

LOS EMULSIONANTES PRESENTES EN PRODUCTOS INFANTILES

EMULSIFIERS IN CHILDREN'S FOODS

GIRAUDO, M., UGARTE M., SÁNCHEZ TUERO H., MARKOWSKI I.

Universidad Nacional de Lanús, Carrera de Ciencia y Tecnología de los Alimentos.
29 de Septiembre 3901, Remedios de Escalada, Lanús, Provincia de Buenos Aires, Argentina. 054-11-6322-9200 int. 105,
mgiraudd@unla.edu.ar.

Resumen

En esta revisión se estudian los diferentes productos nutricionales para infantes disponibles del mercado, cómo se arma la emulsión correspondiente, los emulsionantes proteicos y no proteicos utilizados y, al mismo tiempo, los agentes de estabilización. También se describen las propiedades funcionales de las proteínas y de los emulsionantes presentes en las preparaciones.

Palabras clave

Productos nutricionales infantiles; emulsionantes; agentes de estabilización

English

Português

EMULSIFIERS IN CHILDREN'S FOODS

SUMMARY

This revision analyzes the different nutritional foods for children available in the market, how the corresponding emulsion is made, and which are the protein and non-protein emulsifiers and stabilizers used. It also describes the functional properties of proteins and emulsifiers present in these products.

Key words

Nutritional products for children; emulsifiers; stabilizers

OS EMULSIONANTES PRESENTES EM PRODUTOS INFANTIS

RESUMO

Nesta revisão foram estudados os diferentes produtos nutricionais infantis disponíveis no mercado, como se faz a emulsão correspondente, os emulsionantes proteicos e não proteicos utilizados e, ao mesmo tempo, os agentes de estabilização.

Também foram descritos as propriedades funcionais das proteínas e dos emulsionantes presentes nas preparações.

Palavras-chave

Produtos nutricionais infantis; emulsionantes; agentes de estabilização.

Introducción

Estos productos son formulados a partir de la leche y son usados en la alimentación de bebés y niños. Se los encuentra en las más variadas formas, las que incluyen productos líquidos listos para consumir, líquidos concentrados y polvos que deben ser preparados antes del consumo. La formación y estabilización de una emulsión o/w (*oil in water*) es un paso importante en la preparación de los mismos y ello se logra homogeneizando la fase oleosa, en general una mezcla de aceites vegetales de soja, girasol, etc. en una fase acuosa que contiene en general hidratos de carbono, proteínas, minerales y vitaminas. Las proteínas juntamente con los emulsionantes de bajo peso molecular formarán una membrana que estabiliza a las gotitas de aceite frente a una posible coalescencia (fenómeno irreversible de desestabilización).

En esta revisión se estudiará información básica de los diferentes productos describiendo el rol de los emulsionantes, la emulsión en si y su estabilización. Las fuentes proteicas así como los emulsionantes se considerarán en función de las normas internacionales.

Tipos de productos nutricionales para infantes

Las primeras fórmulas nutricionales desarrolladas son desde los recién nacidos hasta los 4-6 meses de edad y la mayoría de ellas reformulan la leche vacuna que deberá ser modificada de modo que tenga el perfil de la leche materna.

En la Tabla 1 se muestra la composición de las leches maternas en los diferentes estadios de la nutrición y se la compara con la leche de vaca (los datos se expresan por 100 gramos).

TABLA 1

Composición nutricional de leche de vaca y maternas (Souci-Fachmann-Kraut, 2008)

	Leche materna		Leche materna 2 a 3 días postparto		Leche materna 6 a 10 días postparto		Leche de vaca	
	UNIDAD	PROMEDIO	UNIDAD	PROMEDIO	UNIDAD	PROMEDIO	UNIDAD	PROMEDIO
COMPONENTES PRINCIPALES								
AGUA	%	87,5	%	89,3	%	86,4	%	87,2
NITRÓGENO TOTAL	%	0,18	%	0,4	%	0,26	%	0,52
PROTEÍNA (N X 6,38)	%	1,13	%	2,57	%	1,63	%	3,33
PROTEÍNA (N X 6,25)	%	1,11	%	2,52	%	1,6	%	3,26
GRASA	%	4,03	%	2,9	%	2,9	%	3,78
CARBOHIDRATOS DISPONIBLES	%	7	%	4,87	%	6,6	%	4,7
ÁCIDOS ORGÁNICOS DISPONIBLES	%	0,09	%		%		%	0,21
MINERALES	%	0,21	%	0,36	%	0,27	%	0,74
MINERALES Y ELEMENTOS TRAZA								
SODIO	mg	12			mg	29	mg	48
POTASIO	mg	46			mg	64	mg	157
MAGNESIO	mg	3,1	mg	3,3	mg	3,5	mg	12
CALCIO	mg	29	mg	29	mg	40	mg	120
MANGANESO	ng	700	µg	1,1		-	µg	2,5
HIERRO	µg	58	µg	48	µg	40	µg	46
COBALTO	ng	114	µg	46	µg	55	ng	80
COBRE	µg	35					µg	10
ZINC	µg	132				350	µg	380
NIQUEL	µg	3					µg	1,7
CROMO	µg	4,1					µg	2,5
MOLIBDENO	µg	1,0					µg	4,2
VANADIO	ng	500						
ALUMINIO							µg	46
FÓSFORO	mg	15			mg	18	mg	92
CLORURO	mg	40			mg	50	mg	102
FLORURO	µg	17					µg	17
YODO	µg	5,1			µg	2,4	µg	2,7
SELENIO	µg	3,3	µg	1,4	µg	1,3	µg	1,3
BROMURO	µg	100					µg	224
BORO							µg	27
NITRATO							µg	80
VITAMINAS								
VITAMINA A (RETINOL)	µg	71	µg	169	µg	141	µg	35
RETINOL EQUIVALENTE	µg	69	µg	169	µg	143	µg	35
CAROTENOIDES TOTAL	µg	3,0			µg	26	µg	17
β-CAROTENO	µg	3,0			µg	26	µg	17
VITAMINA D	ng	73					ng	74
ACTIVIDAD VITAMINA E	µg	278	mg	1,1	µg	514	µg	140
TOCOFEROLES TOTAL	µg	353	mg	1,2	µg	589	µg	128
α-TOCOFEROL	µg	262	mg	1,1	µg	489	µg	128
β-TOCOFEROL	µg	20	mg	50	µg	20		
γ-TOCOFEROL	µg	70	mg	110	µg	70		
VITAMINA K	ng	296					ng	360
VITAMINA B1	µg	15	mg	10	µg	20	µg	37
VITAMINA B2					µg	4,0	µg	180
NICOTINAMIDA					µg	180	µg	90
ÁCIDO PANTOTÉNICO					µg	290	µg	350
VITAMINA B6							µg	39
BIOTINA					ng	400	µg	3,5
ÁCIDO FÓLICO					ng	500	µg	6,7
VITAMINA B12					ng	36	ng	420
VITAMINA C					mg	5,5	mg	1,7
AMINOÁCIDOS								
ALANINA	mg	56			mg	84	mg	130
ARGININA	mg	51			mg	72	mg	130
ÁCIDO ASPÁRTICO	mg	120			mg	170	mg	290
CISTINA	mg	24			mg	34	mg	28
ÁCIDO GLUTÁMICO	mg	220			mg	320	mg	790
GLICINA	mg	36			mg	53	mg	76
HISTIDINA	mg	31			mg	44	mg	95
ISOLEUCINA	mg	77			mg	120	mg	220
LEUCINA	mg	130			mg	180	mg	360
LISINA	mg	86			mg	130	mg	280
METIONINA	mg	24			mg	28	mg	90
FENILALANINA	mg	54			mg	74	mg	180
PROLINA	mg	120			mg	180	mg	340
SERINA	mg	59			mg	83	mg	210

TABLA 1

Composición nutricional de leche de vaca y maternas (Souci-Fachmann-Kraut, 2008)

	Leche materna		Leche materna 2 a 3 días postparto		Leche materna 6 a 10 días postparto		Leche de vaca	
	UNIDAD	PROMEDIO	UNIDAD	PROMEDIO	UNIDAD	PROMEDIO	UNIDAD	PROMEDIO
AMINOÁCIDOS								
TREONINA	mg	63			mg	95	mg	160
TRIPTOFANO	mg	22			mg	32	mg	49
TIROSINA	mg	56			mg	53	mg	180
VALINA	mg	81			mg	140	mg	240
ÁCIDOS FRUTALES								
ÁCIDO CÍTRICO	mg	85					mg	210
CARBOHIDRATOS ESPECIALES								
LACTOSA	mg	7000			mg	6600	mg	4700
GLUCOSA							mg	7,6
GALACTOSA							mg	8,4
MIOINOSITOL							mg	2,7
ÁCIDOS GRASOS								
ÁCIDO BUTÍRICO (4:0)					mg	4	mg	148
ÁCIDO CAPROICO (6:0)					mg	5	mg	84
ÁCIDO CAPRÍLICO (8:0)					mg	2	mg	48
ÁCIDO CÁPRICO (10:0)	mg	61			mg	16	mg	103
ÁCIDO LAÚRICO (12:0)	mg	290			mg		mg	130
ÁCIDO MIRÍSTICO (14:0)	mg	457			mg		mg	396
ÁCIDO GRASO C15:0					mg		mg	45
ÁCIDO PALMÍTICO (16:0)	mg	963			mg		mg	1021
ÁCIDO MARGÁRICO (17:0)					mg		mg	24
ÁCIDO ESTEÁRICO (18:0)	mg	214			mg		mg	338
ÁCIDO ARAQUÍDICO (20:0)	mg	46			mg		mg	5,9
ÁCIDO BEHENICO (22:0)					mg		mg	2,5
ÁCIDO LIGNOCÉRICO (24:0)					mg		mg	2,1
ÁCIDO GRASO C14:1					mg		mg	39
ÁCIDO PALMITOLÉICO (16:1)	mg	144			mg		mg	56
ÁCIDO GRASO (C17:1)					mg		mg	11
ÁCIDO OLEICO (18:1)	mg	1282			mg		mg	719
ÁCIDO EICOSÉNICO (20:1)					mg		mg	6,1
ÁCIDO GRASO C22:1					mg		mg	1,1
ÁCIDO LINOLÉICO (18:2)	mg	413			mg		mg	44
ÁCIDO GRASO C20:2 (ω6)					mg			
ÁCIDO GRASO C22:2 (ω6)					mg			
ÁCIDO LINOLÉNICO (18:3)	mg	22			mg		mg	24
ÁCIDO GRASO C20:3 (ω6)					mg			
ÁCIDO ARAQUIDÓNICO (20:4)	mg	4,2			mg		mg	3,2
ÁCIDO GRASO C22:4 (ω6)					mg			
ÁCIDO GRASO C20:5 (ω3)					mg			
ÁCIDO GRASO C22:5 (ω3)					mg			
ÁCIDO GRASO C22:6 (ω3)					mg			
ÁCIDO GRASO C14:1 trans.					mg			
ÁCIDO GRASO C16:1 trans.					mg		mg	5,7
ÁCIDO GRASO C18:1 trans.	mg	83			mg		mg	128
ÁCIDO GRASO C18:2 trans.					mg		mg	23
ÁCIDO GRASO C18:3 trans.					mg			
ESTEROLES								
COLESTEROL	mg	25			mg		mg	10
FOSFOLÍPIDOS								
FOSFOLÍPIDOS TOTALES	mg						mg	35
FOSFATIDILCOLINA	mg						mg	12
FOSFATIDILETANOLAMINA	mg						mg	10
FOSFATIDILSERINA	mg						mg	1,0
FOSFATIDILINOSITOL	μg						μg	200
ESFINGOMIELINA	mg						mg	9,0
COMPUESTOS ESPECIALES BIOACTIVOS								
GLUTATION	μg						μg	330
ÁCIDO ORÓTICO	mg						mg	8,3
OTROS								
ALBÚMINAS Y GLOBULINAS	mg						mg	510
CASEÍNAS	mg	360					mg	2660
PROTEÍNA DE SUERO	mg	500						

Para reflejar la leche materna, la leche de vaca deberá ser modificada en sus contenidos proteicos, perfil de minerales y vitaminas entre otros. Además, la relación proteína del suero:caseína deberá adaptarse para lograr el mismo efecto. Ello se logra enriqueciendo la fórmula con proteínas seleccionadas del suero, es decir convirtiendo la relación anterior de la leche de vaca que es aproximadamente 20:80 a la leche materna que es 60:40. La α -lactoalbúmina es más abundante en la leche materna que en la vacuna.

En el caso de los niños, hay varias opciones. Hay fórmulas basadas en aislados proteicos de soja para los infantes que son intolerantes a la proteína láctea. Cuando el problema es con los hidratos de carbono (no lactosa) existen fórmulas también basadas en soja. Las leches libres de lactosa pueden presentar intolerancia a las proteínas lácteas. Fórmulas basadas en hidrolizados proteicos están disponibles en el mercado para aquellos que presentan alergias o intolerancias a las proteínas bovinas. Dichas formulaciones se clasifican según el grado de hidrólisis de la proteína en "muy hidrolizada" o "parcialmente hidrolizada". Formulas hipoalergénicas conteniendo hidrolizados proteicos de los primeros son generalmente recomendadas para niños atópicos que tiene una predisposición hereditaria a desarrollar ciertas reacciones de hipersensibilidad cuando son expuestos a antígenos específicos. Estas formulas son típicamente más amargas debido a la presencia de los aminoácidos hidrofóbicos. Formulas más palatables han sido preparadas basadas en hidrolizados proteicos conteniendo péptidos de menos 6 KDa para retardar o prevenir las alergias en los niños sensibles. Solamente mezclas de aminoácidos puros son consideradas no alergénicas y por lo tanto se prescriben dietas conteniendo aminoácidos específicos en niños que presentan alergias severas. Para los niños con reflujo gastro-esofágico, se han desarrollado fórmulas que presentan una gran viscosidad en el estómago, las que contienen hidrocoloides permitidos como almidón o goma guar. En el caso de los niños prematuros, se requiere una formulación especial que pueda contener mayores cantidades de proteínas, vitaminas, minerales y calorías que las fór-

mulas estándares, ya que se precisa un rápido crecimiento.

Cuando a los niños se les empieza a dar alimentos sólidos, entre los 4 y 6 meses de edad, se formulan otros productos que en general contienen más proteínas, menos grasas y más hidratos de carbono que la fórmula estándar. Ver Tabla 2

Formulas lácteas especiales se han diseñado para los bebés más pequeños y para los niños de 3 a 7 años. Esas leches, conocidas como leche de crecimiento, son similares en composición. Se han agregado una serie de saborizantes, chocolate y también sabores frutales para mejorar su aroma y sabor. También hay preparaciones para embarazadas y lactantes disponibles con características multivitamínicas, multiminerales, etc. Las legislaciones nacionales e internacionales deberán regular de modo de obtener un producto sano y además fijar límites a los aditivos que usa la industria.

Formación de la emulsión y estabilización

Los procesos usados en la manufactura de estos productos nutricionales están basados en el concepto que indica que los mismos deben ser nutricional y microbiológicamente aptos. Por lo tanto, es muy importante la eliminación microbiana de la emulsión o/w. En general ello se logra deshidratando en el caso de productos en polvo o esterilizando en el caso de productos líquidos listos para consumir.

Los productos en polvo pueden ser producidos por 3 procesos distintos: el primero de ellos involucra la mezcla de ingredientes deshidratados que constituirán una fórmula uniforme. El segundo proceso involucra la hidratación y la mezcla húmeda de los ingredientes y posterior secado del producto resultante (liofilización). El tercer proceso es una combinación de los dos primeros.

Respecto de los productos líquidos, estos se encuentran disponibles en formatos listos para consumir o como líquidos concentrados que requieren dilución con agua. Las técnicas han sido descritas por Zadow, 1982, Kieseker, 1983, Sjollem, 1987, allí se describen la formación de una emulsión o/w estable como también todas las fórmulas usadas.

TABLA 2
Composición típica (por 100mL) de algunos productos nutricionales infantiles.

Fórmula tipo	Energía(Kcal)	Proteína (g)	Grasa (g)	Hidratos de carbono (g)
Primera edad (suero dominante)	66-68	1,4-1,7	3,4-3,9	7,0-7,6
Primera edad (caseína dominante)	65-69	1,5-1,7	3,4-3,8	7,0-7,5
Primera edad (basada en proteína de soja)	65-68	1,8	3,6-3,7	6,7-6,9
Segunda edad	65-70	2,1-2,3	3,0-3,6	6,6-8,0
"Alta densidad de nutrientes"	91	2,0	4,9	9,8
Prematuros	80	1,9-2,4	4,2-4,4	7,9-8,6
Leche de crecimiento	100	3,5-3,7	3,3-3,5	13,6-13,8

Ingredientes emulsionantes usados en la preparación de los productos nutricionales infantiles

Los emulsionantes usados en estos alimentos pueden ser clasificados en dos grupos generales: los de alto peso molecular (proteicos) y los de bajo peso molecular (lecitinas, mono y diglicéridos, es decir, los no proteicos).

Emulsionantes proteicos

En la Tabla 3 se mencionan los diferentes compuestos proteicos. Se hace notar que las proteínas bovinas lácteas ocupan un rol importante en la producción de estos productos.

Se observa que en general las formulaciones son una combinación de leche descremada con las proteínas del suero. Las fuentes proteicas son suero desmineralizado o también concentrados proteicos del suero. Se conoce perfectamente que las proteínas del suero humano son bien distintas de las bovinas: las humanas contienen mayores niveles de α -lactoalbúmina, lactoferrina y otras proteínas menores del suero como la inmunoglobulina A en comparación con la leche de vaca. Adicionalmente, las β -lactoglobulinas son abundantes en bovinos y están ausentes en la leche materna. Esto ha llevado al desarrollo de fracciones proteicas enriquecidas en las proteínas que son abundantes en

la leche materna, particularmente α -lactoalbúmina (Lein, 2003; O'Callaghan y Wallingford, 2002.), las que han sido especialmente diseñadas para fórmulas infantiles. Las formulaciones libres de lactosa están basadas en concentrados proteicos del suero o en aislados en los que lactosa ha sido eliminada por filtración de membrana o hidrólisis enzimática. Las formulaciones que no contienen proteínas lácteas y lactosa están basadas en aislados proteicos de soja que contienen alrededor de 80-90% de proteína. También en hidrolizados proteicos totales o parciales de las caseínas, proteínas del suero y de la soja lo que permitió obtener péptidos de bajo peso molecular. El proceso desarrollado continúa con ultrafiltración para eliminar de esta manera las proteínas no hidrolizadas y los polipéptidos grandes. Hay productos comerciales que contienen aminoácidos libres desprovistos de proteínas o péptidos y los emulsionantes no proteicos son solo emulsionantes en dichas formulaciones.

Emulsionantes no proteicos

Los compuestos permitidos por la Comunidad Europea en las fórmulas infantiles están listados en la Tabla 4.

Los niveles máximos se han considerado tomando en cuenta estudios específicos de ingesta aceptable diaria y de requerimientos tecnológicos.

TABLA 3
Ingredientes proteicos comúnmente usados en productos nutricionales para niños

Nombre	Aplicación típica
Leche en polvo descremada	Fórmulas infantiles, fórmulas para seguimiento
Suero desmineralizado	Fórmula infantil
Concentrado proteicos de suero	Fórmulas infantiles, fórmulas para seguimiento
Concentrado de α -albúmina enriquecida/ β -globulina reducida de la proteína del suero	Fórmula infantil
Aislado de proteína láctea	Fórmula infantil libre de lactosa
Aislado de la proteína de soja	Fórmula infantil para intolerancia a proteínas lácteas
Proteínas parcial y fuertemente hidrolizadas (suero, caseína, soja)	Fórmula infantil para hipoalergénicos
Caseinato de sodio/calcio	Fórmulas infantiles, fórmulas para seguimiento

TABLA 4
Emulsionantes permitidos en productos infantiles nutricionales

Nombre	Nivel máximo	Aplicaciones
Lecitinas	1g/L	Fórmulas infantiles y de seguimiento
Mono y diglicéridos simples	4g/L	Fórmulas infantiles y de seguimiento
	5g/L	Fórmulas infantiles y de seguimiento con objetivos médicos especiales
Ésteres cítricos de mono y diglicéridos de ácidos grasos (CITREM)	9g/L	Fórmulas infantiles y de seguimiento en productos que contienen proteínas hidrolizadas, péptidos de aminoácidos
Ésteres del ácido tartárico, ácidos grasos y glicerol (DATEM)	120ppm	Fórmulas infantiles y de seguimiento en productos que contienen proteínas hidrolizadas, péptidos de aminoácidos
Ésteres del almidón con anhídrido n-octenil succinato sódico (almidón OSA)	20g/L	Fórmulas infantiles y de seguimiento con objetivos médicos especiales

La lecitina es ampliamente usada como un emulsionante en la industria alimenticia. Esta se obtiene como un co-producto del procesado de los aceites, siendo la lecitina de soja es la más utilizada (Stauffer, 1999). También puede ser aislada del huevo (Bueschelberger, 2004). Las lecitinas naturales tienen un HLB (Balance Hidro Lipofílico) cercano a 8.

Los mono y diglicéridos son producidos por interesterificación de los triglicéridos con glicerol a altas temperaturas (250°C) y son una mezcla de 45-55% de monoglicéridos, 35- 38% de diglicéridos, 8-12% de triglicéridos y 1-7% de glicerol libre (Moonen y Bas, 2004). Sus valores de HLB son más bajos que la lecitina.

El CITREM se obtiene por esterificación del ácido cítrico con los ácidos grasos y glicerol. Es un emulsionante iónico usado para las emulsiones o/w (Gaupp y Adams, 2004).

El DATEM se obtiene por esterificación de los ácidos mono y diacetil tartárico con ácidos grasos y glicerol. Los ésteres de la sacarosa con los ácidos grasos son compuestos no iónicos y sus propiedades emulsionantes dependen del tipo de ácido graso que reacciona con sacarosa. Son productos sin olor ni sabor y además inhiben el crecimiento microbiano.

El almidón OSA se obtienen tratando almidón con el anhídrido n-octenil succinato sódico. Este compuesto es aniónico y muy soluble en agua.

Agentes de estabilización usados en los productos nutricionales infantiles

Al igual que los emulsionantes, los hidrocoloides están regulados como aditivos alimenticios. Están tabulados en la tabla 5.

Además de la lista, el almidón puede ser usado hasta 0,2g/L y 30% del total de hidratos de carbono en la fórmula infantil.

Funcionalidad de los emulsionantes en los productos infantiles nutricionales

Aspectos de estabilidad

Los productos nutricionales infantiles deben cumplir con un altísimo criterio de calidad en lo relativo a composición, microbiología, aspecto sensorial (color, sabor, aroma) y apariencia. Las emulsiones obtenidas son sistemas inestables pero, a pesar de ello, deberán obtenerse de modo que sean estables durante el periodo de vida que a veces es muy largo en el caso de los productos nutricionales para infantes: 1 a 2 años para emulsiones esterilizadas líquidas y hasta 3 años para los sólidos en polvo.

Algunos de los problemas que se presentan en la emulsión son: separación de aceite (formación de una capa aceitosa en la superficie del producto por la grasa no emulsionada), cremado (se forman diferentes capas que parecieran diferentes), separación de fases, sedimentación, etc.

Funcionalidad de los emulsionantes

Su función central es la de facilitar la formación de una emulsión estable y mejorar por lo tanto su estabilidad (Giraud et al, 2009). La estabilidad de las gotitas grasas depende de la naturaleza y de cuan grande sea la interacción con las gotitas grasas vecinas, la que a su vez es determinada por la conformación, estructura, carga eléctrica y las propiedades mecánicas y reológicas de la membrana interfacial (Das y Kinsella, 1990).

TABLA 5
Hidrocoloides permitidos en productos nutricionales infantiles.

Nombre	Nivel máximo	Aplicaciones
Goma guar	1g/L 10g/L	Fórmulas infantiles conteniendo hidrolizado proteico Para recién nacidos en fórmulas líquidas que contienen hidrolizados proteicos, péptidos o aminoácidos
Pectinas	5g/L 10g/L	En fórmulas de seguimiento acidificadas En fórmulas cuando hay desórdenes gastrointestinales
Carragenina	0,3g/L	Fórmulas de seguimiento
Goma algarrobo	1g/L 10g/L	Fórmulas de seguimiento En fórmulas para reflujo gastroesofágico
Alginato de sodio	1g/L	Para infantes de 4 meses cuando haya desórdenes metabólicos
Goma xántica	1,2g/L	En fórmulas basadas en aminoácidos o péptidos para usar en pacientes con mala absorción proteica o errores del metabolismo

Las propiedades de la membrana interfacial dependerán de las proporciones de cada molécula emulsionante activa que predomine. Inicialmente, los componentes más activos predominan en la interfase y los compuestos de bajo peso molecular generalmente desplazan a las proteínas con el tiempo (Euston, 1997).

Las proteínas lácteas son excelentes emulsionantes porque tienen partes polares y no polares en su molécula (moléculas anfífilas (Dickinson (2001, 2004).

En la Tabla 6 se listan los emulsionantes más usados en los productos infantiles.

Los productos que contienen proteínas hidrolizadas, péptidos o aminoácidos libres requieren la presencia de emulsionantes no proteicos para lograr emulsiones estables. Se usan los de bajo peso molecular con cabeza hidrofílica y cola lipofílica (McClements, 2005, Hasenhuettl, 1997, Faergeman y Krog, 2003): CITREM, DATEM. Y también los zwitteriónicos como lecitina.

La composición, estructura y reología de las capas adsorbidas formadas por la mezcla de emulsionantes proteicos y no proteicos es usualmente muy diferente a la de la proteína sola. La adsorción competitiva de los

TABLA 6

Emulsionantes proteicos y no proteicos y estabilizantes usados en los productos comerciales disponibles del mercado

Emulsionantes usados						
Fórmula tipo	Nombre comercial	Productor	Proteico	No proteico	Estabilizante	Formato
Primeros días y fórmulas siguientes basadas en proteínas intactas						
Suero dominante	S26	Wyeth Nutrition	Leche descremada, suero reducido en minerales	Lecitina de soja, mono y diglicéridos	-	Formato polvo, listo para usar
Suero dominante	Similac PM 60/40	Ross-Abbot	Proteína de suero, caseinato de sodio			polvo
Suero dominante	Aptamil Extra	Milupa	Suero en polvo, leche descremada	Lecitina de soja		Polvo
Caseína dominante	Similac advance	Ross-Abbot	Leche descremada	Lecitina de soja y mono y diglicéridos		Polvo, listo para uso, concentrado
Fórmulas conteniendo proteínas hidrolizadas, péptidos o aminoácidos						
Primeros días	S26 HA	Wyeth Nutrition	Suero parcialmente hidrolizado	CITREM		Polvo, listo para usar
Primeros días (libre de lactosa, base proteína de soja)	Goodstart 2 Supreme Soy	Nestlé	Aislado de proteína de soja hidrolizado enzimáticamente	Lecitina de soja		Polvo
Fórmula siguiente	Goodstart 2	Nestlé	Suero lácteo hidrolizado reducido en minerales		Carrageninas (sólo líquidos)	Polvo, listo para usar, concentrado
Formula infantil (basada en aminoácidos libres)	Neocate	SHS	Suero lácteo hidrolizado reducido en minerales	CITREM		
Alimento medicinal para niños de 1-10 años	Neocate Junior	SHS	Basado en aminoácidos	DATEM	Alginato de propilenglicol	Polvo
Alimento medicinal para niños de 1-10 años	Neocate One +	SHS	Basado en aminoácidos	Mono y diglicéridos, DATEM	Alginato de propilenglicol	Polvo
Alimento medicinal para niños de 1-10 años	Pediatric EO28	SHS	Basado en aminoácidos	Monoy diglicéridos, DATEM	Carboximetilcelulosa sódica	Listo para usar
Alimento medicinal basado en aminoácidos libres e hidrolizados no lácteos para niños de 1-10 años	Pepdite One+	SHS	Proteínas de cerdo hidrolizadas y de soja (y aminoácidos libres)	DATEM		polvo
Primeros días, suero dominante	Enfamil Gentease LIPIL	Mead Johnson	Leche en polvo parcialmente hidrolizada y proteínas del suero	Monoy diglicéridos, DATEM	Alginato de propilenglicol	Polvo
Ídem	Enfamil Pregestimil LIPIL	Mead Johnson	Hidrolizado de caseínas (suplementado con aminoácidos)	DATEM (en polvo solamente)	Goma xántica en polvo, almidón y carrageninas en líquidos	Polvo listo para consumir
Primeros días	Similac Alimentum Advance	Ross-Abbot	Hidrolizado de caseínas (suplementado con aminoácidos libres)	DATEM (olivo solamente)	Goma xántica en polvo, Almidón y carrageninas en líquidos	Polvo listo para usar
			Caseínas muy hidrolizadas (suplementadas con aminoácidos)			
	Nutramigen LIPIL			Monoglicéridos acetilados	Almidón en polvo; Almidón y carrageninas en líquidos	Polvo listo para usar, concentrado
Ídem		Mead Johnson				

emulsionantes proteicos y no proteicos reduce la superficie de la proteína en la interfase o/w (de Feijer et al., 1987, Courthaudon et al., 1991; Dickinson et al., 1993, Euston et al., 1995). En general, los emulsionantes desplazan a las proteínas lácteas de la superficie del glóbulo de grasa (Brown, 1982, 1983; Fontecha y Swaisgood, 1994, 1995; Sarker et al., 1995; Antipova et al., 2001; Deep y Ahluwalia, 2001; Istarova et al., 2005; Giraudo et al., 2008).

Algunos emulsionantes no proteicos interactúan y forman complejos con las proteínas en la interfase sin necesidad de desplazar a la proteína.

Propiedades funcionales de las proteínas como emulsionantes

Propiedades emulsionantes de las proteínas lácteas no hidrolizadas

Las características emulsionantes de muchas caseínas individuales, en particular las β -caseínas, han sido muy estudiadas (Atkinson et al., 1995; Brooksbank et al., 1993; Courthaudon et al., 1991; Dalgleish, 1993; Dickinson et al., 1993^{a, b}; Dickinson et al., 1988; Leermarkers et al., 1996; Leaver y Dalgleish, 1992). También se han estudiado las propiedades emulsionantes de las proteínas del suero, incluyendo β -lactoglobulina, α -lactoglobulina y seroalbúmina bovina (Atkinson et al. 1995; Dickinson y Gelin, 1992; Eaglesham et al., 1992; Dickinson y Matsumura, 1991, 1994; Dickinson e Iveson, 1993; Dickinson et al., 1993). Se listan a continuación las propiedades funcionales más importantes:

- Las caseínas individualmente son proteínas relativamente no estructuradas y tienen naturaleza anfifílica. Por lo tanto presentan altas propiedades superficiales de modo que pueden difundir a la interfase de la emulsión o/w.
- Las proteínas del suero son también anfifílicas pero, a diferencia de las anteriores, son globulares y en general difunden más lentamente que las caseínas.
- Las proteínas del suero forman una membrana interfacial más viscosa que las caseínas (Boyd et al., 1973)
- Las caseínas se adsorben preferentemente en la interfase o/w sobre las proteínas del suero durante la homogeneización en las emulsiones preparadas con leche descremada (Oortwijn y Walstra, 1979, 1982; Britten y Giroux, 1991; Sharma y Dalgleish, 1993; Sharma y Singh, 1998; Brun y Dalgleish, 1999; Dalgleish et al., 2002)

La estructura y flexibilidad de las proteínas tiene una influencia importante en la habilidad emulsionante de las proteínas lácteas. Las caseínas tienen estructura

micelar (partículas coloidales) y ellas están compuestas por submicelas individuales unidas por puentes de calcio y fosfato. Las caseínas no micelares (en caseinato de sodio) y las proteínas globulares se encuentran en los concentrados proteicos del suero y pueden ser consideradas proteínas flexibles de modo que se ubican fácilmente en el *film* interfacial creado en la emulsión. En el caso de las primeras los puentes de calcio limitan la apertura de la micela y por lo tanto están más disponibles para adsorberse sobre los glóbulos grasos antes que como emulsionante. De todos modos, las micelas de caseína se acumulan en la interfase o/w disociándose en submicelas. Se ha observado que la caseína micelar y el caseinato de calcio no son activos superficialmente como lo es el caseinato de sodio, pero las caseínas micelares forman emulsiones más estables que el caseinato de sodio.

El procesamiento térmico usado en la manufactura de los productos conteniendo proteínas lácteas puede influenciar negativamente sus propiedades emulsionantes particularmente si la proteína se desnaturaliza (más de 70 - 75°C).

También se han desarrollado nuevas fracciones de proteínas lácteas tales como la α -lactoalbúmina enriquecida con fracciones proteicas del suero para usar en los alimentos infantiles (Yamahuchi et al. 1980; Srinivasan et al. 1996; Sharma y Sing 1998).

Hay productos nutricionales infantiles que contienen aislados proteicos de soja (Aoki et al. 1980). Estas proteínas son también anfifílicas y por lo tanto actúan como emulsionantes (Mitidieri y Wagner, 2002; Palazolo et al. 2003).

Propiedades funcionales de los emulsionantes no proteicos

Lecitina

Su HLB es aproximadamente 8 y, por lo tanto, no es muy indicado para estabilizar las emulsiones o/w pero su efectividad se aumenta cuando es usado en combinación con otros emulsionantes como son las proteínas (caso de los alimentos nutricionales infantiles).

La lecitina se agrega al principio de la producción para mejorar la estabilidad de la emulsión. Su función es reducir la tensión interfacial y el tamaño de las gotas grasas (Dickinson y Iveson, 1993; Sunder et al. 2001).

Mono y digliceridos

Ambos son no iónicos y solubles en aceite y son ampliamente usados en la industria para estabilizar las emulsiones w/o. En los productos nutricionales infantiles no se los usa aisladamente sino combinados con proteínas y/o lecitina para reducir la tensión inter-

facial. Se forman pequeñas gotitas durante la homogenización, lo que mejora la estabilidad del producto. Es bien conocido que estos compuestos desplazan parcialmente las caseínas de la superficie del glóbulo graso en la emulsión o/w (Barfort *et al.* 1991; Krog y Larsson, 1992; Gelin *et al.* 1994; Pelan *et al.* 1997; Davies *et al.* 200-2001, Giraudo *et al.*, 2008).

Estos compuestos son muy efectivos para desplazar proteínas de la interfase a temperaturas debajo de 15°C. Cuando el alimento se enfría, promueven la cristalización de la grasa. La presencia de cristales grasos destabilizará la emulsión cuando la misma sea sometida a un esfuerzo de corte. Los cristales grasos producirán a continuación una coalescencia parcial de las gotitas grasas (fenómeno irreversible de desestabilización de la emulsión).

Esteres orgánicos de mono y diglicéridos (CITREM y DATEM)

Ambos son usados en la producción de alimentos infantiles que contienen proteínas hidrolizadas, pépti-

dos y aminoácidos, siendo adecuados en las emulsiones o/w por su alto valor HLB.

Su mayor uso industrial se da en la industria panadera.

Esteres de la sacarosa con los ácidos grasos

Este grupo de emulsionantes no es muy usado en la preparación de estos alimentos.

Función de los estabilizantes

Los hidrocoloides, gomas y almidones son usados como espesantes. Sus efectos estabilizantes en las emulsiones deriva de un incremento en la viscosidad en la fase acuosa: las gotitas grasas se mueven más lentamente y por lo tanto hay menor posibilidad de cremado y floculación (fenómenos reversibles) y coalescencia (fenómeno irreversible).

Referencias bibliográficas

- Antipova, A.S., Semenova, M.G., Belyakova, L.E. & Il'in, M.M. (2001). On relationships between molecular structure, interaction and surface behaviour in mixture: small-molecule surfactante + proteína. *Colloids Surf. B Biointerfaces*, 21, 217-230.
- Aoki, H., Taneyama, O. & Inami M. (1980). Emulsifying properties of soy proteins: Characteristics of 7S and 11S proteins. *J. Food Sci.*, 45, 534-538.
- Atkinson, P.J., Dickinson, E. Horne, D.S. & Richardson R.M. (1995). Neutron reflectivity of adsorber β -casein and β -lactoglobulin at the air/water interface. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91, 2847-2854.
- Barfod, N.M., Krog, N. Larsen, G. & Buchheim, W. (1991). Effects of emulsifiers on protein/fat interaction in ice-cream mix during ageing. L. Quantitative analyses. *Fat Sci. Technol.*, 93, 24-29.
- Britten, M. & Giroux, H.J. (1991). Emulsifying properties of whey protein and casein composite blends. *J. Dairy Sci.*, 74, 3318-3325.
- Brooksbank, D.V., Davidson, C.M., Horne, D.S. & Leaver, J. (1993). Influence of electrostatic interactions on β -casein layers adsorbed on polystyrene lattices. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 3419-3425.
- Brun, J.M. & Dalgleish, D.G. (1999). Some effects of heat on the competitive adsorption of caseins and whey proteins in oil-in-water emulsions. *Int. Dairy J.*, 9, 323-327.
- Bueschelberger, H.-G. (2004). Lecithins. En *Emulsifiers in Food Technology* (ed. Robert J. Whitehurst), Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK, pp. 1-39.
- Courthaudon, J.-L., Dickinson, E. & Christie, W.W. (1991). Competitive adsorption of lecithin and β -casein in oil-in-water emulsions. *J. Agric. Food Chem.*, 39, 1365-1368.
- Dalgleish, D.G. (1993). The sizes and conformations of the proteins in adsorbed layers of individual caseins on lattices and in oil-in-water emulsions. *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, 1, 1-8.
- Dalgleish, D.G., Goff, H.D., Brun, J.M. & Luan, B. (2002). Exchange reactions between whey proteins and caseins in heated soya oil-in-water emulsion systems-overall aspects of the reaction. *Food Hydrocolloids*, 16, 303-311.
- Das, K.P. & Kinsella, J.E. (1990). Stability of food emulsions: Physicochemical role of protein and nonprotein emulsifiers. *Adv. Food Nutr. Res.*, 34, 81-129.
- Davies, E., Dickinson, E. & Bee, R.D. (2000). Shear stability of sodium caseinate emulsions containing monoglyceride and triglyceride crystals. *Food Hydrocolloids*, 14, 145-153.
- Davies, E., Dickinson, E. & Bee, R.D. (2001). Orthokinetic destabilization of emulsions by saturated and unsaturated monoglycerides. *Int. Dairy J.*, 11, 827-836.
- Deep, S. & Ahluwalia, J.C. (2001). Interaction of bovine serum albumin with anionic surfactants. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 4583-4591.

- de Feijter, J.A., Benjamins, J. & Tamboer, M. (1987). Adsorption displacement of proteins by surfactants in oil-in-water emulsions. *Colloids Surf.*, 27, 243-266.
- Dickinson, E. (1993). Proteins in solution and at interfaces. En *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins* (eds. E.D. Goddard & K.P. Ananthapadmanabhan), CRC Press, Boca Raton, FL., p 295.
- Dickinson, E. (2001). Milk protein interfacial layers and the relationship to emulsion stability and rheology. *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, 20, 197-210.
- Dickinson, E. (2004). Properties of emulsions stabilized with milk proteins: Overview of some recent developments. *J. Dairy Sci.*, 80, 2607-2619.
- Dickinson, E., Horne, D.S. & Richardson, R.M. (1993a). Neutron reflectivity study of the competitive adsorption of β -casein and water-soluble surfactant at the planar air-water interface. *Food Hydrocolloids*, 7, 497-505.
- Dickinson, E. & Iverson, G. (1993). Adsorbed films of β -lactoglobulin and lecithin at the hydro-carbon-water and triglyceride-water interfaces. *Food Hydrocolloids*, 6, 533-541.
- Dickinson, E. & Matsumura, Y. (1991). Time-dependent polymerization of β -lactoglobulin through disulphide bonds at the oil-water interface in emulsions. *Int. J. Biol. Macromol.*, 13, 26-30.
- Dickinson, E. & Matsumura, Y. (1994). Proteins at liquid interfaces: Role of the molten globule state. *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, 3, 1-17.
- Dickinson, E., Rolfe, S.E. & Dalgleish, D.G. (1988). Competitive adsorption of α s1-casein and β -casein in oil-in-water emulsions. *Food Hydrocolloids*, 2, 397-405.
- Dickinson, E. & Tanai, S. (1992). Protein displacement from the emulsion droplet surface by oil-soluble and water-soluble surfactants. *J. Agric. Food Chem.*, 40, 179-183.
- Eaglesham, A., Herrington, T.M. & Penfold, J. (1992). A neutron reflectivity study of a spread monolayer of bovine serum albumin. *Colloids Surf.*, 65, 9.
- Euston, S.E., Singh, H., Munro, P.A. & Dalgeish, D.G. (1995). Competitive adsorption between sodium caseinate and oil-soluble and water-soluble surfactants in oil-in-water emulsions. *J. Food Sci.*, 60, 1124-1131.
- Faergemand, M. & Krog, N. (2003). Using emulsifiers to improve food texture. En *Texture in Foods, Volume 1: Semi-Solid Foods* (ed. B.M. McKenna), CRC Press, Boca Raton, FL. Chapter 10.
- Fontecha, J. & Swaisgood, H. (1995). Interaction of sucrose esters with skim milk proteins as characterized by size-exclusion chromatography. *J. Dairy Sci.*, 78, 2660-2665.
- Fontecha, J. & Swaisgood, H. (1994). Interaction of sucrose esters with skim milk proteins as characterized by affinity chromatography. *J. Dairy Sci.*, 77, 3545-3551.
- Gaupp, R. & Adams, W. (2004). Acid esters of mono-and diglycerides. In, *Emulsifiers in Food Technology* (ed. Robert J. Whitehurst), Blackwell Publishing Ltd., pp. 59-85.
- Gelin, J.-L., Poyen, L. Courthaudon, J.-L. Le Meste, M. & Lorient, D. (1994). Structural changes in oil-in-water emulsions during the manufacture of ice cream. *Food Hydrocolloids*, 8, 299-308.
- Giraud M., Menéndez J., Pardo L., Scollo D., Ugarte M. (2010). Las emulsiones y los alimentos. Una mirada tecnológica con aplicación práctica. Volumen I: Integrantes de emulsiones. Colección EDUNLa, ISBN 978-987-1326-43-3.
- Giraud M., Scollo D., Ugarte M., Landriel M., García D. (2010). Las emulsiones y los alimentos. Volumen II: Las Emulsiones en la práctica, Colección EDUNLa, ISBN 978-987-1326-64-8.
- Giraud M., Menéndez A., Montesano J., Menéndez J. (2008). Emulsiones y tensiones superficial e interfacial, *Aceites y Grasas* 74, 90-95 (2008).
- Hasenhuettl, G.L. (1997). Overview of food emulsifiers. In, *Food Emulsifiers and Their Applications* (eds. G.L. Hasenhuettl & R.W. Hartel), Chapman & Hall, New York, NY
- Istarova, T.A., Semenova, M.G., Sorokoumova, G.M., Selishcheva, A.A., Belyakova, L.E., Polikarpov, Y.N. & Anokhina, M.S. (2005). Effect of pH on the interactions of sodium caseinate with soy phospholipids in relation to the foaming ability of their mixtures. *Food Hydrocolloids*, 19, 429-440.
- Kieseker, F.G. (1983). Recombined dairy products. *CSIRO Food Res. Q.*, 43, 25-37.
- Krog, N. & Larsson, K. (1992). Crystallization at interfaces in food emulsions-A general phenomenon. *Fat Sci. Technol.*, 94, 55-57.
- Leaver, J. & Dalgleish, D.G. (1992). Variations in the binding of β -casein to oil-water interfaces detected by trypsin-catalysed hydrolysis. *J. Colloid Interface Sci.*, 149, 49-55.
- Leermakers, F.A.M., Atkinson, P.J., Dickinson, E. & Horne, D.S. (1996). Self-consistent-field modeling of adsorbed β -casein: effects of pH and ionic strength on surface coverage and density profile. *J. Colloid Interface Sci.*, 178, 681-693.
- McClements, D.J. (2005). *Food Emulsions: Principles, Practice and Techniques-2nd edition.* (ed. D.J. McClements), CRC Press, Boca Raton, FL, Chapter 4.
- Mitidieri, F.E. & Wagner, J.R. (2002). Coalescence of o/w emulsions stabilized by whey and isolate soybean proteins. Influence of thermal denaturation, salt addition and competitive interfacial adsorption. *Food Res. Int.*, 35, 547-557.
- Moonen, H. & Bas, H. (2004). Mono-and Diglycerides. In,

Emulsifiers in Food Technology (ed. R.J. Whitehurst). Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK, pp. 40-58.

Oortwijn, H., & Walstra, P. (1979). Membranes of recombined fat globules. 2. Composition. *Neth. Milk Dairy J.*, 33, 134-154.

Oortwijn, H. & Walstra, P. (1982). Membranes of recombined fat globules. 4. Effects on properties of recombined milks. *Neth. Milk Dairy J.*, 36, 279-290.

Palazolo, G.G., Mitidieri, F.E. & Wagner, J.R. (2003). Relationship between interfacial behavior of native and denatured soybean isolates and microstructure and coalescence of oil-in-water emulsions-Effect of salt and protein concentration. *Food Sci. Tech. Int.*, 9, 409-11.

Pelan, B.M.C., Watts, K.M., Campbell, I.J. & Lips, A. (1997). On the stability of aerated milk protein emulsions in the presence of small-molecule surfactants. En *Food Colloids: Proteins, Lipids and Polysaccharides* (eds. E. Dickinson & B. Bergenstahl), Royal Soc. Chem., Cambridge, United Kingdom, p 55.

Sarker, D.K., Wilde, P.J. & Clark, D.C. 1995. Control of surfactant-induced destabilization of foams through polyphenol-mediated protein-protein interactions. *J. Agric. Food Chem.*, 43, 295-300.

Sharma, R. & Dalgleish, D.G. (1993). Interactions between milk serum proteins and synthetic fat globule membrane during heating of homogenized whole milk. *J. Agric. Food Chem.*, 41, 1407-1412.

Sharma, R. & Singh, H. (1998). Adsorption behaviour of commercial milk protein and milk powder products in low-fat emulsions. *Milchwissenschaft*, 53, 373-377.

Sjollem, A. (1987). Recombination of milk and dairy ingredients into milk, cream, condensed milk and evaporated milk. En *Milk-The Vital Force*, Reidel Publishing, Boston, MA, pp. 251-257.

Souci-Fachmann-Kraut (2008), *Food Composition and Nutrition Tables*, Taylor and Francis, Boca Ratón.

Srinivasan, M., Singh, H. & Munro, P.A. (1996). Sodium caseinate-stabilized emulsions: Factors affecting coverage and composition of surface proteins. *J. Agric. Food Chem.*, 44, 3807-3811.

Stauffer C.E. (1999). *Emulsifiers*, Eagan press Handbook, St. Paul, MA. Pp. 551-553.

Sunder, A., Scherze, I. & Muschiolik, G. (2001). Physicochemical characteristics of oil-in-water emulsions based on whey protein-phospholipids mixtures. *Colloids Surf. B Biointerfaces*, 21, 75-85.

Yamauchi, K., Shimizu, M. & Kamiya, T. (1980). Emulsifying properties of whey protein. *J. Food Sci.*, 45, 1237-1242.

Zadow, J.G. (1982). Recombined milks and creams. *Int. Dairy Fed. Bull.*, 142, 33-46.