

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 777**

51 Int. Cl.:

A23L 2/02 (2006.01) **A23K 20/158** (2006.01)

A23L 2/39 (2006.01)

A61K 31/7016 (2006.01)

A23C 9/13 (2006.01)

C12C 5/02 (2006.01)

C12C 12/02 (2006.01)

A23K 20/163 (2006.01)

A23L 27/30 (2006.01)

A23L 33/10 (2006.01)

A23L 33/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2008** **E 12195848 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018** **EP 2589296**

54 Título: **Antioxidante para productos alimenticios**

30 Prioridad:

01.06.2007 DE 102007026975

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

12.03.2019

73 Titular/es:

**SÜDZUCKER AG (100.0%)
Maximilianstrasse 10
68165 Mannheim, DE**

72 Inventor/es:

**KOWALCZYK, JÖRG;
HAUSMANN, STEPHAN y
PAHL, ROLAND**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 703 777 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

Antioxidante para productos alimenticios

5 La presente invención se refiere al sector técnico de los aditivos o sustancias auxiliares para productos alimenticios, piensos, cosméticos y productos farmacéuticos, especialmente a aditivos de efecto antioxidante y a antioxidantes. La presente invención aporta sobre todo el uso de isomaltulosa para reducir la aparición de componentes envejecedores que deterioran el sabor de la cerveza, de las bebidas mixtas de cerveza y de la cerveza o bebidas mixtas de cerveza sin alcohol o de bajo contenido alcohólico.

10 Los aditivos o sustancias auxiliares de efecto antioxidante para los productos alimenticios, farmacéuticos o cosméticos son ya conocidos. Sobre todo, contrarrestan la aparición de productos de descomposición durante la producción o el almacenamiento del producto alimenticio, pienso, cosmético o producto farmacéutico en contacto con ingredientes sensibles a la oxidación con oxígeno del aire u otras sustancias de acción oxidante. En lo sucesivo se hace referencia a productos alimenticios, incluyendo no solo de manera preferente alimentos y piensos, sino también todos los demás productos y composiciones aplicables en y sobre el cuerpo animal o humano, como por ejemplo productos cosméticos y farmacéuticos. Los antioxidantes actúan como aditivos alimentarios para mejorar la estabilidad al almacenamiento o al envejecimiento de los productos alimenticios. En caso necesario actúan asimismo como un principio terapéutica y/o profilácticamente activo que desarrolla su efecto en el cuerpo animal o humano, suprimiendo los procesos oxidativos dañinos. Un ejemplo de este tipo de antioxidante es el ácido ascórbico (vitamina C). El ácido ascórbico y sus sales se agregan, por ejemplo, a limonadas, mermeladas, leche condensada o productos cárnicos.

25 Los antioxidantes son aditivos o sustancias auxiliares para productos alimenticios, que en general están presentes en una concentración más baja en comparación con un sustrato sensible a la oxidación y retrasan o impiden claramente su oxidación. Además de la propiedad de ser un agente reductor y por tanto un sustrato de los procesos oxidativos, los antioxidantes pueden caracterizarse por el hecho de fijar en forma de quelatos iones metálicos, como por ejemplo el hierro divalente, que tienen un efecto catalítico en las reacciones de oxidación y/o suprimir reacciones radicalarias por captación del radical iniciador (secuestro o neutralización) o de un radical intermediario (rotura de cadena).

30 La patente WO 2007/009742 A1 revela el empleo de palatinosa para mejorar el sabor de L-carnitina en los productos alimenticios o gollerías, lo cual puede incrementar su estabilidad al almacenamiento.

La patente EP 0 809 939 A1 revela un yogur que contiene palatinosa y aceite de pescado, de manera que la palatinosa puede enmascarar el sabor de pescado y aumentar la estabilidad al almacenamiento.

35 La patente JP 2971855 B1 revela el empleo de palatinosa en productos alimenticios, a los cuales confiere sabor sin alterarse ventajosamente al calentarlos o almacenarlos.

40 La patente DE 23 44 252 A1 revela un método para producir una bebida de bajo contenido alcohólico que se fermenta con palatinosa, y cuyo sabor, color y aspecto corresponde a los de una cerveza normal.

45 Muchos antioxidantes, incluido el ácido ascórbico, tienen un efecto parcialmente considerable de variación del sabor en los alimentos, que puede ser usado específicamente. Por ejemplo, el ácido ascórbico tiene un sabor agrio, similar al ácido cítrico. En general el efecto antioxidante depende del pH. El ácido ascórbico tiene un gran efecto antioxidante solo en medio ácido. Sin embargo, en muchos alimentos no es deseable el sabor agrio o no es posible mantener un medio ácido, por ejemplo, en productos lácteos frescos. Entre tanto se han descubierto efectos perjudiciales de algunos conocidos antioxidantes en la salud del cuerpo animal o humano. Entre ellos cabe citar el ácido ascórbico y el dióxido de azufre y sus sales (sulfito, bisulfito, disulfito, hidrógeno sulfito).

50 Además, muchos de los antioxidantes conocidos tienen un efecto demasiado reductor y por tanto en ciertas condiciones provocan reacciones no deseadas con ingredientes del producto alimenticio.

Muchos antioxidantes conocidos, como por ejemplo el ácido ascórbico, son de por sí sensibles a la oxidación y/o a la luz, lo cual dificulta su procesabilidad tecnológica.

55 Por consiguiente, es necesario disponer de otras sustancias utilizables como antioxidantes, cuyo efecto no tenga las desventajas de los antioxidantes conocidos.

60 Otro aspecto de la presente invención se refiere a la tecnología cervecera, sobre todo a la elaboración de cerveza con una gran capacidad de almacenamiento y agentes añadidos. La cerveza es conocida como un producto alimenticio de sabor inestable que está expuesto a un proceso de envejecimiento natural. La estabilidad del sabor constituye una característica cualitativa muy importante de una cerveza que debe almacenarse.

65 El objetivo general es mantener el carácter original de la cerveza desde el envasado hasta el consumo. El proceso de envejecimiento se caracteriza ante todo por la degradación oxidativa de los ingredientes de la cerveza y la consecuente aparición de los denominados "componentes de envejecimiento", que afectan negativamente al sabor de la cerveza.

Para la degradación oxidativa es esencial la entrada de oxígeno después de la fermentación y durante el envasado. El oxígeno molecular del aire produce formas reactivas de oxígeno, en particular el radical hidroxilo. El radical hidroxilo oxida sobre todo componentes presentes en la cerveza como etanol, ácidos grasos libres e isohumulonas a aldehídos y cetonas; el radical hidroxilo también sirve de radical iniciador de reacciones productoras de otras formas radicalarias, que a su vez dan lugar a aldehídos.

La cerveza contiene inherentemente varios ingredientes reductores que impiden la formación de dichos productos de oxidación adversos durante cierto periodo de tiempo. Esta llamada acción antioxidante endógena o poder antioxidante endógeno (PAE) de la cerveza le proporciona una cierta estabilidad al almacenamiento. Los ingredientes antioxidantes contenidos en la cerveza son principalmente dióxido de azufre, fenoles libres, polifenoles o xantohumoles. Al agotarse la capacidad antioxidante de estos ingredientes se alcanza el final de la capacidad de almacenamiento de la cerveza. Por lo tanto, la cerveza tiene una capacidad de almacenamiento de por sí limitada.

El dióxido de azufre se forma parcialmente durante la fermentación principal mediante las levaduras empleadas. Sin embargo, la formación de dióxido de azufre depende del proceso de fermentación y de la cepa de levadura utilizada. Para aumentar la capacidad antioxidante endógena de la cerveza mediante dióxido de azufre hace falta un proceso de fermentación especial y una selección especial de levaduras; la flexibilidad en la práctica del arte cervecero sigue siendo limitada.

Para aumentar las proporciones de dichas sustancias fenólicas en la cerveza se usan diversas medidas tecnológicas en la producción de cerveza. Tales procesos son en parte complejos y alteran el resultado de la elaboración de la cerveza; además limitan la flexibilidad en la práctica de la elaboración de cerveza.

Un antioxidante consabido que se agrega a la cerveza es el dióxido de azufre, el cual suele añadirse a las cervezas destinadas a un almacenamiento prolongado, por ejemplo, para su exportación a ultramar. El dióxido de azufre altera adversamente el sabor de la cerveza desde un principio. Otros antioxidantes conocidos, como el ácido ascórbico, también afectan adversamente al sabor de la cerveza.

Por consiguiente, la presente invención tiene por objeto proporcionar medios para aumentar la capacidad antioxidante endógena (PAE) de la cerveza, de las bebidas mixtas de cerveza y de productos análogos de cervecería, sin tener que asumir desventajas de sabor y otros inconvenientes relacionados con los antioxidantes conocidos.

El problema técnico subyacente a la presente invención se resuelve con el uso de isomaltulosa para reducir la aparición de los componentes envejecedores que deterioran el sabor de la cerveza, de las bebidas mixtas de cerveza y de la cerveza o bebidas mixtas de cerveza sin alcohol o de bajo contenido alcohólico, considerando que los componentes envejecedores son del grupo constituido por 2-metilbutanol, 2-furfural, E-2-nonenal, nicotinato de etilo y gamma-nonalactona. El antioxidante según la presente invención lleva preferiblemente isomaltulosa como único componente antioxidante o consta del mismo. En una variante de la presente invención la isomaltulosa es parte de una composición antioxidante que además de la isomaltulosa contiene al menos otro componente que apoya sinérgicamente la acción antioxidante de la isomaltulosa. Dicho efecto sinérgico se relaciona preferentemente con la formación de complejos o quelatos de iones metálicos de acción catalizadora oxidante.

Esta descripción también revela las formas de ejecución (1) hasta (14):

- (1) Antioxidante para productos alimenticios, piensos, cosméticos o farmacéuticos, que contiene isomaltulosa como componente de efecto antioxidante.
- (2) Producto alimenticio, pienso, cosmético o farmacéutico que contiene el antioxidante descrito en (1).
- (3) Composición según (2), que contiene isomaltulosa como única sustancia auxiliar de efecto antioxidante añadida al producto alimenticio.
- (4) Composición según (2) o (3), que contiene al menos un componente sensible a la oxidación, seleccionado entre ácidos grasos insaturados.
- (5) Composición según (4), en que el ácido graso insaturado está escogido entre ácidos grasos omega-3 y ácidos grasos omega-6.
- (6) Composición según una de las formas de ejecución (2) hasta (5), en que el producto alimenticio está escogido entre:
 - i. productos lácteos como queso, mantequilla, yogur, kéfir, requesón, leche agria, suero de mantequilla, nata, leche condensada, leche en polvo, preparados de suero de leche, de lactosa, de lactoalbúmina, de mezclas de leche, de leche semidesnatada, de mezclas de suero de leche o de grasa láctea;
 - ii. pudín, cremas, mousse y otros postres;
 - iii. productos de grasa láctea, productos grasos mixtos, grasas alimenticias, aceites de mesa;
 - iv. productos de panadería y pastelería, como pan, incluyendo las pastas y la bollería, productos panificados duraderos, galletas y gofres;
 - v. productos para untar pan, sobre todo los ricos en grasas, margarinas y mantecas;
 - vi. productos instantáneos y preparados de caldo;
 - vii. productos o preparados frutales, como confituras, mermeladas, jaleas, conservas de fruta, pulpas de fruta, zumos de fruta, concentrados de zumo de fruta, néctar de fruta y fruta en polvo;

viii. cereales, muesli y mezclas de cereales, y también productos elaborados con cereales, como las barras de cereales y productos para el desayuno;

ix. bebidas básicas sin alcohol, materias primas y productos en polvo para bebidas, bebidas de cacao, bebidas de cacao en polvo;

x. bebidas alcohólicas básicas y productos de fermentación, vino, bebidas mixtas de vino, cerveza, bebidas mixtas de cerveza, cerveza o bebida mixta de cerveza sin alcohol, cerveza o bebida mixta de cerveza de bajo contenido alcohólico;

xi. productos cárnicos y embutidos;

xii. golosinas tales como chocolates, caramelos duros, caramelos blandos, chicle, confites, gelatinas, regaliz, malvaviscos, copos, grageas, tabletas, fruta confitada, crocante, turrone, bombón helado, mazapán, helados; así como alimentación especial dietética derivada de estos productos.

(7) Composición según una de las formas de ejecución (2) hasta (6), que es un pienso, una comida para animales, una premezcla para alimentación animal, pienso rico en almidón, en albúmina o en grasa, o pienso concentrado.

(8) Composición según una de las formas de ejecución (2) hasta (7), la cual es un producto lácteo, yogur o producto lácteo mixto que contiene ácidos grasos omega-3 u omega-6.

(9) Composición según una de las formas de ejecución (2) hasta (7), que es una cerveza, una bebida mixta de cerveza, o una cerveza o bebida mixta de cerveza sin alcohol o con bajo contenido de alcohol.

(10) Uso de isomaltulosa para mejorar la estabilidad al envejecimiento y/o al almacenamiento de los productos alimenticios, piensos, cosméticos y productos farmacéuticos.

(11) Uso de isomaltulosa para mejorar la estabilidad a la oxidación de productos alimenticios, piensos, cosméticos y productos farmacéuticos.

(12) Uso de isomaltulosa para reducir la aparición de los componentes envejecedores que empeoran el sabor de productos alimenticios, piensos, cosméticos y productos farmacéuticos.

(13) Uso de isomaltulosa para reducir la oxidación de los ácidos grasos insaturados en los productos alimenticios, piensos, cosméticos y productos farmacéuticos.

(14) Uso según una de las formas de ejecución (10) hasta (13), en que el producto alimenticio está seleccionado entre las composiciones citadas en (2) hasta (9).

Los presentes inventores han visto sorprendentemente que al añadir isomaltulosa a los productos alimenticios mejora claramente su resistencia a la oxidación. La isomaltulosa actúa como adyuvante eficaz en los productos alimenticios, mejorando la estabilidad al almacenamiento y al envejecimiento o la resistencia a la oxidación. La isomaltulosa evita o disminuye efectivamente la aparición de los productos de degradación por oxidación conocidos como componentes envejecedores, que, por ejemplo, en productos alimenticios como la cerveza o bebidas análogas a la cerveza limitan la capacidad de almacenamiento porque empeoran el sabor y/o porque tienen un efecto perjudicial para la salud. La isomaltulosa actúa protegiendo ingredientes alimenticios sensibles a la oxidación tales como colorantes, saborizantes y principios activos farmacéuticos, ácidos grasos insaturados, especialmente ácidos grasos omega-3 y/o ácidos grasos omega-6 y ácidos grasos comparables. Sin querer limitarse a la teoría, la isomaltulosa muestra sorprendentemente un efecto antioxidante muy superior y por tanto también se puede usar con eficacia en comparación con otros azúcares reductores conocidos, como la glucosa.

Por lo tanto, la presente invención prevé el uso como antioxidante de isomaltulosa, sustancia ya conocida en el sector alimentario, preferentemente en cerveza, bebidas mixtas de cerveza, cerveza o bebidas mixtas de cerveza sin alcohol o de bajo contenido en alcohol. La isomaltulosa se usa preferiblemente como el único antioxidante añadido al producto.

Como es sabido, la isomaltulosa es un disacárido que se usa como la sacarosa. Actualmente la isomaltulosa se usa sobre todo como sustituto de la sacarosa en formulaciones conocidas de productos alimenticios que llevan sacarosa. La isomaltulosa se usa como edulcorante que da cuerpo ("sustancia voluminosa"). Sin embargo, la presente invención aporta otro modelo: la isomaltulosa se emplea como adyuvante o aditivo alimentario antioxidante. Por tanto, la presente invención se encuentra en otro campo de aplicación técnica; según la presente invención, la isomaltulosa también se puede usar en composiciones y productos alimenticios donde la acción edulcorante de la isomaltulosa y/o su función como ingrediente para dar cuerpo no es necesaria y/o no surte efecto. Por consiguiente, según la presente invención, la isomaltulosa también se puede usar fuera del ámbito de los dulces y/o de los productos alimenticios carbohidratados, por ejemplo, en productos alimenticios ricos en albúmina y/o en grasa, como los productos lácteos (queso, yogur, etc.) o los preparados que contienen aceites o grasas (margarina, aceites de mesa, etc.).

La descripción también revela un producto alimenticio, productos cosméticos y preparados farmacéuticos que llevan el antioxidante según la presente invención y el empleo de isomaltulosa como antioxidante para dichos productos. El producto solo lleva preferiblemente isomaltulosa como único antioxidante agregado al producto, pero no se excluye la adición a la isomaltulosa de al menos otro ingrediente que, preferiblemente por acción sinérgica, fomente o aumente el efecto antioxidante de la isomaltulosa.

Un producto alimenticio revelado en la descripción, que contenga isomaltulosa como antioxidante, está seleccionado preferiblemente entre:

- i. productos lácteos como queso, mantequilla, yogur, kéfir, requesón, leche agria, suero de mantequilla, nata, leche condensada, leche en polvo, preparados de suero de leche, de lactosa, de lactoalbúmina, de mezclas de leche, de leche semidesnatada, de mezclas de suero de leche o de grasa láctea;
- 5 ii. pudín, cremas, mousse y otros postres;
- iii. productos de grasa láctea, productos grasos mixtos, grasas alimenticias, aceites de mesa;
- iv. productos de panadería y pastelería, como pan, incluyendo las pastas y la bollería, productos panificados duraderos, galletas y gofres;
- v. productos para untar pan, sobre todo los ricos en grasas, margarinas y mantecas;
- 10 vi. productos instantáneos y preparados de caldo;
- vii. productos o preparados frutales, como confituras, mermeladas, jaleas, conservas de fruta, pulpas de fruta, zumos de fruta, concentrados de zumo de fruta, néctar de fruta y fruta en polvo;
- viii. cereales, muesli y mezclas de cereales, y también productos elaborados con cereales, como las barritas de cereales y productos para el desayuno;
- 15 ix. bebidas básicas sin alcohol, materias primas y productos en polvo para bebidas, bebidas de cacao, bebidas de cacao en polvo;
- x. bebidas alcohólicas básicas y productos de fermentación, vino, bebidas mixtas de vino, cerveza, bebidas mixtas de cerveza, cerveza o bebida mixta de cerveza sin alcohol, cerveza o bebida mixta de cerveza de bajo contenido alcohólico;
- 20 xi. productos cárnicos y embutidos;
- xii. golosinas tales como chocolates, caramelos duros, caramelos blandos, chicle, grageas, confites, gelatinas, regaliz, malvaviscos, copos, tabletas, fruta confitada, crocante, turrone, bombón helado, mazapán, helados.

Por supuesto, la descripción también describe productos alimenticios derivados de los mencionados anteriormente, sobre todo de alimentación especial dietética. Además, se revela la descripción de productos alimenticios que no están pensados o no son aptos para el consumo humano, o al menos no exclusivamente; incluyendo piensos, comida para mascotas, premezclas para alimentación animal, piensos ricos en almidón, piensos ricos en albúmina, piensos ricos en grasa y piensos concentrados.

El uso de isomaltulosa como antioxidante según la presente invención está previsto para productos alimenticios que contengan al menos un componente sensible a la oxidación y sujeto a procesos de envejecimiento, lo cual reduciría la capacidad de almacenamiento del producto alimenticio. Como tales hay que entender según la presente invención aquellas sustancias o mezclas de sustancias que están expuestas a una degradación oxidativa, especialmente durante la producción y/o el almacenamiento de los productos alimenticios. Esta degradación oxidativa se desencadena sobre todo por el contacto con componentes que contienen oxígeno, en particular por contacto con el oxígeno atmosférico. La degradación oxidativa también puede ser causada por otras sustancias contenidas en el producto alimenticio o en la composición de un producto alimenticio, que son de por sí oxidantes. Estas sustancias incluyen, por ejemplo, ácidos oxidantes, metales en alto grado de oxidación y sus compuestos, conservantes oxidantes, así como otros compuestos oxidantes de oxígeno, azufre o halógenos. Como antioxidante, la isomaltulosa también aumenta la estabilidad de estos productos alimenticios contra los radicales libres y previene su formación.

También se revela un producto alimenticio que contiene isomaltulosa, preferiblemente como antioxidante único, que es un producto lácteo o un producto mixto de leche, en concreto un yogur, y como componente sensible a la oxidación lleva ácidos grasos insaturados, sobre todo ácidos grasos omega-3, ácidos grasos omega-6 y/o similares. Se ha visto sorprendentemente que la isomaltulosa, como antioxidante, previene efectivamente la degradación oxidativa del ácido graso omega-3 y del ácido graso omega-6. En un producto lácteo, sobre todo en un yogur que contiene isomaltulosa, los ácidos grasos agregados omega-3 y omega-6 u otro componente sensible a la oxidación (véase más arriba) solo se degradan en pequeña medida, incluso después de un almacenamiento prolongado.

El objeto de la presente invención es la cerveza, como producto alimenticio, o formas derivadas de ella tales como bebidas mixtas de cerveza o cervezas o bebidas mixtas de cerveza sin alcohol o de bajo contenido alcohólica, donde la isomaltulosa está contenida preferiblemente como el único antioxidante, con especial preferencia como el único antioxidante añadido. Se ha encontrado sorprendentemente que una cerveza que contenga isomaltulosa tiene una estabilidad al almacenamiento particularmente alta. Aun en el caso de almacenamiento prolongado, las variaciones adversas de sabor relacionadas con el envejecimiento se mantienen dentro de unos límites tolerables. La isomaltulosa estabiliza los componentes de la cerveza sensibles a la oxidación e incrementa el valor PAE. La isomaltulosa evita la acumulación temprana de los componentes envejecedores responsables del llamado "sabor rancio" de la cerveza almacenada. Los componentes envejecedores de la cerveza que pueden ser suprimidos efectivamente mediante la presencia de isomaltulosa incluyen 2-metilbutanal, 2-furfural, E-2-nonenal, nicotinato de etilo y gamma-nonalactona. Entre ellos hay que mencionar sobre todo la sustancia trans-2-nonenal (E-2-nonenal), que a menudo se conoce como "marcador" del envejecimiento de la cerveza. Después de 14 días de almacenamiento, su contenido en una cerveza que contiene isomaltulosa disminuye hasta un 20% en comparación con una cerveza de control.

En general la estabilidad a la oxidación de una muestra, por ejemplo, de un producto alimenticio, se puede determinar por espectroscopia RSE (espectroscopia de resonancia de spin electrónico). Este método, que se usa principalmente para determinar la estabilidad al envejecimiento de la cerveza, también se puede aplicar a otras muestras sensibles a

la oxidación. La espectroscopia RSE sirve para determinar el poder antioxidante endógeno (valor PAE) de la muestra y se usa, por ejemplo, para hacer un dictamen sobre la estabilidad de la cerveza esperada durante el almacenamiento.

5 El método está basado en un envejecimiento acelerado (ensayo forzado) de la muestra a temperaturas elevadas (en general de 60°C a 63°C). Mediante la detección espectroscópica de aductos de captadores de radicales se determina el denominado "lag-time [*tiempo de latencia*]" de la muestra. La espectroscopia RSE es una detección indirecta de la generación de radicales en la muestra durante su envejecimiento acelerado. Los radicales formados en la muestra son muy reactivos y en general tienen una vida media muy corta en las soluciones acuosas. Se utiliza un captador de radicales, denominado "spin-trap [*trampa de spin*]", capaz de adicionar radicales difusibles. Se obtienen unos aductos estables de radicales que se pueden detectar por sus características espectrales mediante la espectroscopia RSE. Durante un cierto periodo de tiempo, denominado "lag-phase [*fase de latencia*]", la muestra puede impedir o retrasar la formación de radicales debido a su poder antioxidante endógeno (PAE). Una vez agotado el poder antioxidante de la muestra, la generación de radicales continúa sin freno. Este momento se extrapola como valor PAE. A esto le sigue un rápido aumento de la intensidad de la señal en el espectro de RSE, ahora como resultado de la acumulación de aductos "spin-trap".

Un criterio esencial para la determinación de la estabilidad al envejecimiento de los productos alimenticios, sobre todo de las bebidas, es el denominado valor BAX, que es más favorable cuanto mayor es su valor numérico. La adición de isomaltulosa a las bebidas, especialmente a la cerveza, aumenta significativamente el valor BAX de la bebida.

Para determinar la estabilidad al envejecimiento de los productos alimenticios, sobre todo de la cerveza, se mide el potencial reductor de la bebida, especialmente de la cerveza, según la MEBAK (Mittleeuropäische Brauereianalysenkommission [*Comisión centroeuropea de análisis cerveceros*]). La adición de isomaltulosa a la cerveza aumenta el potencial reductor de la cerveza.

Por lo tanto la descripción también revela el empleo de isomaltulosa para mejorar la estabilidad al envejecimiento, la resistencia a la oxidación y/o la estabilidad al almacenamiento de los productos alimenticios, piensos, productos cosméticos y productos farmacéuticos, especialmente de los productos alimenticios, piensos, cosméticos y productos farmacéuticos sensibles a la oxidación, en particular de cerveza, bebidas mixtas de cerveza, bebidas instantáneas y bebidas instantáneas de cacao; sobre todo el uso de isomaltulosa según la presente invención para reducir la aparición de componentes envejecedores que deterioran el sabor de la cerveza o de las bebidas mixtas de cerveza.

Por último, la descripción también revela el uso de isomaltulosa para reducir la oxidación de colorantes, aromatizantes, principios activos farmacéuticos y/o ácidos grasos insaturados sensibles a la oxidación, sobre todo de ácidos grasos omega-3 y análogos en los productos alimenticios, especialmente en yogures o similares.

La presente invención se ilustra seguidamente con mayor detalle mediante los siguientes ejemplos y figuras, conforme y no conforme a la presente invención, que no deben entenderse como limitativos.

40 Ejemplo 1: estabilización de ácidos grasos omega-3 en productos lácteos (no conforme a la presente invención)

Se investigó la capacidad de la isomaltulosa para prevenir o reducir la degradación oxidativa de los ácidos grasos omega-3 incluidos en la matriz de un yogur.

45 Se empleó un yogur con grasa entera (yogur ligero con 3,5% de grasa, Milram), al cual se incorporó DHA CL (Lonza), agitando, como ácido graso omega-3. Se prepararon las siguientes mezclas de yogur:

Mezcla 1 (conforme a la presente invención):	5 g de isomaltulosa por 100 g;
Mezcla 2 (conforme a la presente invención):	10 g de isomaltulosa por 100 g;
50 Mezcla 3:	5 g de fructosa por 100 g;
Mezcla 4:	10 g de fructosa por 100 g;
Mezcla 5:	5 g de sacarosa por 100 g;
Mezcla 6:	10 g de sacarosa por 100 g;

55 A 240 g de cada una de estas mezclas se añadieron 150 mg de DHA-CL (Lonza) y aproximadamente 40 mg de un ácido graso saturado (C22:0) como patrón interno, homogeneizando las mezclas con un agitador Ultraturrax. Todas las operaciones se realizaron bajo una atmósfera protectora de nitrógeno.

60 Inmediatamente después de la preparación de las mezclas de yogur se tomaron las respectivas muestras en blanco y se determinó el porcentaje del ácido graso omega-3 encontrado en las mezclas recién preparadas.

Para determinar los ácidos grasos omega-3 se pipetearon 0,85 ml de cada mezcla de yogur en un tubo de ensayo (Eppendorf), se pesaron y se mezclaron respectivamente con 1 µl de terc-butil-metiléter, agitando fuertemente. Tras unos 3 minutos de agitación se centrifugaron los tubos de muestra durante 3 minutos a 13.000 rpm. A continuación, se sacaron respectivamente 200 µl del sobrenadante transparente y se mezclaron con 100 µl de THMS. En cada caso

se inyectó 1 µl de esta solución en un cromatógrafo de gases (Agilent, tipo 6890), optimizado del modo ya conocido para la detección de los ácidos grasos empleados.

5 En todas las muestras en blanco se hallaron indistintamente porcentajes del 97% al 99% del ácido graso omega-3 originalmente empleado.

10 Las mezclas de yogur preparadas se almacenaron luego a 5°C durante 11 días. Durante este tiempo se vio una cierta tendencia a la separación de la mezcla. Por tanto, las mezclas se agitaron intensamente de nuevo antes del análisis, lo cual permitió revertir macroscópicamente la separación de fases. Cada una de las muestras se analizó mediante cromatografía de gases, tal como se ha descrito anteriormente para las muestras en blanco.

15 La tabla 1 muestra los porcentajes de los ácidos grasos omega-3 encontrados en las respectivas mezclas de yogur, tras un periodo de almacenamiento de 11 días. Las mezclas que contienen isomaltulosa (mezclas 1 y 2) muestran sorprendentemente los porcentajes más altos; se encontraron valores del 95 al 97% del ácido graso omega-3 original. Las muestras de control correspondientes a las mezclas con fructosa o sacarosa mostraron claramente los porcentajes más bajos.

Tabla 1:

Azúcar	Proporción [g/100 g]	Molaridad [mmol/100 g]	Valor original de DHA [mg/100 g]	DHA encontrado [%]
Isomaltulosa (conforme a la presente invención)	5	13,8	26,6	97
	10	27,8	24,1	95
Fructosa (comparativo)	5	27,7	26,8	88
	10	55,5	24,4	91
Sacarosa (comparativo)	5	14,6	24,9	75
	10	29,2	23,2	78

20 El almacenamiento adicional de las mezclas de yogur durante varias semanas confirma el efecto supresor de la isomaltulosa sobre la degradación oxidativa de los ácidos grasos omega-3, encontrado en los 11 primeros días de almacenamiento.

25 Sorprendentemente la fructosa, que actúa como un azúcar reductor mediante la tautomería ceto-(di)enólica, tiene un efecto protector claramente menor que la isomaltulosa, incluso a molaridades más elevadas. La acción antioxidante sorprendentemente alta de la isomaltulosa no es atribuible únicamente a la presencia de grupos aldehídos reactivos. La actividad reductora (potencial redox) de los aldehído-azúcares se consideró en general demasiado baja para poder deducir solo de ella el gran efecto antioxidante encontrado.

30 Ejemplo 2: estabilización de bebidas instantáneas (no conforme a la presente invención)

Se estudió el poder antioxidante endógeno (PAE) y, por lo tanto, la estabilidad al almacenamiento de las bebidas instantáneas con componentes sensibles a la oxidación. Para ello se prepararon unas bebidas instantáneas recientes a partir de las formulaciones de bebidas en polvo descritas a continuación, basadas respectivamente en isomaltulosa o sacarosa.

35 Se prepararon las siguientes mezclas de polvo instantáneo (datos expresados respectivamente en % en peso):

Mezcla 1: "naranjada" (conforme a la presente invención)

40	Isomaltulosa	94,09
	Ácido cítrico (anhidro)	4,97
	Citrato trisódico (Merck)	0,26
	Fosfato tricálcico (Merck)	0,22
	Colorante E102 (85 %)	0,01
45	Colorante E110 (85%)	0,016
	Carboximetilcelulosa sódica, E466	0,10
	Aroma de zumo de naranja (n° 655228, Symrise)	0,064
	Aroma de naranja (n° 614756, Symrise)	0,24
50	Sucralosa (Splenda)	0,03

Mezcla 2: "naranjada" (ejemplo comparativo)

55	Sacarosa	94,12
	Ácido cítrico (anhidro)	4,97
	Citrato trisódico (Merck)	0,26
	Fosfato tricálcico (Merck)	0,22
	Colorante E102 (85 %)	0,01

ES 2 703 777 T3

Colorante E110 (85 %)	0,016
Carboximetilcelulosa sódica, E466	0,10
Aroma de zumo de naranja (nº 655228, Symrise)	0,064
Aroma de naranja (nº 614756, Symrise)	0,24

5 Mezcla 3: “bebida de chocolate” (no conforme a la presente invención)

Isomaltulosa, molida (Palatinose TM-PA)	79,12
Cacao en polvo muy desgrasado, oscuro GT 150 (Gerkens)	20,00
Lecitina Metarin P IP (Cargill)	0,75
NaCl (nº 71383, Fluka)	0,05
Vainillina (nº 130879, Symrise)	0,05
Sucralosa (Splenda)	0,03

15 Mezcla 4: “bebida de chocolate” (ejemplo comparativo)

Sacarosa	79,15
Cacao en polvo muy desgrasado, oscuro GT 150 (Gerkens)	20,00
Lecitina Metarin P IP (Cargill)	0,75
NaCl (nº 71383, Fluka)	0,05
Vainillina nº 130879, Symrise)	0,05

25 Las mezclas se usaron respectivamente como polvo para una bebida reconstituible y se disolvieron en agua. En este caso se emplearon 7 hasta 20 g de polvo por 200 ml de la bebida instantánea preparada.

A continuación, las mezclas se sometieron a una prueba de envejecimiento acelerado (ensayo forzado) a 63°C. Durante el envejecimiento acelerado se determinó el poder antioxidante (valor PAE) por espectroscopia RSE, de la forma ya conocida, usando reactivos especiales de trampa de spin.

30 En la figura 1 están representadas a modo de ejemplo las curvas de medición por espectroscopia RSE para bebidas instantáneas como la “bebida de chocolate”.

La tabla 2 enumera las series de mediciones para la “bebida de chocolate” a partir de varias mezclas experimentales y tandas de determinaciones.

35 Tabla 2:

Valor PAE de la bebida instantánea [min]	
Mezcla 3 (conforme a la presente invención)	Mezcla 4 (comparativa)
504 -510	< 80
529 - 537	< 80

La isomaltulosa mejoró en gran medida la resistencia a la oxidación de la bebida instantánea preparada.

40 En el caso de las bebidas de “naranjada” correspondientes a las mezclas 1 y 2 se encontró un valor PAE generalmente mayor (aprox. 800 minutos o más). La mezcla 1 con isomaltulosa según la presente invención muestra de nuevo unos valores PAE superiores en comparación con la muestra comparativa 2.

Ejemplo 3: cerveza con sabor más estable (según la presente invención)

45 Para comprobar la influencia en la estabilidad del sabor de la cerveza se mezcló una cerveza dietética comercial (que prácticamente no contiene carbohidratos) con isomaltulosa y se sometió a una prueba de envejecimiento definido junto con la muestra comparativa. Se hicieron los siguientes análisis: degustación comparativa, medición del poder reductor de la cerveza, medición de la resistencia a la oxidación por RSE y determinación de los componentes envejecedores por cromatografía de gases.

50 Una primera mezcla experimental (mezcla 1) se mezcló conforme a la presente invención con una cerveza dietética comercial que contenía aproximadamente 2 g/100 ml de isomaltulosa. Como mezcla comparativa se utilizó la cerveza dietética comercial sin adición de isomaltulosa (mezcla 2).

55 Mezcla 1: cerveza dietética comercial con adición de isomaltulosa (conforme a la presente invención)

Mosto original [% en peso]	10,97
Extracto residual aparente [% en peso]	1,85
Extracto residual real [% en peso]	3,55
Contenido de alcohol [% en volumen]	4,66
Unidades de amargor [U.A.]	23

Mezcla 2: cerveza dietética comercial sin adición de isomaltulosa (ejemplo comparativo)

5	Mosto original [% en peso]	9,1
	Extracto residual aparente [% en peso]	0
	Extracto residual real [% en peso]	1,66
	Contenido de alcohol [% en volumen]	4,78
	Unidades de amargor [U.A.]	24

Todas las mezclas se almacenaron durante 2 semanas a 28°C.

Resultados de la degustación

Los resultados de la degustación después de dos semanas de almacenamiento a 28°C están indicados en la tabla 3 (n = 10 degustadores, valor ideal: nota 5)

Tabla 3

Parámetro	Mezcla 1 (conforme a la presente invención)	Mezcla 2 (comparativa)
Olor	4,91	4,89
Pureza del sabor	4,86	4,12
Cuerpo	4,98	4,3
Sensación de burbujeo	4,52	4,6
Calidad del amargor	4,11	3,84

La cerveza almacenada a base de mezcla con isomaltulosa se valoró mejor en la degustación. Respecto al olor apenas se apreció diferencia; en cambio hay claras diferencias en cuanto a la calidad del sabor, del cuerpo y de la calidad del amargor.

Medición del potencial reductor

El potencial reductor de las cervezas se midió espectrofotométricamente mediante un tanómetro, del modo conocido según el método MEBAK. Durante 1 minuto se hace el seguimiento de la reducción de 2,6-dicloroindofenol.

Tabla 4

Parámetro	Mezcla 1 (conforme a la presente invención)	Mezcla 2 (comparativa)
Potencial reductor	51	45

La tabla 4 muestra el resultado (valores medios de la determinación por duplicado). La adición de isomaltulosa produce un aumento del potencial reductor superior a 6 puntos. Según la MEBAK, para las cervezas ligeras es muy bueno un valor superior a 60 (número adimensional) y un valor inferior a 45 se considera malo. La isomaltulosa incrementa el potencial reductor de la cerveza dietética comercial empleada, de modo que ésta puede diferenciarse claramente de una mala clasificación. Por tanto, la adición de isomaltulosa mejora directamente la calidad medible de la cerveza.

Determinación de los componentes envejecedores

Ciertas sustancias químicas están relacionadas con la aparición del sabor rancio en la cerveza almacenada. Se trata de encontrar las sustancias responsables del sabor rancio ("componentes envejecedores").

Ambas mezclas se almacenaron durante 14 días a 26°C. Después, los componentes envejecedores se detectaron y cuantificaron por cromatografía del modo ya conocido.

La tabla 5 muestra los componentes envejecedores determinados por cromatografía tras 14 días de almacenamiento a 26°C

Tabla 5:

Componente envejecedor [µg/l]	Mezcla 1 (conforme a la presente invención)	Mezcla 2 (comparativa)	Diferencia [%]
3-Metilbutanal	8,5	8,5	0,0
2-Metilbutanal	2,9	3,4	- 17,2
2-Furfural	250,6	29	- 17,4
Heptanal	n.d.	n.d.	0,0
Metional	n.d.	n.d.	0,0
Benzaldehído	3,2	3,1	3,1
Octanal	n.d.	n.d.	0,0
Fenil etanal	19,2	18,8	2,1
E-2-Nonenal	3,6	3,9	- 8,3
Nicotinato de etilo	51,9	60,7	- 17,0
gamma-Nonalactona	57,4	62,7	- 9,2

El 3-metilbutanal permaneció sin cambios, no se hallaron cantidades detectables de heptanal y metional en ninguna de las muestras, y por tanto ninguna variación. La mayoría de las sustancias analizadas, incluido el trans-2-nonenal (E2-nonenal), considerado en muchos trabajos de investigación como un parámetro crucial del envejecimiento, se han formado claramente en menor cantidad en presencia de isomaltulosa; la disminución de componentes envejecedores está comprendida en el intervalo del 9 al 17%.

Medición de la resistencia a la oxidación

Otro análisis, generalmente aceptado como significativo, para determinar la estabilidad del sabor de la cerveza es la medición de la resistencia a la oxidación de la muestra por RSE (espectroscopia de resonancia de spin electrónico). El método de Methner y Kunz se utiliza para determinar el valor de BAX. En la determinación de la resistencia a la oxidación de la cerveza por RSE se mide el valor BAX según Methner y Kunz (Methner y Kunz, 2006, Pronósticos más exactos de la resistencia a la oxidación de la cerveza oxidativa mediante espectroscopia RSE, Brauerei Forum 2006: 7 - 9). El valor BAX (Beverage Antioxidant Index [*Índice de antioxidantes en las bebidas*]) se calcula del modo siguiente: $BAX = \Delta \text{ valor PAE} / \Delta \text{ contenido de SO}_2$ [min l / mg].

En este caso la relación lineal entre el contenido de SO₂ y la intensidad de la señal de la medición de ESR (valor PAE) depende de factores intrínsecos específicos de la cerveza, los cuales son distintos para cada cerveza y, por lo tanto, dan como resultado curvas de pendientes diferentes. Las muestras se dotan con distintos contenidos de SO₂ durante la medición y a partir de las curvas resultantes se calcula el valor BAX, el cual es más favorable cuanto más alto es su valor numérico. Además, el valor absoluto más elevado de la intensidad de la señal se usa para la evaluación, ya que representa una medida de las sustancias radicalarias formadas por procesos oxidativos durante la medición.

Las figuras 2 y 3 representan las curvas registradas durante la medición espectroscópica del PAE. Los valores BAX indicados en la tabla 6 se calcularon a partir de estas curvas.

La figura 2 muestra los desarrollos de las curvas durante la determinación del valor BAX de la cerveza dietética sin isomaltulosa (mezcla 2, comparativa).

La figura 3 muestra los desarrollos de las curvas durante la determinación del valor BAX de la cerveza dietética con isomaltulosa (mezcla 1, conforme a la presente invención).

Tabla 6:

Parámetro	Mezcla 1 (conforme a la presente invención)	Mezcla 2 (comparativa)
Valor BAX (min/mg de SO ₂)	25,7	24,8

El valor BAX alcanzado según la presente invención es mejor que el de la muestra comparativa sin isomaltulosa. La comparación entre los valores máximos absolutos de la intensidad de la señal medida reveló unos valores finales más altos en todas las series de ensayos sin isomaltulosa, lo cual significa que en presencia de isomaltulosa se forman en total menos productos de oxidación radicalarios en la cerveza que en la muestra comparativa. La figura 3 muestra los resultados.

La figura 4 muestra una representación gráfica comparativa de las intensidades de señal de las cervezas con y sin isomaltulosa.

Resumen de los resultados.

La adición de isomaltulosa tiene un efecto positivo en la estabilidad al almacenamiento y en la estabilidad del sabor de la cerveza. La adición de 2 g/l se considera bastante baja, las proporciones más altas intensifican los efectos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de isomaltulosa para reducir la aparición de componentes envejecedores que deterioran el sabor de la cerveza, de las bebidas mixtas de cerveza y de la cerveza o bebidas mixtas de cerveza sin alcohol o con bajo contenido de alcohol, de manera que los componentes envejecedores están seleccionados del grupo formado por 2-metilbutanal, 2-furfural, E-2-nonenal, nicotinato de etilo y gamma-nonolactona.
2. Uso de isomaltulosa según la reivindicación 1, donde el componente envejecedor es E-2-nonenal.
- 10 3. Uso de isomaltulosa según la reivindicación 2, donde la proporción de E-2-nonenal en una cerveza que contiene isomaltulosa es un 20% menor que en una cerveza de control tras 14 días de almacenamiento.

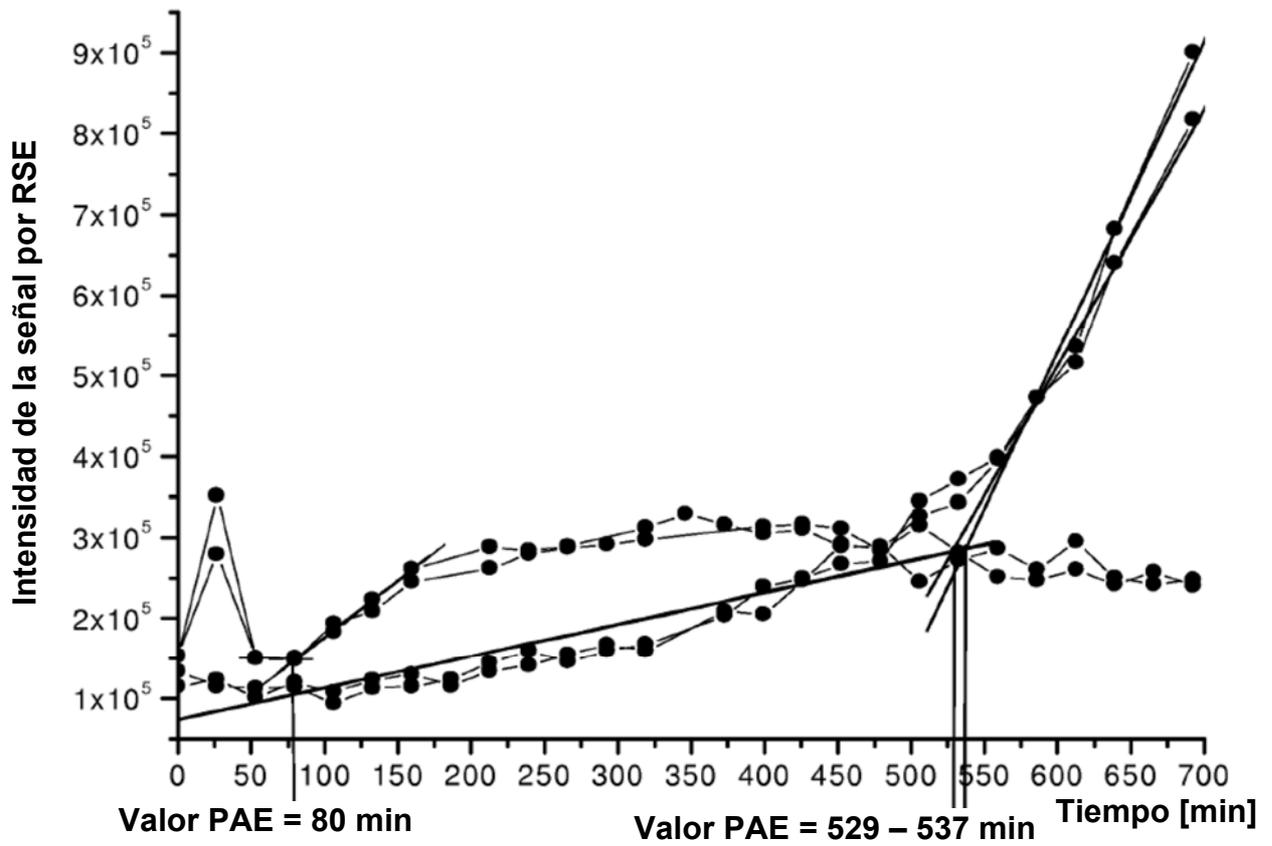


Figura 1

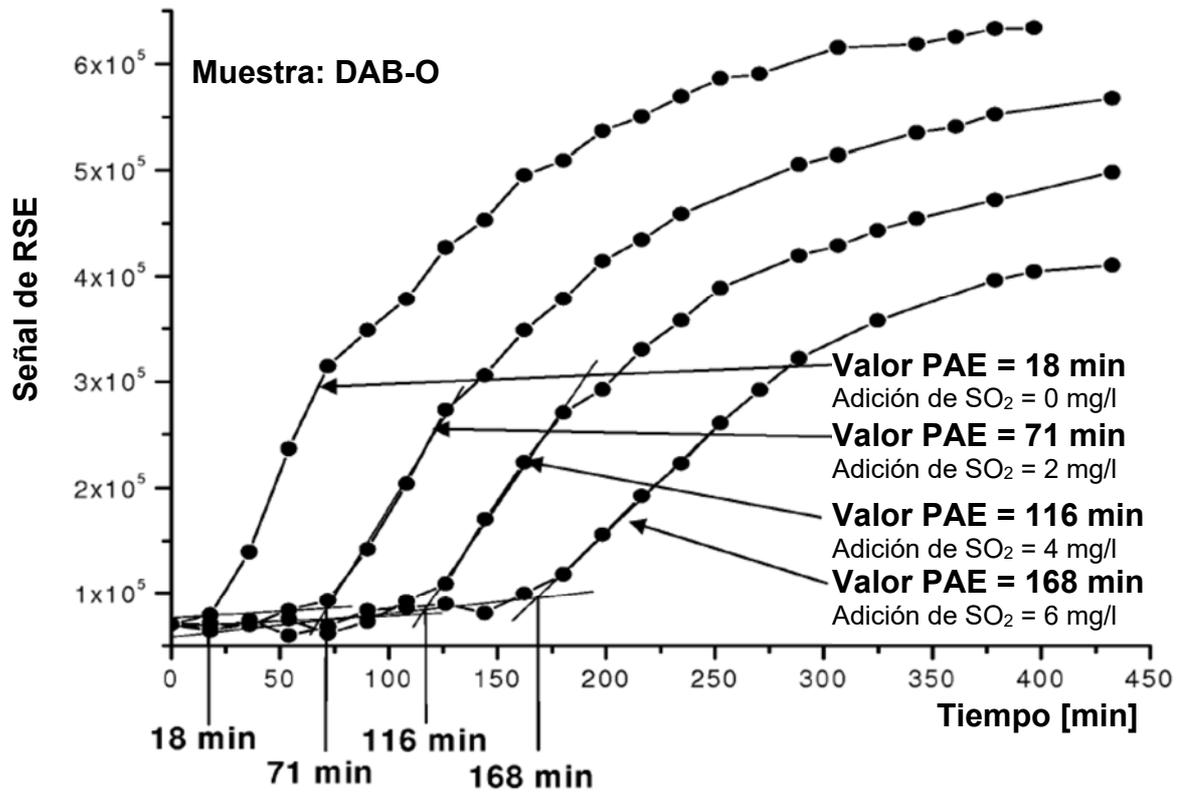


Figura 2

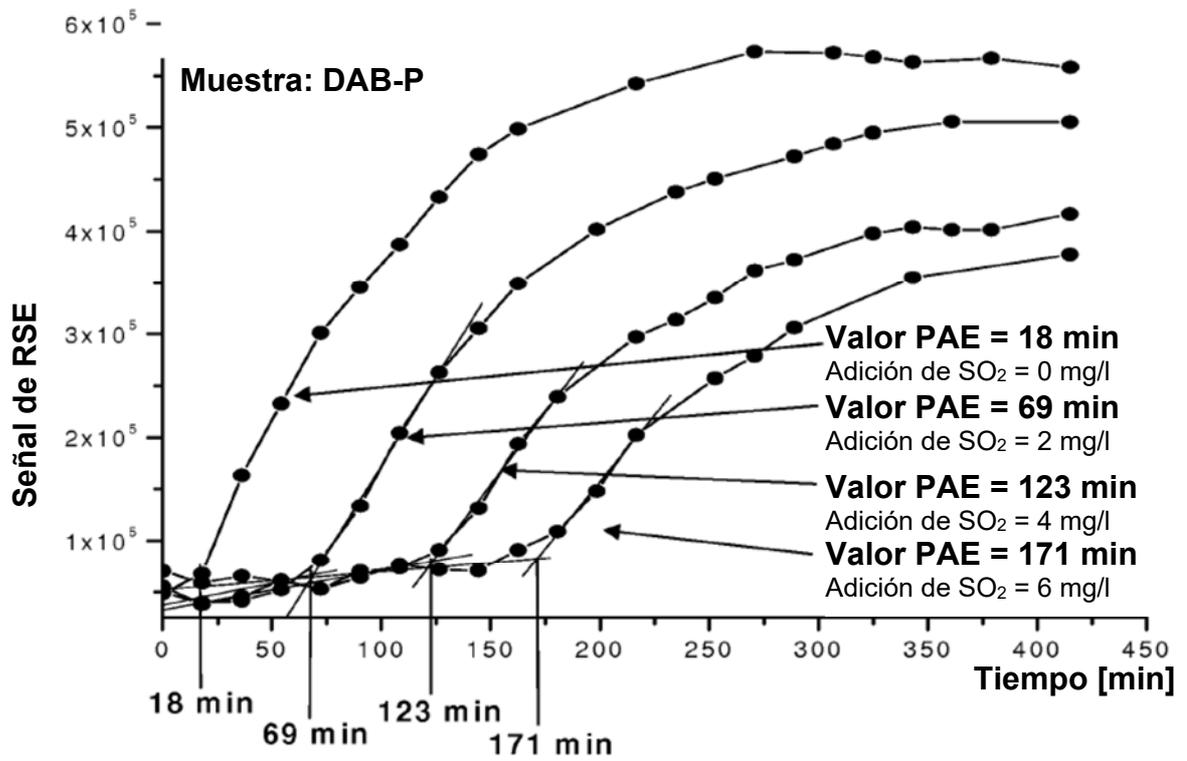


Figura 3

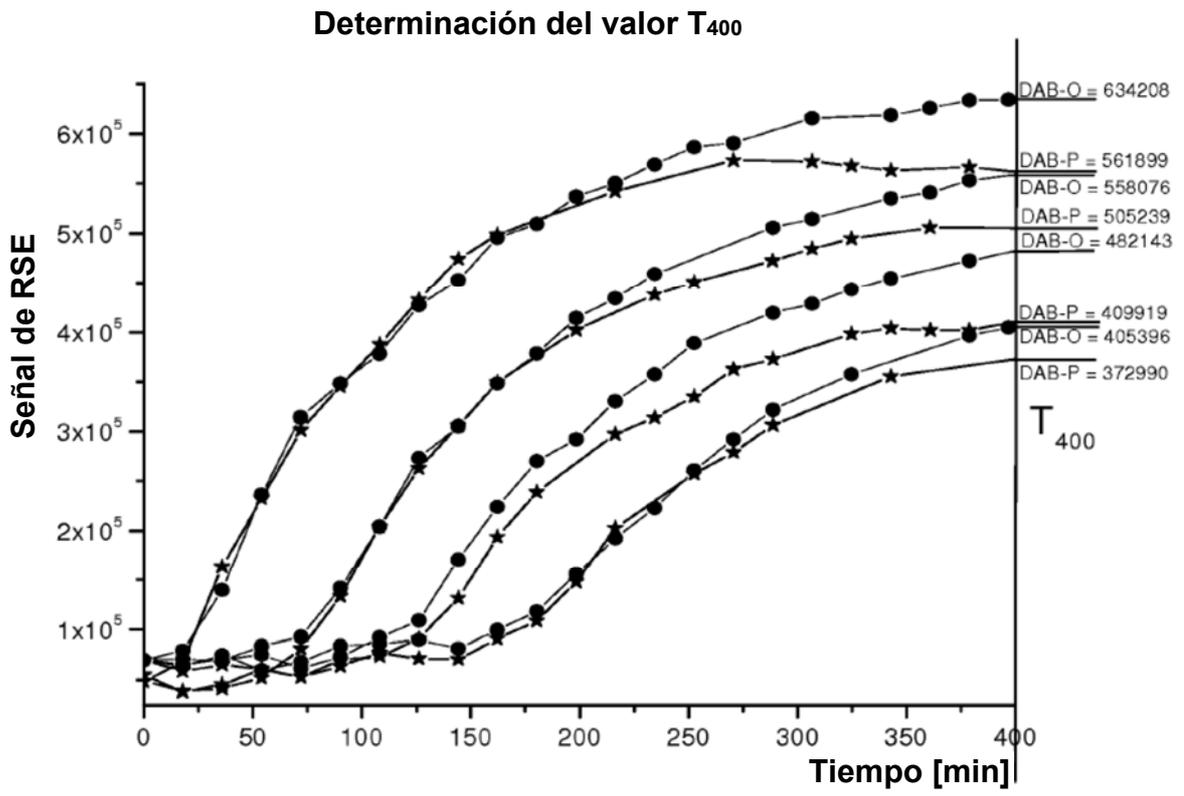


Figura 4