kDa respectivamente. Cabe señalar que diferentes técnicas para la determinación del contenido de componentes altamente moleculares pueden producir resultados diferentes. Por lo tanto, se debe entender que los números de kDa nombrados en esta aplicación se definen en relación a la metodología anteriormente descrita.

[0034] El nivel reducido de melanoidinas y otras sustancias de contribución de color es evidente también mediante una baja intensidad de color, particularmente en longitudes de onda de alrededor de 600 nm. En una forma de realización particularmente preferida de la invención, la presente composición de estabilización ante la luz tiene una intensidad de color a 610 nm que no excede el 0,024, preferiblemente no excede el 0,01 como se calcula aquí. Aún más preferiblemente, dicha intensidad de color no excede el 0,003 como se calcula aquí. Un método adecuado para la determinación de la intensidad de color a 610 nm se describe a continuación.

[0035] La presente composición se proporciona ventajosamente en una forma relativamente concentrada, por ejemplo con un contenido de sólidos de al menos un 10 % en peso. Más preferiblemente, el contenido de sólidos es de al menos un 20 % en peso, de la forma más preferible de al menos un 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 agua en menos de un 80 % en peso, más preferiblemente en menos de un 70 % en peso.

[0036] Como se ha explicado anteriormente, la presente composición contiene adecuadamente sustancias de nitrógeno. Preferiblemente, sin embargo, la cantidad de sustancias de nitrógeno en la presente composición está limitada. Consecuentemente, en una forma de realización preferida, el contenido de nitrógeno total de la presente composición, como se determina según la determinación de nitrógeno (método de Kjeldahl), método II (FNP 5), es inferior a un 20 %, más preferiblemente inferior a un 15 %, de la forma más preferible inferior a un 10 % en peso de sustancia seca. En otra forma de realización preferida, dicho contenido de nitrógeno es de al menos un 0,1 %, más preferiblemente de al menos un 0,2 % en peso de sustancia seca.

[0037] La composición de estabilización ante la luz según la invención puede adecuadamente incluir aditivos tales como materiales antioxidantes, emulsionantes y portadores. Preferiblemente, sin embargo, la presente composición no contiene ningún ingrediente que no sean considerados "naturales", es decir que necesiten etiquetarse como, "artificiales", "sintéticos" o "químicos". En una forma de realización particularmente preferida, la presente composición en su totalidad se puede etiquetar como "caramelo", "color de caramelo", "aislado de caramelo", "extracto de caramelo" o similares.

[0038] Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de la presente composición de estabilización ante 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 un 0,01 % en peso, preferiblemente de al menos un 0,02 % en peso y más preferiblemente de al menos un 0,03 % en peso, calculado basándose en la cantidad de sustancia seca introducida. Típicamente la cantidad introducida no excederá un 1 % en peso, preferiblemente no excederá un 0,5 % en peso, más preferiblemente no excederá un 0,3 % en peso, calculado nuevamente basándose en la cantidad de sustancia seca introducida.

[0039] La presente composición es particularmente adecuada para prevenir cambios de sabor inducidos por la luz en bebidas y productos alimenticios que contienen cantidades significativas de riboflavina, cuya sustancia puede actuar como un 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 la forma más preferible al menos 100 µg/kg de riboflavina.

[0040] Como se ha mencionado aquí anteriormente, la composición de estabilización ante la luz según la invención contiene ventajosamente cantidades sustanciales de derivados de pirazina. Típicamente, la presente composición se introduce en bebidas o productos alimenticios en tal cantidad que el producto resultante contiene al menos 0,5 mg/kg, preferiblemente al menos 1 mg/kg, más preferiblemente al menos 3 mg/kg y de la forma más preferible al menos 10 mg/kg de los derivados de pirazina tal y como se ha definido aquí anteriormente. En una forma de realización aún más preferida, la bebida de malta contiene al menos 0,5 mg/kg, preferiblemente al menos 1 mg/kg, de una fructosazina seleccionada del grupo que consiste en 2,5-desoxifruktosazina, 2,6-desoxifruktosazina, 2,5-fructosazina, 2,6-fructosazina y combinaciones de las mismas.

[0041] Los beneficios de la presente composición de estabilización ante la luz se pronuncian particularmente si dicha composición se utiliza para estabilizar bebidas embotelladas. El término "bebida embotellada" abarca bebidas en recipientes de vidrio (por ejemplo botellas, jarras, etc.) al igual que bebidas en plásticos transparentes a la luz, tales como plásticos basados en polietileno (por ejemplo 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 de estabilización ante la luz se usa como un aditivo, particularmente un aditivo de estabilización ante la luz, en bebidas embotelladas en vidrio verde, transparente (por ejemplo sílex) o azul. De la forma más preferible, se usa como un aditivo en bebidas embotelladas en vidrio verde o transparente.

[0042] La presente invención abarca el uso de la composición de estabilización ante la luz en una amplia variedad de bebidas, entre las que se incluye cerveza, refrescos, licores, zumos, productos lácteos, etc. En una forma de realización particularmente preferida, la composición se usa para prevenir o reducir cambios de sabor inducidos por la luz en las bebidas de malta, tales como cerveza, cerveza ale, licor de malta, cerveza porter, cerveza shandy, y otras, que están hechas de malta o contienen extractos fermentados de malta. La presente composición de estabilización ante la luz se emplea particularmente ventajosamente para mejorar la estabilidad ante la luz de la cerveza, más preferiblemente de la cerveza relativamente pálida, por ejemplo cerveza con un valor de color EBC inferior a 25, más preferiblemente inferior a 15, de la forma más preferible inferior a 12. Un método adecuado para la determinación del valor de color EBC se describe a continuación.

[0043] Es bien conocido en la industria cervecera que la exposición de bebidas fermentadas, tales como lager, ale, porter, stout y similares (aquí genéricamente referidas como "cerveza"), a la luz del sol o a luz artificial tiene un efecto perjudicial en la calidad sensorial de estas bebidas. Para ser más preciso, se sabe que la exposición a

la luz provoca el desarrollo del denominado sabor "a mofeta", al que a veces también se refiere como sabor "afectado por el sol" o "afectado por la luz". En general, la formación de sabor afectado por el sol en la cerveza se promueve particularmente fuertemente por la luz con una longitud de onda de 250-550 nm. En general se puede decir que cuanto más corta es la longitud de onda, mayor es el ritmo al que se forma el sabor afectado por el sol.

[0044] Se cree que los responsables del sabor afectado por el sol son compuestos volátiles que contienen azufre. Se piensa que estos compuestos volátiles que contienen azufre se forman al menos en parte por la reacción de otros compuestos que contienen azufre con componentes del lúpulo degradados fotoquímicamente en la bebida. Cantidades extremadamente pequeñas de estos compuestos sulfúricos son suficientes para impartir un sabor afectado por el sol a una bebida y para hacerla menos aceptable para el consumidor (véase por ejemplo Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª Ed., Vol. 4, páginas 22 - 63, 1992 y solicitud de patente de EEUU nº 2002/0106422).

[0045] Se cree que la reacción fotoquímica que da lugar a las sustancias que contienen azufre que causan el sabor afectado por el sol está asistida por la presencia de riboflavina. La riboflavina puede actuar como un 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 la misma. En menor medida, también el lúpulo y la acción de la levadura durante la fermentación pueden contribuir al contenido de riboflavina de la cerveza (véase por ejemplo "Kinetics of Riboflavin Production by Brewers Yeast" de Tamer et al., páginas 754-756 Enzyme Microb Technology, 1988, Vol. 10, Diciembre).

[0046] Para resolver el problema del sabor afectado por el sol se ha propuesto reducir la cantidad de riboflavina en la cerveza ("Sunstruck Flavour Formation in Beer" de Sakuma et al. ASBC Journal). La eliminación de riboflavina se puede realizar mediante 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 también se puede reducir mediante el tratamiento de la cerveza con arcilla absorbente (US 6,207,208) o por cofermentación con una combinación de levadura y *Leuconostoc mesenteroides* (US 6,514,542). También se ha sugerido usar proteína de unión a riboflavina inmovilizada para eliminar la riboflavina o añadir dicha proteína a una bebida para inactivar la riboflavina (EP-A 0 879 878). La presente composición de estabilización ante la luz es particularmente eficaz en la prevención del desarrollo del sabor afectado por el sol en la cerveza, especialmente en la cerveza que se almacena en un contenedor que es transparente a la luz, particularmente un contenedor que es transparente a la luz con una longitud de onda en el rango de entre 330-360 nm, más particularmente un contenedor que es transparente a un espectro más amplio de luz en el rango de entre 320-400 nm.

[0047] Una fuente principal de sabor afectado por el sol en la cerveza es el 3-metil-2-buten-1-ol (3-MBT). El valor de umbral sensorial para esta sustancia en el agua es de solo unos pocos ng/kg (ppt). Se cree que el 3-MBT se forma por la reacción entre riboflavina excitada por la luz (que se origina en gran medida a partir del componente de malta) y los principios amargantes en la cerveza, los iso- α -ácidos, que se originan principalmente a partir del lúpulo. El uso de la presente composición de estabilización ante la luz en una cantidad eficaz para inhibir cambios de sabor inducidos por la luz es evidente mediante una reducción en el ritmo de formación de 3-MBT de al menos el 30 %, preferiblemente de al menos el 50 %, más preferiblemente de al menos el 60 %, aún más preferiblemente de al menos el 70 % y de la forma más preferible de al menos el 80 %. Un método adecuado para la determinación de la reducción en la formación de MBT se describe en los ejemplos.

[0048] Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de una composición que puede usarse adecuadamente como un aditivo para mejorar la estabilidad de bebidas o productos alimenticios ante los cambios de sabor inducidos por la luz, dicho proceso incluye las etapas de:

- proporción de una materia prima caramelizada;
- decoloración de dicha materia prima para aumentar su $A_{280/560}$ en al menos un 100 %.

[0049] La decoloración de la materia prima caramelizada se puede conseguir mediante cualquier técnica conocida en la técnica que habilita el aislamiento selectivo de dicha materia prima de una composición de estabilización ante la luz tal y como se ha definido aquí anteriormente, o que habilita la eliminación selectiva de las sustancias colorantes presentes en la materia prima caramelizada, por ejemplo mediante blanqueo. Ejemplos de técnicas de aislamiento adecuadas incluyen: tratamiento con un material adsorbente (por ejemplo sorbentes de fase invertida), filtración y cromatografía. En una forma de realización del presente proceso, la decoloración se consigue mediante la filtración sobre uno o más filtros con un corte de no más de 30 kDa, preferiblemente de no más de 10 kDa, más preferiblemente de no más de 5 kDa y de la forma más preferible de no más de 1 kDa. En otra forma de realización, la decoloración se consigue por adsorción de las sustancias colorantes sobre un sorbente de fase invertida, particularmente una sílice unida a alquilo o sobre resina de intercambio catiónico. En otra forma de realización, la decoloración se ejecuta mediante cromatografía líquida, preferiblemente mediante fase invertida o cromatografía de intercambio de cationes.

- [0050] Después de la caramelización, la materia prima caramelizada puede comprender productos de elevado peso molecular que son difícilmente solubles en sistemas acuosos. Cuando se usa como tal en bebidas o productos alimenticios que son translucidos por naturaleza, esto puede dar lugar a una neblina o nubosidad indeseable. Así, en una forma de realización preferida, el presente proceso produce una composición que es esencialmente completamente soluble en agua, lo que significa que dicho proceso comprende un paso adicional de eliminación y/o solubilización de la sustancia insoluble si se requiere que consiga dicha solubilidad en agua. La sustancia insoluble puede adecuadamente ser solubilizada mediante por ejemplo sonicación o mediante adición de solvente.
- [0051] En el presente proceso, la eliminación opcional o solubilización de sustancia insoluble se realiza preferiblemente antes de la decoloración. Se observa que la presente invención también abarca un proceso donde la decoloración y la eliminación de insolubles se consiguen en un paso único, por ejemplo mediante filtración.
- [0052] La presente invención también abarca un proceso donde la materia prima contiene caramelo en combinación con un adjunto de elaboración de cerveza o más, por ejemplo malta, cebada malteada, jarabe. Los caramelos especialmente adecuados para el presente proceso son caramelos tal y como se definen en la Directiva de la Unión Europea 95/45; Criterios específicos de pureza en relación con los colorantes utilizados en los productos alimenticios y tal y como se define en US Food Chemical Codex IV. Por consiguiente, en una forma de realización muy preferida, la materia prima caramelizada contiene al menos un 50 % en peso de sustancia seca de adjuntos de elaboración de la cerveza, incluyendo al menos un 5 % de caramelo en peso de sustancia seca. Más preferiblemente, la materia prima contiene al menos un 10 %, aún más preferiblemente al menos un 30 % y de la forma más preferible al menos un 50 % de caramelo en peso de sustancia seca.
- [0053] El caramelo es una mezcla compleja de compuestos, algunos de los cuales tienen forma de agregados coloidales. El caramelo se fabrica calentando carbohidratos bien solos o bien en presencia de ácidos, bases y/o sales aptos para uso alimentario. El caramelo es normalmente un líquido o sólido de color marrón oscuro a negro que tiene un olor a azúcar quemado y un sabor algo amargo. El caramelo se produce a partir de edulcorantes nutritivos aptos para uso alimentario disponibles comercialmente que incluyen fructosa, dextrosa (glucosa), azúcar invertido, sacarosa, lactosa, melaza y/o hidrolizados de almidón y fracciones de los mismos. Los ácidos que se pueden utilizar son ácidos sulfúricos, sulfurosos, fosfóricos, acéticos y cítricos aptos para uso alimentario y las bases adecuadas son hidróxidos de amonio, sodio, potasio y calcio. Las sales que se pueden utilizar incluyen carbonato de amonio, sodio y potasio, bicarbonato, fosfato (incluyendo monobásico y dibásico), sulfato, y sulfito. El caramelo es soluble en agua.
- [0054] Se pueden distinguir cuatro clases diferentes de caramelo por los reactivos usados en su producción y por pruebas de identificación específica (ver Directiva de la Unión Europea 95/45; Criterios específicos de pureza en relación con los colorantes utilizados en los productos alimenticios y US Food Chemical Codex IV):
- Clase I: caramelo simple, caramelo cáustico; E 150a. Los caramelos de la clase I se preparan calentando carbohidratos con o sin ácidos, bases o sales, pero en ausencia de compuestos de amonio o sulfito.
 - Clase II: caramelo de sulfito cáustico; E 150b. Los caramelos de la clase II se preparan calentando carbohidratos con o sin ácidos o bases en presencia de compuestos de sulfito, pero en ausencia de compuestos de amonio.
 - Clase III: caramelo de amoníaco; E 150c. Los caramelos de la clase III se preparan calentando carbohidratos con o sin ácidos o bases en presencia de compuestos de amonio, pero en ausencia de compuestos de sulfito.
 - Clase IV: caramelo de sulfito de amoníaco; E 150d. Los caramelos de la clase IV se preparan calentando carbohidratos con o sin ácidos o bases en presencia de tanto compuestos de sulfito como de compuestos de amoníaco.
- [0055] Los compuestos de amonio que se usan en los caramelos de las clases III y IV incluyen hidróxido amónico, carbonato amónico, carbonato hidrogenado de amonio, fosfato de amonio, sulfato de amonio, sulfito de amonio y sulfito de hidrógeno de amonio. Los compuestos de sulfito son por ejemplo ácido sulfuroso, sulfitos de potasio, sodio y amonio y sulfitos de hidrógeno de potasio, sodio y amonio. Durante el proceso de preparación, se pueden utilizar agentes antiespumantes aptos para uso alimentario como auxiliares de procesamiento.
- [0056] De las anteriormente mencionadas cuatro clases de caramelo, el caramelo de amoníaco y el caramelo de sulfito de amoníaco son sustancias de partida especialmente adecuadas para el presente proceso. En particular el caramelo de amoníaco (clase III) constituye una sustancia de partida para la producción de una composición de estabilización ante la luz según la invención.
- [0057] La etapa de decoloración empleada conforme a esta invención no supone una eliminación o retirada significativa de sustancias que inhiben la formación de sabor afectado por el sol, sino que meramente elimina o retira las sustancias que absorben en el área visible. Así, la decoloración en gran medida conserva las

características de absorción del material decolorado en aquellas longitudes de onda asociadas a la formación de sabor extraño inducido por la luz. Esta conservación de principalmente compuestos de bloqueo de luz UV se expresa mejor con la proporción 280/560 ($A_{280/560}$). Esta proporción se usa en las pautas europeas de pureza de caramelo (95/45/EU) y se denomina como el coeficiente de extinción. El caramelo de sulfito de amonio es específico con un $A_{280/560}$ inferior a 50. Aunque no hay tales especificaciones establecidas para el caramelo de amoníaco, en general este tendrá una $A_{280/560}$ inferior a 120. El carbohidrato caramelizado decolorado que contiene una composición obtenida a partir del presente proceso típicamente tiene una $A_{280/560}$ superior a 200, preferiblemente superior a 250, superior más preferiblemente a 350, superior más preferiblemente a 400, aún más preferiblemente superior a 500 y de la forma más preferible superior a 1000.

[0058] Según las directivas de la UE mencionadas anteriormente, el caramelo debe tener una intensidad de color a 610 nm de 0,01-0,6. Para el caramelo de amoníaco el requisito es que la intensidad de color esté en el rango de entre 0,08-0,36. Una descripción de un método para la determinación de la intensidad de color se proporciona a continuación. La intensidad de color de la materia prima que contiene caramelo usada en el presente proceso excede preferiblemente el 0,01, más preferiblemente excede el 0,024 basándose en peso en seco. En el presente proceso, la intensidad de color de la materia prima se reduce preferiblemente en al menos un factor 5, más preferiblemente en al menos un factor 10 y de la forma más preferible en al menos un factor 20 como resultado de la decoloración.

[0059] El presente proceso normalmente producirá un rendimiento considerable en la forma de la presente composición de estabilización ante la luz. Típicamente, el rendimiento del presente proceso está en el rango de entre el 5-90 %, especialmente en el rango de entre el 10-80 %. En una forma de realización particularmente preferida, el presente proceso produce una composición de estabilización ante la luz conforme a la presente invención con un rendimiento de al menos el 20 %.

Otro aspecto de la invención se refiere a una cerveza que muestra estabilidad mejorada ante cambios de sabor inducidos por la luz, donde la cerveza se obtiene mediante la introducción en dicha cerveza de una composición que comprende carbohidrato caramelizado decolorado, dicha composición contiene al menos un 0,1 %, preferiblemente al menos un 0,3 %, de una fructosazina seleccionada del grupo que consiste en 2,5-desoxifruktosazina, 2,6-desoxifruktosazina, 2,5-fructosazina, 2,6-fructosazina y combinaciones de las mismas, en peso de sustancia seca, y donde la composición, cuando se disuelve en agua con un contenido de sólidos secos de 0,1 % en peso, muestra:

- i. una absorción a 280 nm (A_{280}) que excede el 0,01, preferiblemente excede el 0,05; y
- ii. una proporción de absorción $A_{280/560}$ de al menos 200, preferiblemente de al menos 250. En particular, la invención se refiere a una cerveza tal que contiene al menos 0,5 mg/kg, preferiblemente al menos 1 mg/kg, más preferiblemente al menos 3 mg/kg y de la forma más preferible al menos 10 mg/kg de derivados de pirazina tal y como se ha definido aquí anteriormente. En una forma de realización aún más preferida, la cerveza obtenida mediante el presente método contiene al menos 0,5 mg/kg, preferiblemente al menos 1 mg/kg de una fructosazina seleccionada del grupo que consiste en 2,5-desoxifruktosazina, 2,6-desoxifruktosazina, 2,5-fructosazina, 2,6-fructosazina y combinaciones de las mismas.

[0060] Otro aspecto de la invención se refiere a una bebida que contiene lúpulo que es resistente ante cambios de sabor inducidos por la luz, dicha bebida que contiene lúpulo se caracteriza por un valor de color EBC inferior a 25, preferiblemente inferior a 15, más preferiblemente inferior a 12, y un contenido de los derivados de pirazina tal y como se ha definido aquí anteriormente, expresado en mg/kg, que excede 0,1 x valor de color EBC, más preferiblemente excede 1 x valor de color EBC. Aún más preferiblemente, dicho contenido excede 5 x valor de color EBC, de la forma más preferible 10 x valor de color EBC.

[0061] Preferiblemente, la bebida que contiene lúpulo es una bebida a base de cereal fermentado. Más preferiblemente, la bebida que contiene lúpulo es cerveza, licor de malta, porter, shandy u otra bebida hecha de lúpulo o que contiene extractos de lúpulo. Aún más preferiblemente, la bebida es cerveza, de la forma más preferible cerveza lager. En una forma de realización particularmente preferida, la bebida que contiene lúpulo tiene un color amarillo o amarillento, es decir, no tiene un color pardusco asociado al uso de cantidades significativas de caramelo de coloración.

[0062] Como resultado de la adición de una cantidad de estabilización ante la luz de la presente composición, una bebida que contiene lúpulo contendrá típicamente al menos 0,5 mg/kg, preferiblemente al menos 1 mg/kg, más preferiblemente al menos 3 mg/kg y de la forma más preferible al menos 10 mg/kg de los derivados de pirazina tal y como se ha definido aquí anteriormente. En una forma de realización aún más preferida, la bebida que contiene lúpulo contiene al menos 0,5 mg/kg, preferiblemente al menos 1 mg/kg de una fructosazina seleccionada del grupo que consiste en 2,5-desoxifruktosazina, 2,6-desoxifruktosazina, 2,5-fructosazina, 2,6-fructosazina y combinaciones de los mismos.

[0063] Como se ha explicado aquí anteriormente, los beneficios de la presente composición de estabilización ante la luz serán aparente particularmente en productos sensibles a la luz que han sido envasados 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 verde, transparente y azul. Consecuentemente, en una forma de realización preferida, la presente bebida que contiene lúpulo se embotella en vidrio verde, transparente o azul, especialmente en vidrio transparente o verde.

Métodos

Contenido de sólidos

[0064] El contenido de sólidos de un material se determina mediante el secado de una muestra sobre un portador compuesto por arena cuarzosa pura que pasa por un tamiz del nº 40 pero no por uno del nº 60 y que ha sido preparada por digestión con ácido clorhídrico, lavada sin ácido, secada y prendida. Se mezclan 30,0 g de arena preparada pesada con precisión con 1,5-2,0 g de sustancia pesada con precisión y seca a peso constante a 60°C bajo presión reducida de 50 mm Hg (6,7 kPa). Se registra el peso final de la arena más el caramelo o caramelo decolorado. Se calcula el % sólidos de la siguiente manera:

$$\% \text{ de sólidos} = \frac{(W_F - W_S)}{W_C} \times 100$$

donde

W_F = peso final de la arena más el caramelo

W_S = peso de la arena

W_C = peso del caramelo inicialmente adicionado

Intensidad de color

[0065] Con motivo de esta especificación, la intensidad de color de una sustancia determinada se define como la absorbancia de un 0,1 % (p/v) de solución de sólidos en agua en una celda de cuarzo de 1 cm a 610 nm. Si es necesario, el pH de la solución se ajusta entre 4 y 7.

Procedimiento

[0066] Transferir una cantidad de sustancia equivalente a 100 mg de sólidos en un matraz volumétrico de 100 mL, diluir en el volumen con agua, mezclar y centrifugar si la solución está turbia. Determinar la absorbancia de la solución clara en una celda de cuarzo de 1 cm a 610 nm con un espectrofotómetro adecuado previamente estandarizado usando agua como referencia. Calcular la intensidad de color del material de la siguiente manera:

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

[0067] Determinar el % de sólidos como se describe en contenido de sólidos.

Proporción de clasificación/absorbancia

[0068] Para los fines de esta especificación, la proporción de absorbancia de un material se define como la absorbancia de una solución de 0,1 % (p/v) de sólidos 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 entre 4 y 7.

Procedimiento

[0069] Transferir una cantidad de sustancia equivalente a 100 mg de sólidos en un matraz volumétrico de 100 mL con ayuda de agua, diluir en el volumen, mezclar y centrifugar si la solución está turbia. Pipetear una porción de 5,0 mL de la solución clara en un matraz volumétrico de 100 mL, diluir en el volumen con agua y mezclar. Determinar la absorbancia de la solución de 0,1 % (p/v) en una celda de 1 cm a 560 nm y la de una solución de 1:20 (v/v) diluida 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 sea del 0,5 % o inferior.) Calcular

la proporción de absorbancia multiplicando primero 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.

Color EBC

[0070] Método recomendado de la EBC (European Brewery Convention, Analytica, 1987), por el cual la absorbancia de luz se mide a 430 nm en una cubeta de cuarzo de 1 cm, frente a agua como referencia. El valor de absorbancia medido se multiplica por un factor derivado empíricamente de 25, para dar un valor de color en términos de unidades de color EBC. $EBC = A_{430} \times 25$.

Ejemplos

Ejemplo 1

[0071] Se preparó una composición de estabilización ante la luz según la presente invención a partir de caramelo (tipo D35 ex Devolder S.A.-N.V.) como sigue: se disolvieron 20 gramos de caramelo líquido (60-80 % de sólido en peso seco) en 200 mL de agua destilada y ultrafiltrada utilizando una celda agitada Millipore Amicon® serie 8000 (modelo 8400, 400 mL), equipada con una membrana de ultrafiltración de celulosa regenerada Millipore® YM10 (límite de peso molecular nominal 10.000, diámetro: 76 mm, cat. N° 13642).

[0072] Se recogieron 150 mL de filtrado y se aplicaron a un lecho C18-RP SPE de 70 g, 5 x 6,5 cm (material Supelco® LC-18) que ha sido acondicionado con 50 % (v/v) de etanol/agua y filtrado con 200 mL de agua destilada antes del uso. Después se aplicó elución de 150 mL de agua destilada a la columna y se recogieron otros 50 mL. Las fracciones recogidas fueron liofilizadas antes del uso.

Ejemplo 2

[0073] Se realizó un análisis LC-PDA para identificar las sustancias que son principalmente responsables de las características de absorción de UV de la composición de estabilización ante la luz descrita en el ejemplo 1.

Metodología:

[0074]

- Sistema Waters Alliance® 2690 HPLC con detector de matriz de diodos Waters® 996, escaneando entre 210-400 nm, software Millennium 32
- columna Prevail® Carbohydrate ES (5µm, 250 x 4,6 mm) de Alltech (cat. n° 35101)
- Isocrático, tiempo de ejecución de 40 minutos, caudal 0,5 ml/min
- Solventes: 75 % acetonitrilo (Sigma-Aldrich, cat. n°: 34998), 25 % (v/v) solución acuosa de ácido fórmico (Milli-Q más agua ajustada a pH 3 con ácido fórmico (98-100 %), reactivo ACS ex Riedel-de Haën)
- Temperatura de muestra: 5°C
- Temperatura de columna: 25°C
- Desgasificación: continua
- Muestras preparadas por dilución 1:1 (v/v) con acetonitrilo y luego filtrada antes del análisis (filtros de jeringa PVDF 0,45 µM)

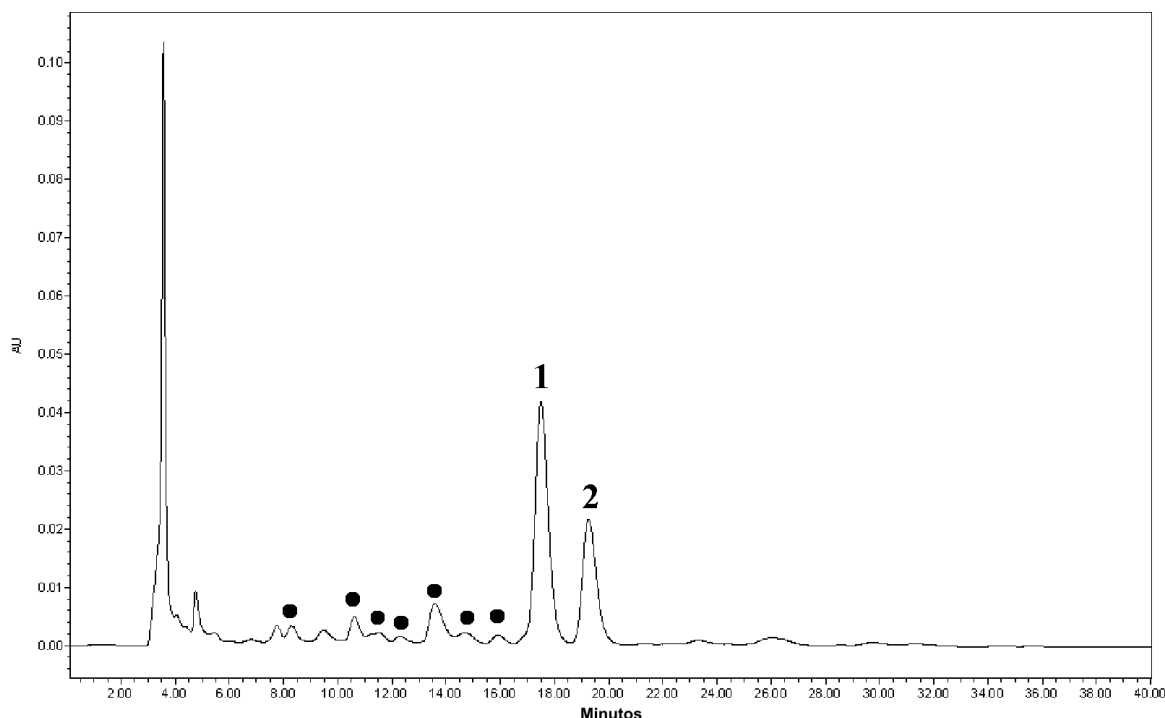


Figura 3: LC-PDA (275 nm) de caramelo decolorado
Máximos significativos: Compuesto 1: 2,6-desoxifruktosazina y 2: 2,5-desoxifruktosazina.

[0075] Para determinar las masas precisas de componentes 1 y 2, se inyectó un caramelo decolorado sobre un LC-electrospray-ToF-MS (modo positivo) utilizando una columna analítica basada en amino. Una solución de 70 mg/L de polialanina en metanol fue usada como el pico de masa máximo (el calibrador interno). La composición elemental para ambos compuestos resultó ser $C_{12}H_{21}N_2O_7$ ($= (M+H)^+$).

Datos 2,6-desoxifruktosazina 1-[6-(2,3,4-trihidroxi-butil)-pirazin-2-il]-butano-1,2,3,4-tetraol:

[0076]

Masa encontrada: 305,1353

Masa calculada: 305,1349

Acumulado: 1,3 ppm

Datos 2,5-desoxifruktosazina 1-[5-(2,3,4-trihidroxi-butil)-pirazin-2-il]-butano-1,2,3,4-tetraol:

[0077]

Masa encontrada: 305,1346

Masa calculada: 305,1349

Acumulado: -0,8 ppm

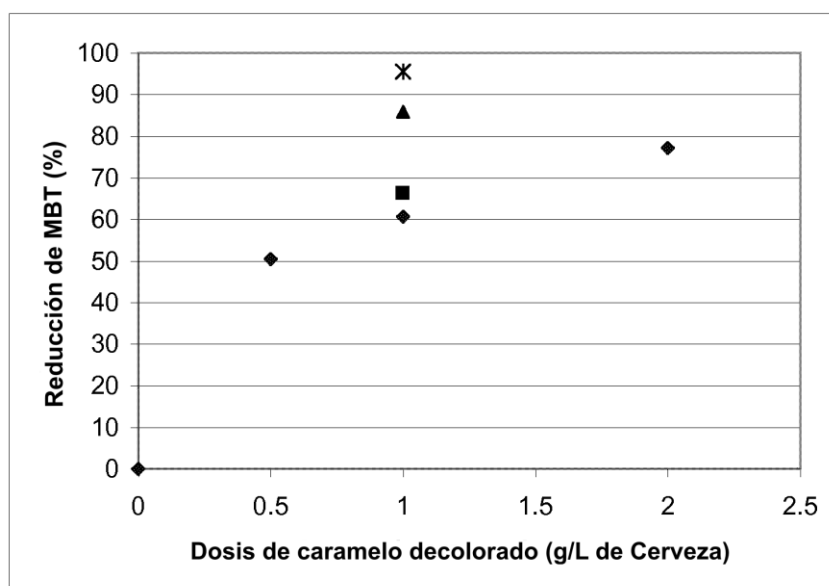
Ejemplos 3

[0078] Se evaluaron las propiedades de estabilización ante la luz de una composición derivada de caramelo según la invención añadiendo la composición de estabilización ante la luz descrita en el ejemplo 1 a pilsner de Heineken® (Países Bajos) en dosificaciones de 0,5, 1,0 y 2,0 g/L (peso seco). La composición se añadió a cerveza recientemente elaborada, que fue posteriormente embotellada en una botella de vidrio verde de 300 mL (botella de Heineken® export, BSN o Rexam 35.5 EB-5 GR). El embotellado fue realizado de manera que se minimizó el atrapamiento de oxígeno atmosférico en la cerveza y en el espacio de aire.

[0079] Las botellas con la composición de estabilización ante 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 de 2700 KJ/m² durante 60 minutos. Además, las muestras con 1,0 g/L de la composición de estabilización fueron iluminadas bajo las mismas condiciones durante 2, 8 e incluso 24 horas.

[0080] La concentración de MBT en las muestras puede determinarse idóneamente mediante el método descrito por Hughes et al. (Hughes P. S., Burke S. y 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).

[0081] Los análisis de las muestras anteriormente mencionadas mostraron que la concentración de MBT en las muestras con la composición de estabilización ante la luz fue significativamente inferior a la concentración de MBT encontrada en la muestra de control.



◆ = 1 hr, ■ = 2 hrs, ▲ = 8 hrs, * = 24 hrs de iluminación

[0082] El gráfico anterior también muestra que la eficacia de la presente composición de estabilización ante la luz aumenta con una exposición en aumento a la luz (véase el % de reducción de la muestra de 1,0 g/L como función del tiempo de exposición a la luz).

[0083] Se determinó el efecto de la composición de estabilización según el ejemplo 1 en el color de las muestras de cerveza anteriormente mencionadas por la medición del valor de color EBC y la proporción de absorción $A_{280/560}$ utilizando el método descrito aquí anteriormente. Además, se analizaron los mismos parámetros para muestras de cerveza que contenían la materia prima de caramelo (caramelo original) del ejemplo 1 en vez del caramelo tratado (decolorado). Se obtuvieron los resultados siguientes:

Color en EBC (430 nm)				
Dosis (g/L)	Caramelo original	Caramelo decolorado	Δ EBC caramelo original	Δ EBC caramelo decolorado
0	7,3	6,4*	-	-
0,5	27,6	7,7	20,4	1,3
1	47,1	8,9	39,8	2,5
2	81,2	11,5	73,9	5,1

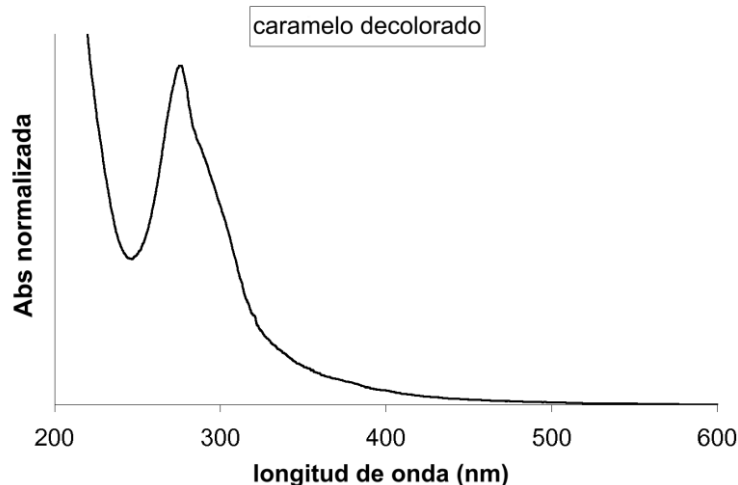
diferencia entre cervezas no dosificadas debido a la diferencia de lote a lote

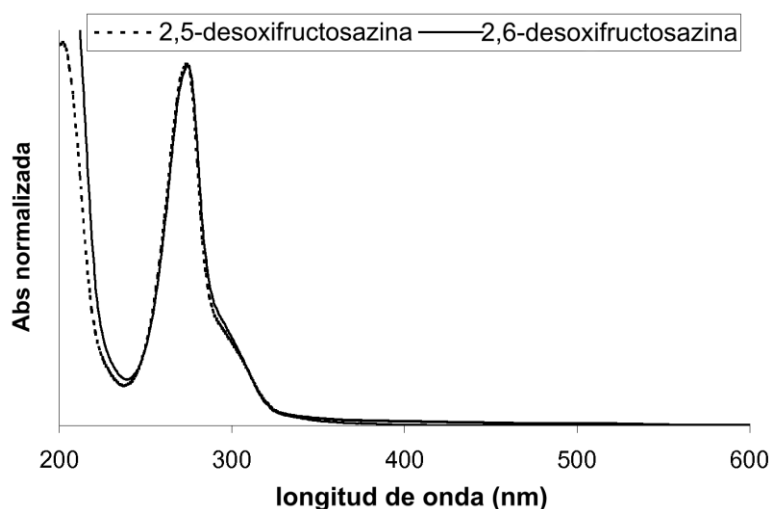
Tipo de caramelo	Proporción de absorción $A_{280/560}$ Caramelo original		Caramelo decolorado	
	$A_{280/560}$	Intensidad de color (610)	$A_{280/560}$	Intensidad de color (610)
A	40	0,122	1941	0,002
B	38	0,083	1043	0,005
C	27	0,228	568	0,003

Caramelo A: color de caramelo nº 300 ex D.D. Williamson
 Caramelo B: color de caramelo nº 310 ex D.D. Williamson
 Caramelo C: tipo D35 ex Devolder S.A.-N.V.

Ejemplo 5

- 5 [0084] Las características de absorción de la composición de estabilización ante la luz descrita en el ejemplo 1 se compararon con las de los 2 componentes (2,5- y 2,6-desoxifruktosazina) que se consideraron que eran en gran medida responsables de las propiedades de absorción de UV de dicha composición sobre 280 nm (véase el ejemplo 2).
- 10 [0085] Se prepararon muestras de la siguiente manera: se transfirió una cantidad de sustancia equivalente a 100 mg de sólidos a un matraz volumétrico de 100 mL con la ayuda de agua, seguido de dilución en el volumen, agitación y centrifugado si la solución está turbia. Posteriormente, una porción de 5,0 mL de la solución clara se pipeta en un matraz volumétrico de 100 mL, se diluye en el volumen con agua y se agita.
- 15 [0086] Se midió la absorbancia de las muestras así preparadas en una celda de cuarzo de 1 cm a 280 nm con un espectrofotómetro adecuado que fue estandarizado previamente usando agua como referencia. Un espectrofotómetro adecuado es uno equipado con un monocromador para proporcionar un ancho de banda de 2 nm o inferior y de tal calidad que la característica de luz parásita sea del 0,5 % o inferior.
- 20 [0087] Las curvas de absorción para 2,6-desoxifruktosazina, 2,5-desoxifruktosazina y las muestras de caramelo decolorado se determinaron de la siguiente manera. Los espectros se normalizaron en la absorción máxima en el rango de 250-300 nm (figuras). A partir de los resultados obtenidos en el ejemplo 2 y los datos de absorción de UV se puede calcular que las desoxifruktosazinas anteriormente mencionadas suman un total de aproximadamente el 40 % de la absorción de UV a 280 nm en este caramelo decolorado específico.





Ejemplo 6

5 [0088] Se sabe que la leche desarrolla cambios de sabor indeseables cuando se expone a la luz, en particular a la luz del sol. Como resultado de tal exposición se forman productos de oxidación de los lípidos de la leche tales como pentanal y hexanal y dimetilsulfuro. Se condujeron experimentos para determinar el efecto de composiciones de estabilización ante la luz según la invención en el desarrollo de sabor extraño inducido por la luz en la leche.

10 [0089] Se prepararon tres muestras de 14 mL de leche por duplicado en frascos (frasco con espacio de aire con fondo plano (23mm x 75mm) con cierre de silicona rayada PTFE (cat. Nº 27199 y 27300) ex Supelco®) de 20 mL de MEFS (microextracción de fase sólida) en una guantera bajo una atmósfera de dióxido de carbono y firmemente sellados.

15 Muestras A y C: leche sin adición

Muestra B: leche que contiene 1 g/L de la composición de estabilización ante la luz descrita en el ejemplo 1.

20 [0090] Se envolvieron las muestras A en papel de aluminio y se colocaron en un recipiente sunbox junto con las otras muestras y se iluminaron durante 30 minutos con la lámpara de xenón usada en el ejemplo 3. La dosis de luz aplicada fue de 1350 kJ/m². Después de la iluminación, las muestras se analizaron mediante SPME-GC-MS.

25 [0091] Los resultados obtenidos muestran que todas las muestras de leche contienen dimetilsulfuro. Tanto en las muestras B como en las C la concentración de dimetilsulfuro se había reducido después de la iluminación en comparación con las muestras A y se observó un aumento significativo en la concentración de dimetildisulfuro. El aumento observado en el contenido de dimetildisulfuro de la muestra C fue considerablemente superior que el de la muestra B. El dimetildisulfuro es una sustancia de olor particularmente nauseabundo con una fuerza de olor extremadamente alta.

Ejemplos 7

[0092] Se efectuaron experimentos para determinar las propiedades de estabilización ante la luz de fructosazinas en la cerveza.

35 *Reducción de MBT mediante 2,5-desoxifruktosazina sintética.*

[0093] Se disolvió 2,5-desoxifruktosazina, sintetizada de glucosamina, en cerveza lager de Heineken® (0,5 g/L) y se iluminó durante 12 min. en frascos de vidrio transparente (40 mL (28 x 98 mm) con tapón de rosca abierto (tapón fenólico, tabique de PTFE/silicona), cat. Nº 27089-U ex Supelco®). Todas las muestras fueron acompañadas con las adecuadas muestras en blanco sin alterar. Las muestras se analizaron en la formación de MBT. Se observó que la adición de la 2,5-desoxifruktosazina sintética en una cantidad de 0,5 g/L producía una reducción del 70 % en la formación de MBT.

45 *Reducción de MBT mediante 2,6- y 2,5-desoxifruktosazinas aisladas.*

[0094] Las 2,6- y 2,5-desoxifruktosazina fueron aisladas del caramelo decolorado fermentado mediante cromatografía en fase líquida preparatoria en un sistema HPLC semipreparatorio Waters® Delta 600 con un detector de diodos de Waters® 996, escaneando entre 210-400 nm.

[0095] Detalles de las columnas: prevalece la columna de carbohidrato ES (9µm, 300 x 20 mm) sobre la composición de fase móvil Alltech® (cat. nº: 35215): 75 % acetonitrilo (Sigma-Aldrich®, cat. nº: 34998), 25 % solución acuosa de ácido fórmico (Milli-Q más agua ajustada a pH 3,0 con ácido fórmico (98-100 %), reactivo ACS ex Riedel-de Haën) en modo isocrático a un ritmo de flujo de 10 ml/min (tiempo de ejecución de 40 minutos). Temperatura de muestra: 25°C. Temperatura de columna: 25°C.

[0096] Se prepararon las muestras mediante dilución de 1:1 (v/v) del caramelo decolorado fermentado con acetonitrilo seguido de filtración (filtros de jeringa PVDF 0,45 µM) antes del análisis. Se sometieron fracciones recogidas a evaporación de solvente (evaporador giratorio) y liofilización, produciendo una fracción del 7,5 % que contiene 2,6-desoxifruktosazina y una fracción del 4 % que contiene 2,5-desoxifruktosazina. Las fracciones aisladas contenían solo concentraciones muy pequeñas de contaminantes.

[0097] Se dosificaron ambos aislados a cerveza de Heineken® en frascos de vidrio transparente de 250 mg/L y se iluminaron durante 12 min. Se observó que ambos productos redujeron la formación de MBT en aproximadamente un 60 %.

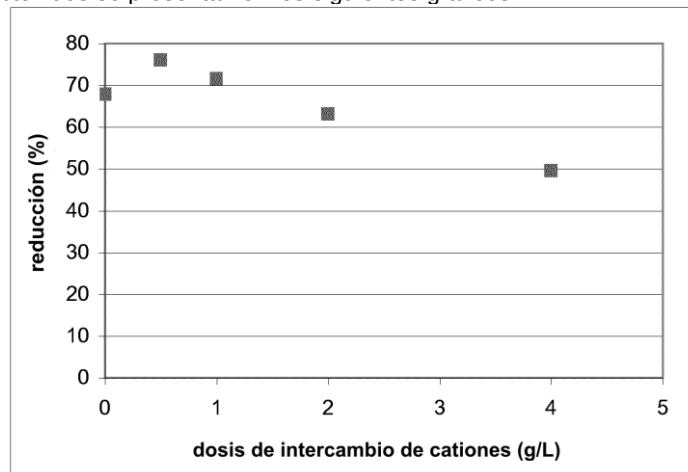
Reducción de MBT mediante 2,5-fruktosazina sintética.

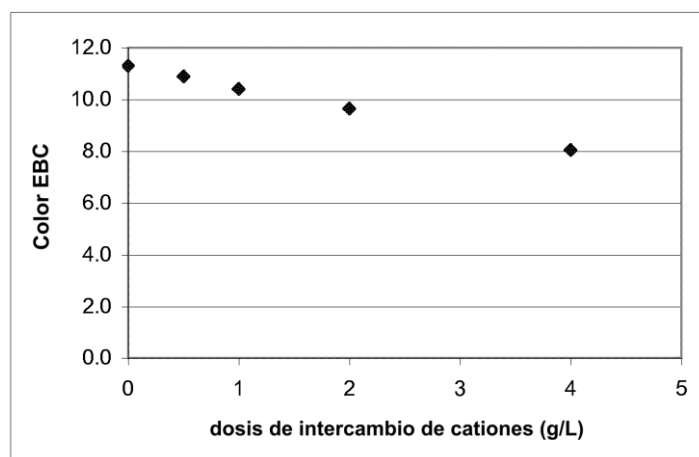
[0098] Se añadió 2,5-fruktosazina ex Sigma-Aldrich a cerveza de Heineken® en una concentración de 0,5 g/L. Se iluminaron muestras en frascos de vidrio transparente (40 vidrio transparente durante 12 min. Se observó que la adición de la fruktosazina suponía una reducción en la formación de MBT de aproximadamente un 70 %.

Ejemplos 8

[0099] Se añadió material de intercambio de cationes (Sigma-Aldrich, intercambio de cationes fuerte Dowex® 50WX4-400) en forma de H⁺ con una solución HCl acuosa 1M y se lavó íntegramente con agua destilada hasta que los lavados fueron neutros. Para 10 mL de soluciones con 5 g de caramelo decolorado liofilizado, preparado según el ejemplo 1, se añadieron 0, 0,5, 1,0, 2,0 y 4 gramos de material de intercambio de cationes. Estas mezclas se agitaron durante la noche y se filtraron. El filtrado se liofilizó y el material sólido seco se añadió en 1 g/L a 300 g de cerveza de Heineken en botellas verdes de Heineken y se iluminó durante 60 min. El valor de color EBC de las muestras de cerveza se determinó al igual que la reducción en el contenido de MBT frente a la muestra de control, utilizando el análisis de MBT descrito en el ejemplo 3.

[0100] Los resultados obtenidos se presentan en los siguientes gráficos.





[0101] Estos resultados ilustran que se puede utilizar material de intercambio de cationes para decolorar (más) caramelo manteniendo una gran parte de la capacidad de absorción de UV.

REIVINDICACIONES

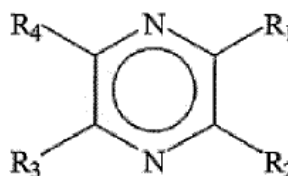
1. Composición que comprende carbohidrato caramelizado decolorado, esta composición, cuando se disuelve en agua en un contenido en sustancias secas de 0,1 % en peso, muestra:

- i. una absorción a 280 nm (A_{280}) que excede el 0,01, excede preferiblemente el 0,05; y
- ii. una proporción de absorción $A_{280/560}$ de al menos 200, preferiblemente de al menos 250.

2. Composición según la reivindicación 1, donde la composición contiene al menos un 10 % de carbohidrato caramelizado en peso de sólidos secos.

3. Composición según la reivindicación 1 o 2, donde la composición contiene al menos un 0,5 %, preferiblemente al menos un 1,0 %, de sustancias N-heterocíclicas.

4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde la composición contiene al menos un 0,5 %, preferiblemente al menos un 1,0 % en peso de sustancia seca, de derivados de pirazina según la fórmula (I):



(I)

donde $R_1 - R_4$ independientemente representan hidrógeno; un residuo hidroxihidrocarbilo o un éster de un residuo hidroxihidrocarbilo; o un éter de un residuo hidroxihidrocarbilo; y al menos uno de $R_1 - R_4$ es un residuo hidroxihidrocarbilo o un éster o un éter del mismo.

5. Composición según la reivindicación 4, donde el residuo hidroxihidrocarbilo comprende 1-10 átomos de carbono.

6. Composición según las reivindicaciones 4 o 5, donde el derivado de pirazina contiene al menos dos residuos hidroxihidrocarbilo.

7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la composición contiene al menos un 0,1 %, preferiblemente al menos un 0,3 %, de una fructosazina seleccionada del grupo que consiste en 2,5-desoxifruktosazina, 2,6-desoxifruktosazina, 2,5-fruktosazina, 2,6-fruktosazina y combinaciones de las mismas, en peso de sustancia seca.

8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la composición es esencialmente completamente soluble en agua.

9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la composición contiene menos del 30 %, en peso de sustancia seca, de componentes con un peso molecular de más de 30 kDa, particularmente de más de 5 kDa.

10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la intensidad de color de la composición a 610 nm no excede el 0,024, preferiblemente no excede el 0,01.

11. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el contenido de sólidos de la composición es de al menos un 10 % en peso, preferiblemente de al menos un 20 % en peso, de la forma más preferible de al menos un 30 % en peso.

12. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el contenido de nitrógeno total de la composición, que se determina mediante determinación de nitrógeno (método de Kjeldahl), método II (FNP 5), es inferior al 20 %, en peso de sustancia seca, preferiblemente en el rango de 0,1 a 15 %, en peso de sustancia seca.

13. Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-12 como un aditivo para prevenir o reducir cambios de sabor inducidos por la luz en bebidas o productos alimenticios.
- 5 14. Uso según la reivindicación 13, 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 0,3 % en peso, calculada basándose en la cantidad de sustancia seca introducida.
- 10 15. Uso según la reivindicación 13 o 14, donde la composición se introduce en una bebida embotellada, preferiblemente en una bebida embotellada en vidrio verde, transparente o azul.
16. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 13-15, para prevenir o reducir cambios de sabor inducidos por la luz en la cerveza, más preferiblemente en la cerveza que exhibe un valor de color EBC inferior a 25, preferiblemente inferior a 15.
- 15 17. Método de fabricación de una bebida o un producto alimenticio que es resistente ante cambios de sabor inducidos por la luz, dicho método comprende la introducción en dicha bebida o producto alimenticio de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-12.
- 20 18. Método según la reivindicación 17, 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 0,3 % en peso, calculada basándose en la cantidad de sustancia seca introducida.
- 25 19. Método según la reivindicación 17 o 18, donde la composición se introduce en una bebida embotellada, preferiblemente en una bebida embotellada en vidrio verde, transparente o azul.
20. Método según cualquiera de las reivindicaciones 17-18, que comprende la introducción de la composición en cerveza, más preferiblemente en cerveza que exhibe un valor de color EBC inferior a 25, preferiblemente inferior a 15.
- 30 21. Proceso para la producción de una composición que puede usarse adecuadamente como un aditivo para mejorar la estabilidad de bebidas o productos alimenticios ante cambios de sabor inducidos por la luz, dicho proceso incluye las etapas de:
- 35 - proporción de una materia prima caramelizada;
- decoloración de dicha materia prima para aumentar su $A_{280/560}$ en al menos un 100 %.
22. Proceso según la reivindicación 21, donde la materia prima se somete a una etapa de filtración.
- 40 23. Proceso según la reivindicación 21 o 22, donde la materia prima contiene al menos un 50 % en peso de sustancia seca de adjuntos de elaboración, incluyendo al menos un 5 % de caramelo en peso de sustancia seca.
24. Proceso según la reivindicación 23, donde la materia prima contiene al menos un 10 %, preferiblemente al menos un 30 % de caramelo en peso de sustancia seca.
- 45 25. Proceso según la reivindicación 24, donde el caramelo es caramelo de amoníaco, caramelo de sulfito de amoníaco o una combinación de los mismos.
26. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 24-25, donde la intensidad de color de la materia prima a 610 nm excede el 0,01, excede preferiblemente el 0,024.
- 50 27. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 21-26, donde la intensidad de color de la materia prima se reduce en al menos un factor 10 como resultado de la decoloración.
28. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 21-27, donde el rendimiento del proceso está en el rango del 5-90 %, preferiblemente en el rango del 10-80 %.
- 55 29. Cerveza que es resistente ante cambios de sabor inducidos por la luz, donde la cerveza se obtiene mediante la introducción en dicha cerveza de una composición que comprende carbohidrato caramelizado decolorado, dicha composición contiene al menos un 0,1 %, preferiblemente al menos un 0,3 %, de una fructosazina seleccionada del grupo que consiste en 2,5-desoxifruktosazina, 2,6-desoxifruktosazina, 2,5-fructosazina, 2,6-fructosazina y combinaciones de las mismas, en peso de sustancia seca, y donde la composición, se disuelve en agua con un contenido de sólidos secos de un 0,1 % en peso, muestra:
- 60 i. una absorción a 280 nm (A_{280}) que excede el 0,01, excede preferiblemente el 0,05; y
ii. una proporción de absorción $A_{280/560}$ de al menos 200, preferiblemente de al menos 250.
- 65

30. Bebida que contiene lúpulo que es resistente ante cambios de sabor inducidos por la luz,
dicha bebida se caracteriza por un valor de color EBC inferior a 25, preferiblemente inferior a 15, y un contenido de los derivados de pirazina tal y como se define en la reivindicación 4, expresado en mg/kg, que excede $0,1 \times$ valor de color EBC.
- 5
31. Bebida según la reivindicación 30, donde la bebida contiene al menos 0,5 mg/kg, preferiblemente al menos 1 mg/kg de los derivados de pirazina tal y como se define en la reivindicación 4.
- 10
32. Bebida según la reivindicación 31, donde el residuo hidroxihidrocarbilo comprende 1-10 átomos de carbono.
33. Bebida según la reivindicación 31 o 32, donde el residuo hidroxihidrocarbilo comprende al menos dos grupos hidroxilo.
- 15
34. Bebida según cualquiera de las reivindicaciones 31-33, donde el derivado de pirazina contiene al menos dos residuos hidroxihidrocarbilo.
- 20
35. Bebida según cualquiera de las reivindicaciones 31-34, donde la bebida contiene al menos 0,5 mg/kg, preferiblemente al menos 1 mg/kg de una fructosazina seleccionada del grupo que consiste en 2,5-desoxifruktosazina, 2,6-desoxifruktosazina, 2,5-fruktosazina, 2,6-fruktosazina y combinaciones de las mismas.
36. Bebida o cerveza según cualquiera de las reivindicaciones 29-35, donde dicha bebida o cerveza se embotella en vidrio verde, transparente o azul.