

EVALUACIÓN DE COMBINACIONES HIDROCOLOIDE-PROTEÍNA SOBRE LA TEXTURA DE SISTEMAS MODELO TIPO GELES

Lucas Marchetti, Silvina Andrés, Alicia Califano

1. RESUMEN

Para el desarrollo de productos de contenido lipídico reducido pueden ser efectivos los procesos de sustitución de grasa basados en el agregado de gomas en combinación con proteínas. Sin embargo, debido a la variabilidad de las matrices alimentarias, es necesario identificar combinaciones proteínas-hidrocoloides y estudiar su capacidad para constituir sistemas que puedan ser usados como sustitutos de la fase grasa. Se estudió la capacidad de formar geles de diversos pares hidrocoloide+proteína no cárnica (Hid+PNC) y la textura de los mismos. Se prepararon geles con diferentes combinaciones de Hid+PNC: concentrado de proteínas lácteas + carragenanos (L+Carr); concentrado de proteínas de suero lácteo+carragenanos (WPC+Carr); clara de huevo en polvo+carragenanos (CH+Carr); clara de huevo en polvo+mezcla xántica-garrofín (CH+XL); clara de huevo en polvo+metilcelulosa (CH+MC). En todos los casos la concentración de Hid+PNC se mantuvo constante e igual a 4 g/100 g de solución, variando las concentraciones de hidrocoloides y proteínas entre 0 y 4 g/100g. Se formaron los geles por tratamiento térmico (80 °C) y luego se refrigeraron a 4 °C. Para evaluar la textura de los geles obtenidos se realizó un ensayo de punción registrándose la fuerza de ruptura del gel (FG) y la distancia a la ruptura (DR). Se encontró una importante dependencia lineal de la FG con la concentración de hidrocoloides para las combinaciones WPC+Carr, CH+Carr, CH+XL. En el caso de la combinación L+Carr se distinguieron dos zonas, la primera zona, de 0 a 2 g/100g de Carr, donde se incrementó la FG del gel con la concentración de Carr, y la segunda, encima de 2 g/100 g donde es menor la influencia de Carr en la FG.

CONTACTO: Silvina Andrés scandres@biol.unlp.edu.ar
CIDCA, CONICET, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP,
47 y 116, La Plata (1900), Argentina.

Por otro lado CH+MC arrojó valores de FG significativamente inferiores al resto de las formulaciones en todo el espectro de combinaciones estudiado. Además, presentó una zona intermedia con mayores valores de FG. En todos los rangos de concentraciones estudiados del par L+Carr, los geles formados presentaron valores uniformes de DR, de entre 4 y 5 mm. Para los geles de WPC+Carr este parámetro presentó valores uniformes en todo el rango evaluado, siendo similar a L+Carr, observándose una ligera tendencia a disminuir con valores de Carr superiores a 2g/100g. En el caso de mezclas de Hid y CH se observó una dependencia directamente proporcional de la DR con el contenido del Hid, a altos contenidos de CH. Finalmente, para bajos niveles de CH, la DR de estos tres sistemas resultó independiente de la concentración. Los sistemas conteniendo L+Carr formaron geles que presentaron la mayor FR, así como una elevada y uniforme DR.

2. INTRODUCCIÓN

Cuando se producen interacciones entre macromoléculas actúan fuerzas repulsivas y atractivas entre ellas. De estas subyacen dos fenómenos opuestos: la incompatibilidad o la formación de complejos (Tolstoguzov, 1990, 2003; Ledward, 1994; Turgeon y col., 2003). En la formación de complejos de proteínas con carga opuesta y polisacáridos aniónicos se pueden originar complejos tanto solubles como insolubles. La neutralización mutua de las cadenas que llevan cargas opuestas disminuye la carga neta y la hidrofobicidad en las zonas de unión obteniéndose una conformación compacta del complejo, con las zonas de unión ocultas dentro de su interior hidrofóbico (Tolstoguzov, 2003). La neutralización de las cargas de un polisacárido aniónico también puede reducir la rigidez de sus cadenas principales debido a una disminución en las interacciones repulsivas de los grupos de igual carga (Figura 1).

La estequiometría de un complejo insoluble tiende a satisfacer la condición de completa neutralización mutua de los reactivos macromoleculares. Debido a las limitaciones topológicas, las proteínas globulares y las cadenas de polisacáridos aniónicos rígidos no pueden lograr el contacto entre todos sus grupos cargados. Por el contrario, las proteínas con estructura desplegada (tal como gelatina, caseína y proteínas de almacenamiento de semillas desnaturalizadas) tienden a formar un número máximo de contactos con un polisacárido de carga opuesta (Turgeon, 2003).

Como objetivo de este trabajo se propuso estudiar, en sistemas modelo de geles mixtos, el efecto de distintas combinaciones hidrocoloide-proteína no cárnica sobre la capacidad de formación de gel y la textura de los sistemas que gelificaron, de manera de seleccionar entre los aditivos evaluados previamente de forma individual (Marchetti, 2013) una combinación potencialmente adecuada para ser incorporada en formulaciones de salchichas magras elaboradas con aceite como sustituto de grasa vacuna o porcina.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Para la elaboración de los geles mixtos se emplearon: agua destilada, clara de huevo en polvo (78 % proteínas, CH, Tecno S.A., Crespo, Entre Ríos, Argentina); concentrado de proteínas lácteas (80 % proteínas, L, Milkaut S.A., Franck, Santa Fé, Argentina); concentrados de proteínas de suero de leche modificado térmicamente y sin modificar (78 % proteínas, WPCmod y WPC, respectivamente, Arla Foods Ingredients S.A., Martinez, Buenos Aires, Argentina); metilcelulosa (MC, Droguería Saporiti, Buenos Aires, Argentina); carragenanos kappa (κ) y iota (ι) en proporción 2:1 (Adama S.A., Buenos Aires, Argentina); mezcla de gomas xántica y garrofín en relación 2:1 (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EE.UU.). Se prepararon geles con diferentes combinaciones de aditivos: concentrado de proteínas lácteas + carragenanos (L+Carr), concentrado de proteínas de suero lácteo + carragenanos (WPC+Carr), clara de huevo en polvo + carragenanos (CH+Carr), clara de huevo en polvo + mezcla xántica-garrofín (CH+XL) y clara de huevo en polvo + metilcelulosa (CH+MC).

En todos los casos la concentración total (proteína + hidrocoloide) se mantuvo constante (4 g/100g de solución), variando las concentraciones de hidrocoloides y proteínas entre 0 y 4 g/100g. Se realizaron dispersiones en agua de los biopolímeros y, para asegurar la completa disolución de los componentes, se calentaron a 80 °C durante 10 min. Se dejaron enfriar a 4 °C y se obtuvieron geles de 4 cm de diámetro y 1.5 cm de altura que se mantuvieron refrigerados durante 18 h hasta su análisis.

EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE FORMACIÓN DE GEL

Se evaluó la capacidad de formar gel de las combinaciones proteína-hidrocoloide seleccionadas utilizando el método de Coffman y García (1977). Se observaron

las muestras inclinando a 45° el recipiente. Las muestras que presentaron fluidez no fueron consideradas para el posterior análisis de textura ya que no lograron la formación de gel.

TEXTURA DE GELES

Para evaluar la textura de los geles obtenidos se realizó un ensayo de punción empleando un Texturómetro TAXT2i Texture Analyzer (Stable Micro Systems, UK) y una sonda de punción de 3 mm (SMSP/3). La velocidad del ensayo fue de 1 mm/s, la máxima distancia de penetración fue de 60 %, registrándose la fuerza del gel o “gel strength” como la fuerza necesaria para fracturar el gel expresada en N (Tabiolo-Munizaga y col., 2005) y la distancia a la ruptura (DR), como la distancia recorrida por la sonda hasta producirse la ruptura, expresada en mm. Los ensayos se realizaron por cuadruplicado.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la selección de los pares hidrocoloide-proteína no cárnica a estudiar en sistema modelo se consideró que en ensayos previos (Marchetti, 2013) la incorporación de proteínas de leche (L), carragenanos (Carr), o mezcla de gomas xántica-garrofín (XL) a la formulación de los productos incrementó la dureza a valores similares al control con grasa (CG). Asimismo, con el agregado de proteínas de suero lácteo (WPC), proteínas de leche, clara de huevo en polvo (CH), carragenanos o mezcla de gomas xántica-garrofín se obtuvieron rendimientos similares al control con grasa (CG), mientras que las pérdidas por centrifugación se vieron disminuidas con el agregado de los hidrocoloides Carr, MC o XL.

Si bien las posibles combinaciones entre proteínas de leche (L), WPC y clara de huevo en polvo con los hidrocoloides Carr, MC y XL son nueve, no se incluyeron en este estudio las combinaciones de L o WPC con XL y MC, por haberse encontrado en la bibliografía datos de incompatibilidad o interacciones negativas. Así, Syrbe y col. (1981) informaron incompatibilidades entre las proteínas lácteas con metilcelulosa (MC) y goma xántica en emulsiones aceite en agua. También se ha informado incompatibilidad entre proteínas lácteas y los galactomananos como la goma garrofín en emulsiones aceite/agua (Sittikijyothin, 2010).

La textura es un atributo de calidad que está fuertemente relacionado con las propiedades mecánicas y estructurales de los alimentos. La estructura de los geles está conformada por porciones pequeñas de sólidos dispersados en proporciones relativamente grandes de líquido, y se caracteriza por su propiedad de rigidez mecánica o su capacidad de soportar un esfuerzo cortante en reposo. Los geles tienen la notable capacidad de comportarse como un sólido mientras que conservan muchas de las características propias de los fluidos (Tabilo-Munizaga y col., 2005).

Las mediciones de una sola propiedad tal como la fuerza del gel se han utilizado por los proveedores y los usuarios para caracterizar distintos sistemas gelificados. Sin embargo, estas mediciones a menudo basadas en pruebas de ruptura, no son totalmente representativas del comportamiento mecánico general de los geles (Tabilo-Munizaga y col., 2005). Por eso resulta importante estudiar otros parámetros como la distancia a la ruptura del gel o el módulo elástico. De esta forma se obtienen más parámetros para analizar y comparar distintas muestras.

Las distintas combinaciones hidrocoloides+proteínas no cárnicas evaluadas produjeron una amplia variedad de geles, excepto en los casos donde la concentración de carragenanos fue nula (0 g/100g), ya que las proteínas lácteas no gelificaron en las condiciones estudiadas.

La Figura 2 muestra, a modo de ejemplo, los perfiles obtenidos del ensayo de punción realizado para cada combinación Hid+PNC que gelificó, en relación 35:65.

Del análisis de estos perfiles se evaluaron los parámetros fuerza de ruptura y distancia a la ruptura en función del contenido de las macromoléculas presentes en los geles. En la Figura 3 se presentan los valores de fuerza de ruptura para los distintos geles estudiados. En el eje de abscisas se indica la proporción en base seca del hidrocoloide presente en el gel mixto. Como se indicó previamente, los geles se prepararon con una concentración total de sólidos constante (4 g/100g gel), por lo que los niveles de proteínas pueden inferirse por diferencia.

Se encontró una importante dependencia lineal de la fuerza de ruptura del gel con la concentración de hidrocoloides para las combinaciones WPC+Carr, CH+Carr, CH+XL (Coeficiente de correlación de Pearson = 0.87, 0.86 y 0.84, respectivamente). En el caso de la combinación L+Carr se distinguieron dos zonas, la primera zona, de 0 a 50 g/100g (b.s.) de carragenano, donde se incrementó la fuerza de ruptura del gel con la concentración de carragenano, y la segunda, donde al aumentar la concentración de Carr por encima de 50 g/100g b.s. se produjo una

disminución en la pendiente, siendo menor la influencia de la presencia de Carr en la fuerza del gel.

Por otro lado, la combinación de clara de huevo y metilcelulosa (CH+MC) arrojó valores de fuerza de ruptura significativamente inferiores al resto de las formulaciones en todo el espectro de combinaciones de CH+MC estudiado. Además presentó una zona intermedia con mayores valores de fuerza de gel.

La distancia a la ruptura del gel se relaciona con la integridad estructural del mismo (Luo y col., 2001), por lo que se usó este parámetro para complementar la información proporcionada por el valor de fuerza de ruptura. En la Figura 4 se muestran los valores de distancia a la ruptura de los geles estudiados. En el eje de abscisas se indica la composición en base seca del hidrocólide presente en el gel mixto, pudiendo observarse distintos comportamientos para las muestras ensayadas.

En todos los rangos de concentraciones estudiados del par L+Carr, los geles formados presentaron valores uniformes de distancia a la ruptura, de entre 4 y 5 mm. Para los geles de WPC+Carr este parámetro presentó valores uniformes en todo el rango evaluado, siendo similar a L+Carr, observándose una ligera tendencia a disminuir con valores de Carr superiores a 50g/100g b.s. En el caso de mezclas de hidrocóides y clara de huevo en polvo (CH+Carr, CH+XL y CH+MC) se observó una dependencia directamente proporcional de la DR con el contenido del hidrocóide, para concentraciones bajas del mismo (hasta aproximadamente 25g/100g b.s.), es decir, a altos contenidos de clara de huevo en polvo. Estos resultados concuerdan con Park (1994) quien reportó que la adición de clara de huevo en polvo a geles de surimi resultó en una marcada rigidez en los mismos, caracterizados por bajos valores de distancia a la ruptura. Finalmente, para contenidos de gomas superiores a un 50g/100g b.s., la DR de los tres sistemas con CH resultó independiente de la concentración.

Por todo lo anteriormente analizado, los sistemas conteniendo proteínas de leche y carragenanos (L+Carr) formaron los geles que presentaron la mayor fuerza a la ruptura, así como una elevada y uniforme distancia a la ruptura. Con un contenido de carragenanos entre 10 y 50 g/100g (b.s.) y consecuentemente un mayor nivel de proteínas de leche, puede observarse la mayor variabilidad del sistema (fuerza de ruptura entre 1.1 N y 3.8 N). Una fuerza de ruptura de gel elevada es deseada dado que se pueden lograr geles con una dureza determinada empleando menos cantidad de agente gelificante, lo que resulta en una ventaja tecnológica.

5. CONCLUSIONES

Se pudo evaluar de manera efectiva y sencilla la capacidad de formación de geles mixtos de distintas combinaciones de hidrocoloides y proteínas no cárnicas. La combinación de carragenanos y proteínas lácteas presentó los valores más elevados de fuerza de gel y una deformación constante en un amplio rango, por lo que resultaría la más adecuada para incorporarla en formulaciones de salchichas magras.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- COFFMANN, C.W. y Garcia, V.V. (1977). *International Journal of Food Science & Technology*, 12, 473-484.
- LEDWARD, D.A. (1994). En: Editores: Hettiarachchy, N.S. y Ziegler G.R. *Protein Functionality in Food Systems*. Nueva York: Marcel Dekker. (pp 225-259).
- LUO Y.K., Kuwahara R., Kaneniwa M., Murata Y., y Yokoyama M. (2001). *Journal of Food Science*, 66, 548-544.
- MARCHETTI, L., Andrés, S.C., Califano, A.N. (2013). *LWT - Food Science and Technology* 51, 514-523.
- MULVIHILL, D.M. y Kinsella, J.E. (1987). *Food Technology*, 41, 102-111.
- PARK, J.W. (1994). *Journal of Food Science*, 59, 525-527.
- SITTIKIYOTHIN, W., Sampaio P.y Gonçalves, M.P. (2010). *Food Hydrocolloids*, 24, 726-734.
- SYRBE, A., Bauera, W.J., Klostermeyer, H. y Cornell, J.A. (1981). John Wiley y Sons, Nueva York, Estados Unidos.
- TABILO-MUNIZAGA, G. R. y Barbosa Cánovas G.V. (2005). *Journal of Food Engineering*, 67, 147-156.
- TOLSTOGUZOV, V.B. (1990). *Carbohydrate Polymers*, 12, 245-253
- TOLSTOGUZOV, V.B. (2003). *Food Hydrocolloids*, 17, 1-23.
- TURGEON, S.L. Beaulieu, M., Schmitt, C. y Sanchez, C. (2003). *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 8, 401-414.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET, Argentina), la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (Argentina) y la Universidad Nacional de La Plata. Asimismo,

mo agradecen la contribución de Milkaut s.A., Arla Foods Ingredients s.A, y Omega Sur s.A., por los materiales suministrados.

7. TABLAS Y FIGURAS

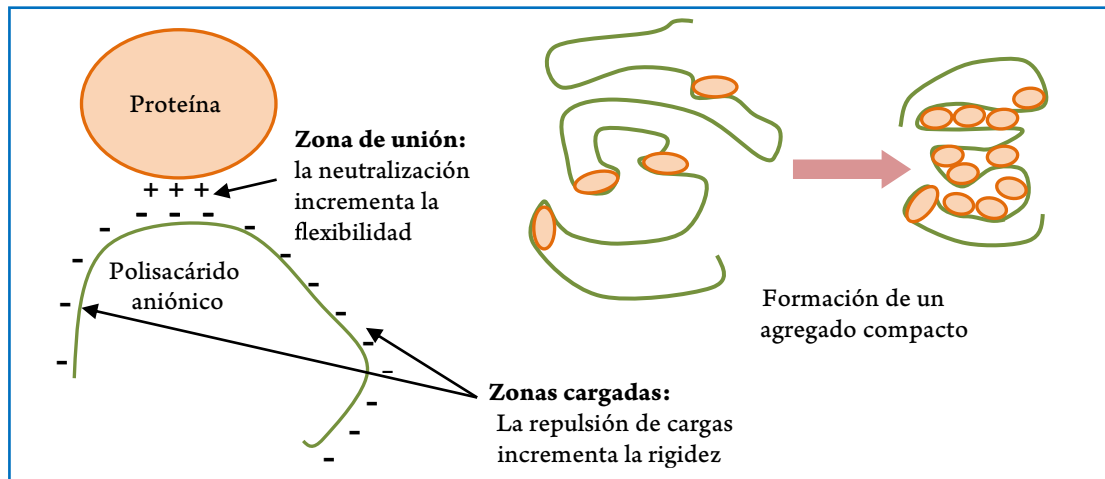


FIGURA 1. Esquema de la interacción y la formación de un complejo entre una proteína globular y un polisacárido aniónico

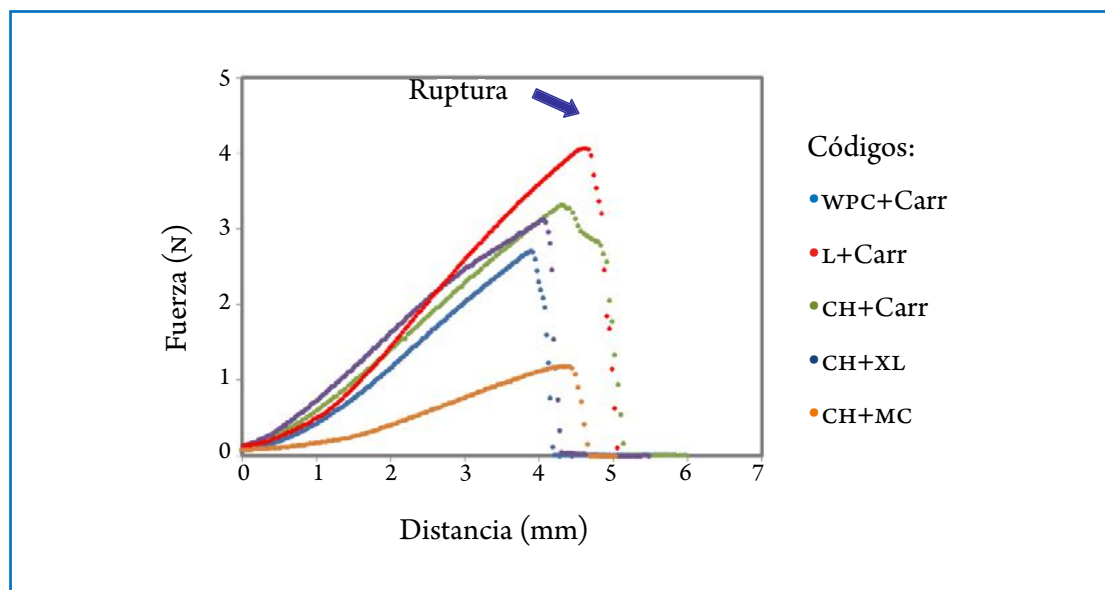


FIGURA 2. Ensayo de punción realizado sobre los distintos geles obtenidos

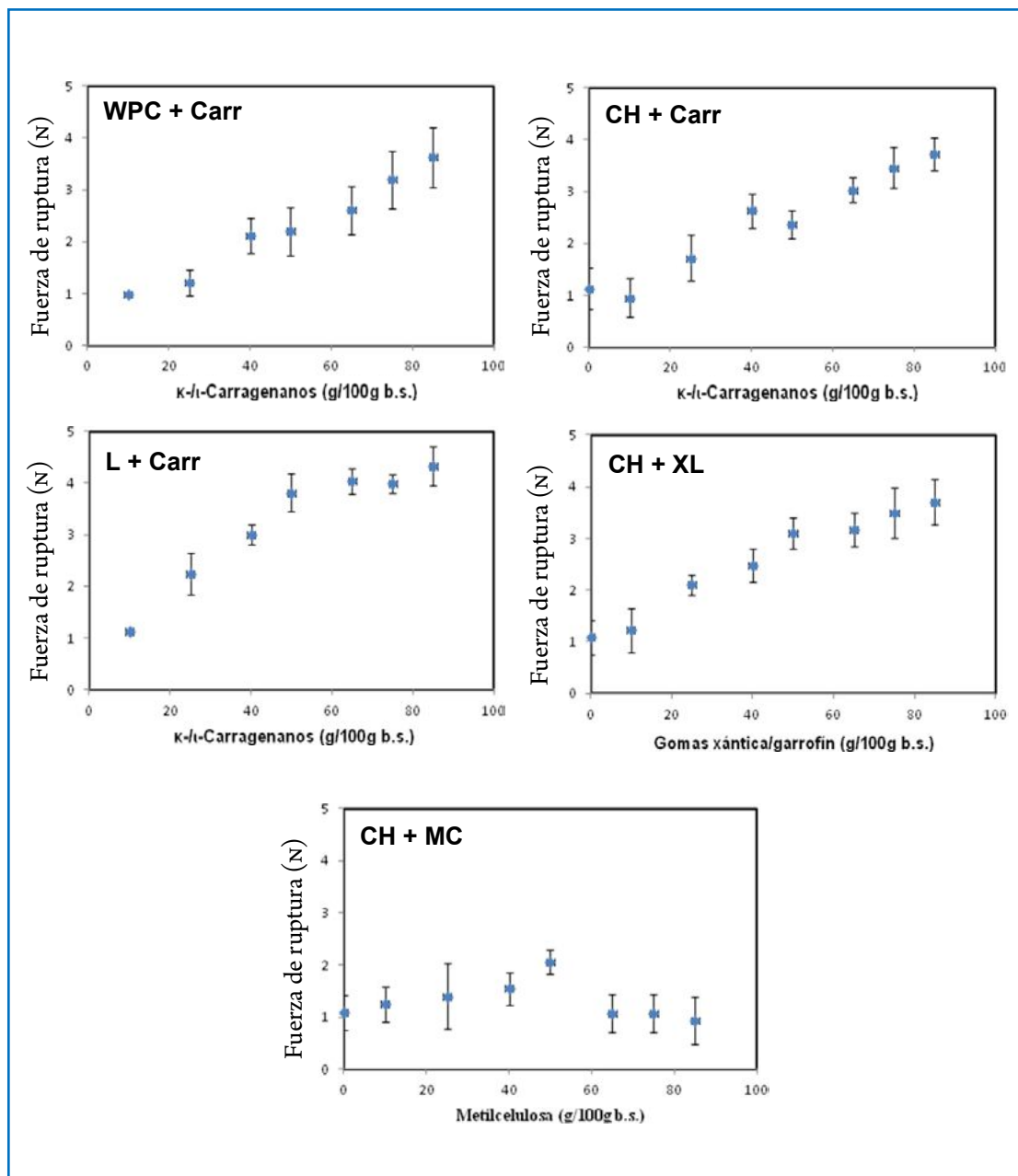


FIGURA 3. Fuerza de ruptura de los geles mixtos en función de la proporción de hidrocoloides

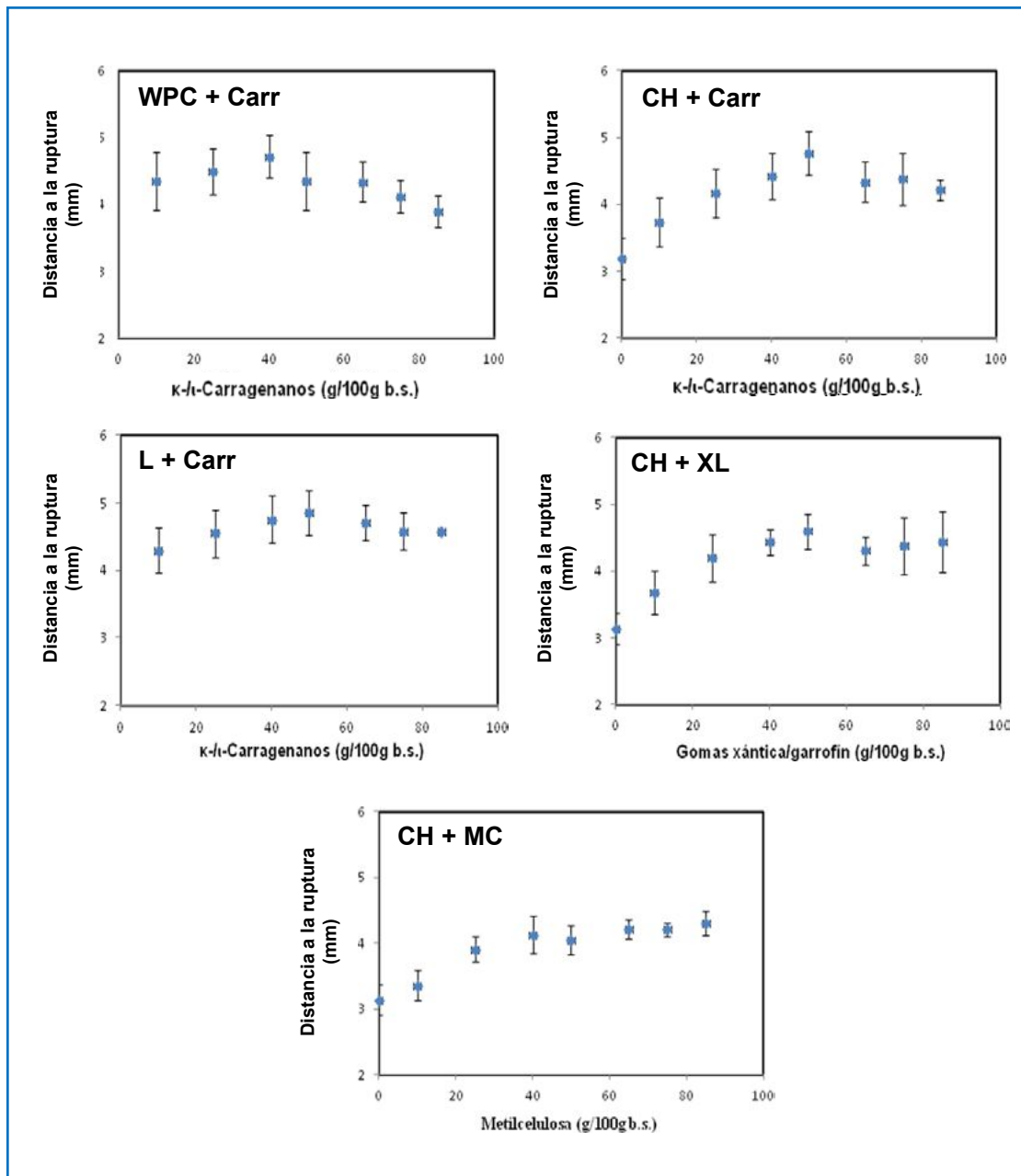


FIGURA 4. Distancia a la ruptura de los geles mixtos en función de la concentración de hidrocoloides