

Emulsiones alimentarias aceite-en-agua estabilizadas con proteínas de atún

Por D. Ruiz-Márquez, P. Partal*, J.M. Franco y C. Gallegos

Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Huelva.
Facultad de Ciencias Experimentales. Campus del Carmen.
21071 Huelva (España)

(*Autor para correspondencia: partal@uhu.es)

RESUMEN

Emulsiones alimentarias aceite-en-agua estabilizadas con proteínas de atún

El presente trabajo se ha centrado en el desarrollo de emulsiones alimentarias aceite-en-agua estabilizadas con proteínas de atún. Específicamente, se ha analizado la influencia del método de conservación de las proteínas aisladas (lío-filización, congelación) y de las condiciones de procesamiento seleccionadas sobre el comportamiento reológico y la microestructura de dichas emulsiones. Se han preparado emulsiones aceite en agua (con un contenido del 70% en peso de aceite) estabilizadas con proteínas de atún. La concentración de emulsionante usada ha sido 0,50% en peso. El comportamiento reológico de estas emulsiones no depende significativamente del método de conservación de la proteína empleado. Por otra parte, un aumento de la velocidad de agitación durante el proceso de manufactura de la emulsión da lugar a una disminución continua del tamaño medio de gota y a un aumento de las funciones viscoelásticas dinámicas, menos significativo a medida que aumenta dicha velocidad de agitación.

PALABRAS CLAVE: Congelación – Emulsión – Liofilización – Proteína de atún – Viscoelasticidad.

SUMMARY

Oil-in-water food emulsions stabilized by tuna proteins

This work is focused on the development of o/w salad dressing-type emulsions stabilized by tuna proteins. The influence of protein conservation methods after the extraction process (freezing or liofilization) on the rheological properties and microstructure of these emulsions was analyzed. Processing variables during emulsification were also evaluated. Stable emulsions with adequate rheological and microstructural characteristics were prepared using 70% oil and 0.50% tuna proteins. From the experimental results obtained, we may conclude that emulsion rheological properties are not significantly affected by the protein conservation method selected. On the contrary, an increase in homogenization speed favours an increase in the values of the linear viscoelastic functions. Less significant is the fact that as agitation speed increases further, mean droplet size steadily decreases.

KEY-WORDS: Emulsion – Freezing – Liofilization – Tuna proteins – Viscoelasticity.

1. INTRODUCCIÓN

Alimentos de consumo habitual, tales como la mayonesa y las salsas para ensaladas, son emulsiones aceite-en-agua. Si se consideran los ingredientes de estas formulaciones, el emulsionante seleccionado tiene un papel esencial en estos productos, dado que confiere a las emulsiones la estabilidad requerida, mediante la formación de una barrera protectora alrededor de las gotas de aceite (Dickinson, 1994), determinando las propiedades de la película interfacial de la que forman parte. Además, cuando se encuentran en exceso, puede dar lugar a diversas estructuras en el medio continuo y sus interacciones con otros componentes son un factor determinante de las propiedades globales de la emulsión (Dickinson *et al.* 1990; Madeka y Kokini, 1992).

En la formulación de emulsiones alimentarias de tipo mayonesa o salsas para ensaladas, se ha empleado tradicionalmente yema de huevo como emulsionante (Rao, 1992). Sin embargo, debido a la tendencia actual del consumidor a eliminar de su dieta productos que contengan colesterol, en los últimos años se están estudiando emulsionantes alternativos (Franco *et al.* 1998). Entre los sustitutos del huevo, destacan proteínas de origen tanto vegetal como animal. Así, se han usado proteínas de soja (Elizalde *et al.* 1996; Raymundo *et al.* 1998; Mine y Keeratiurai, 2000), seroalbúmina bovina (BSA) (Lefebvre *et al.* 1998), proteínas de guisante (Franco *et al.* 2000), proteínas de altramuz (Franco *et al.* 1998; Chapleau y Lamballerie-Anton, 2003), caseinato sódico (Dickinson y Casanova, 1999), y una serie de tensioactivos de bajo peso molecular (Guerrero *et al.* 1998; Partal *et al.* 1999; Söderman y Johansson, 2000), así como mezclas de ellos (Riscardo *et al.* 2003, 2005; Martínez *et al.* 2007).

No obstante, son escasos los trabajos que utilizan proteína de pescado como emulsionante (Romero *et al.* 2008). El pescado, como materia prima para la obtención de estos emulsionantes, puede resultar de interés, si se tiene en cuenta que, a nivel mundial, sólo entre el 50 y el 60% del pescado se aprovecha para el consumo humano, quedando el resto para deshecho o bien para su empleo como subproductos de escaso valor añadido (Shahi-

di, 2007, García-Sifuentes *et al.*, 2009). No obstante, estos subproductos pueden ser una apreciable fuente de péptidos y aminoácidos, los cuales pueden ser extraídos y, posteriormente, utilizados como ingredientes en alimentos elaborados, aportando determinadas propiedades funcionales, tales como color, actividad antioxidante, solubilidad, absorción de grasas, estabilidad (Sathivel *et al.*, 2003), y/o nutricionales. Por ejemplo, Sathivel y Bechtel (2006) evaluaron las propiedades nutricionales y reológicas de proteínas obtenidas a partir de bacalao de Alaska (*Theragra chalcogramma*). Este estudio probó que son una adecuada fuente de aminoácidos, excelentes desde un punto de vista nutricional, y que presentan una marcada capacidad emulsionante. Este pescado es, por consiguiente, una materia prima con alto potencial para su uso en la industria alimentaria.

Por lo tanto, existe una tendencia creciente al uso de estos subproductos del pescado como materia prima en la industria alimentaria. En particular, el atún es un alimento que tiene gran aceptación por parte del consumidor. Su gran explotación comercial e industrial se debe al aprovechamiento de buena parte de su carne, además de su alto valor proteínico, su excelente sabor y su versatilidad para ser empleado como ingrediente de otros platos o formando parte de nuevos productos.

El objetivo central de esta investigación ha sido el de evaluar una forma alternativa de aprovechamiento de subproductos del atún, utilizando sus proteínas como emulsionante en emulsiones alimentarias. Concretamente, este trabajo ha abordado la preparación y caracterización de emulsiones alimentarias aceite-en-agua estabilizadas con proteínas de atún. Con este fin, se ha analizado la influencia del método de conservación de las proteínas aisladas (liofilización, congelación) y de las condiciones de procesado de la emulsión seleccionada sobre el comportamiento reológico, microestructura y estabilidad de las emulsiones obtenidas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Solubilización y conservación de las proteínas de atún

Las proteínas de atún se obtuvieron a partir de músculos de atunes de la variedad Yellowfin (*Thunnus Albacares*), proporcionados por la empresa Unión Salazonera Isleña, S.A. (USISA, España).

El procedimiento de extracción y disolución de las proteínas se llevó a cabo siguiendo el método descrito por Hultin *et al* (2000 y 2001) para otros tipos de pescados. La extracción de las proteínas se realizó adicionando, a la masa de atún desmenuzado, una disolución de ácido acético 0,1 mM, en proporción 1:9 (g atún / g disolución de ácido acético). El mezclado se llevó a cabo con un homogenizador IKA T-50 (Alemania), al que se le acopló un dispositivo de dispersión (G45F).

Tras la etapa de dispersión, el pH estaba comprendido entre 4,0 y 4,3. A continuación, la muestra fue centrifugada a 4200 rpm durante 5 minutos. Tras esta etapa, se observaron 4 fracciones perfectamente diferenciadas. Así, la fracción superior contenía lípidos y no detectándose proteínas, fue desechada. La fase inmediatamente inferior contenía proteínas en disolución. En concreto, entre el 90-100% de las proteínas aisladas se encontraban solubilizadas en esta fracción, con un contenido proteico en peso medio del 2,82% \pm 0.13. Finalmente, las fracciones tercera y cuarta eran difícilmente separables, al estar formadas por una masa blanda y un sedimento de membranas, espinas, piel, etc.

Las proteínas solubilizadas en la segunda fracción fueron conservadas usando técnicas de liofilización o congelación. En el segundo caso, la disolución de proteínas fue congelada a -30°C para, posteriormente, descongelarse lentamente hasta una temperatura de 4°C previamente a su utilización en la manufactura de emulsiones. Otra parte de la disolución proteica fue sometida a un proceso de liofilización, en un liofilizador Advantage de Virtis (USA). En este caso, para su utilización como emulsionante, las proteínas fueron rehidratadas con la misma cantidad de agua perdida durante el proceso de liofilización, ajustándose el pH a 4,13 con hidróxido sódico y/o ácido acético.

2.2. Preparación de emulsiones

Para preparar las emulsiones estudiadas, se usaron las proteínas de atún previamente extraídas, aceite de girasol y agua destilada. Se prepararon emulsiones con un 70% de aceite y 0,50% de proteína, referido al peso total de la emulsión. Además, a efectos de comparación, se estudiaron diversas emulsiones comerciales, cuyos datos más relevantes se presentan en la Tabla 1.

La metodología seguida para el proceso de emulsificación consistió en la adición lenta, durante aproximadamente 2 minutos, de la fase oleosa a una disolución acuosa de proteína a pH= 4,13. El tiempo total de emulsificación fue de 5 minutos, utilizando un emulsificador tipo rotor-estator, IKA T-50 (Alemania) y tres velocidades de agitación: 7600, 6400 y 5200 rpm, respectivamente. Durante la etapa de homogenización, la temperatura de la emulsión no superó los 30°C. Finalmente, las emulsiones obtenidas se conservaron en frigorífico (4°C).

2.3. Caracterización reológica y microestructural

Se realizaron ensayos de cizalla oscilatoria de baja amplitud, en un reómetro de esfuerzo controlado Hake R150 (Alemania), utilizando una geometría conopla (35 mm de diámetro y 1° de ángulo). Previamente, se efectuaron barridos de esfuerzo de cizalla, para determinar la zona viscoelástica lineal, a una frecuencia de 6,28 rad/s. Asimismo, se realizaron barridos de frecuencia, entre 0,05 y 20 rad/s, para estudiar la evo-

Tabla 1
Datos relevantes sobre composiciones aproximadas de las diferentes emulsiones comerciales estudiadas

Nombre	Empresa	% aceite vegetal	Emulsionante
Emulsión C1	Carrefour	70	Huevo + Yema de huevo
Emulsión C2	Kraft	70	Yema de huevo
Emulsión C3	Hellman´s	77	Huevo + Yema de huevo
Emulsión C4	Ybarra	78	Yema de huevo

lución de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G''), a un esfuerzo constante dentro del intervalo viscoelástico lineal. La temperatura durante los ensayos fue siempre de 25°C, y todas las medidas se efectuaron, al menos, por duplicado.

Los ensayos de distribución de tamaños de gotas se llevaron a cabo, después del procesado de la emulsión, utilizando un analizador por difracción láser Mastersizer 2000 de Malvern (Gran Bretaña). Por otra parte, se caracterizó la microestructura de las emulsiones estudiadas por medio de técnicas de microscopía óptica, con un microscopio Olympus Bx51 de Olympus Optical (Japón).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Influencia del método de conservación de la proteína

Se han evaluado las propiedades viscoelásticas y la distribución de tamaños de gotas de emulsiones preparadas con proteínas de atún sometidas a los dos tipos de conservación previamente mencionados. Se ha determinado, en primer lugar, el rango de

viscoelasticidad lineal. Dicho intervalo se extiende, en todos los casos, hasta valores del esfuerzo cercanos a 5 Pa. A partir de este esfuerzo crítico, σ_c , el módulo de almacenamiento, G' , experimenta un descenso continuo con el esfuerzo aplicado, mientras que G'' puede experimentar un incremento inicial seguido de un descenso posterior. Este efecto está relacionado con cambios estructurales del material debidos a la aplicación de un esfuerzo elevado. Para valores del esfuerzo en el intervalo viscoelástico lineal, $\sigma < \sigma_c$, la estructura del material permanece inalterada, mientras que para $\sigma > \sigma_c$ se inicia un proceso de destrucción del entramado tridimensional de la emulsión.

En la Figura 1A, se presentan los espectros mecánicos en la región viscoelástica lineal de emulsiones preparadas con proteínas liofilizadas y congeladas. El espectro mecánico presenta, en ambos casos, la misma evolución con la frecuencia. Así, los valores del módulo de almacenamiento, G' , son superiores a los del módulo de pérdidas, G'' , en el intervalo de frecuencias estudiado, observándose la aparición de una zona "plateau" (valores de G' prácticamente constantes) y la existencia de un mínimo en G'' a frecuencias intermedias. De igual forma, es característico de la región plateau que la

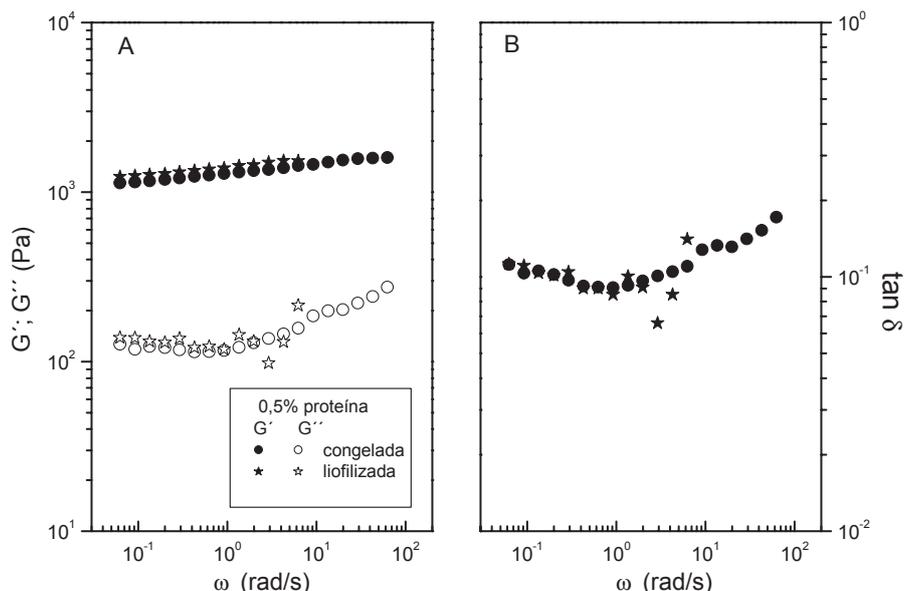


Figura 1.

A) Evolución de las funciones viscoelásticas lineales con la frecuencia ($T = 25^\circ\text{C}$) para emulsiones preparadas con proteína congelada o liofilizada. B) Evolución de la tangente de pérdidas con la frecuencia ($T = 25^\circ\text{C}$) para emulsiones preparadas con proteína congelada o liofilizada

tangente de pérdidas ($\tan \delta = G''/G'$) presente un mínimo (Figura 1B). Como se puede observar, los valores de la tangente de pérdidas son, en el intervalo de frecuencias estudiado, siempre muy inferiores a la unidad. Este hecho evidencia el carácter predominantemente elástico de estos sistemas, lo que puede relacionarse con un alto grado de estructuración en los mismos.

Si se compara el comportamiento viscoelástico de las emulsiones en función del método de conservación de las proteínas empleadas, se observa que los valores de las funciones viscoelásticas y de las características elásticas relativas (valores de la tangente de pérdidas) son prácticamente idénticas en ambos casos (Figuras 1A y 1B).

Por otra parte, uno de los factores más importantes que afectan a la estabilidad de la emulsión es la distribución de tamaños de gota (Gallegos y Franco, 1999; Dickinson, 1992). La Figura 2 muestra los resultados del análisis de la distribución de tamaños de gotas de emulsiones preparadas con proteína congelada o liofilizada. Como puede observarse, ambos métodos de conservación de la proteína dan lugar a curvas de distribución muy similares. Aunque los tamaños de partícula encontrados son algo superiores para la emulsión estabilizada con proteína congelada. Como parámetro representativo de la polidispersidad de la muestra se ha elegido la relación de uniformidad, U:

$$U = \frac{\sum V_i [d(v, 0,5) - d_i]}{d(v, 0,5) \sum V_i} \quad (1)$$

donde V_i y d_i son la frecuencia volumétrica relativa y el diámetro medio para el tamaño "i" y $d(v, 0,5)$ es

la mediana de la distribución. Los valores de U, que muestran la desviación absoluta con respecto a la mediana, son similares para las emulsiones preparadas con el aislado proteico congelado, $U = 0.73$, y con el aislado liofilizado, $U = 0.673$.

Estos resultados parecen indicar que los procedimientos de conservación de la proteína (por congelación o por liofilización), y las operaciones posteriores de descongelación o rehidratación, no alteran sensiblemente las propiedades funcionales de emulsificación de ésta, dando lugar a emulsiones con comportamientos viscoelásticos y tamaños de partícula similares.

3.2. Influencia de la velocidad de agitación durante el proceso de emulsificación

El efecto de la velocidad de agitación seleccionada en el proceso de emulsificación, para emulsiones estabilizadas con proteínas liofilizadas, se presenta en la Figura 3. Como puede observarse, la evolución de las funciones viscoelásticas dinámicas con la frecuencia no parecen verse afectadas por dicha velocidad de agitación.

Un parámetro característico de la región "plateau" del espectro mecánico es el módulo "plateau", G_N^0 , que se define, para el caso de sistemas poliméricos, como la extrapolación de la contribución de los entrelazamientos entre moléculas poliméricas al módulo elástico a altas frecuencias (Baumgaertel *et al.*, 1992). Así, este parámetro se ha relacionado, en reología de polímeros, con la densidad de entrelazamientos entre las moléculas poliméricas (Ferry, 1980; de la Rosa y Winter, 1994). G_N^0 puede calcularse aproximadamente, co-

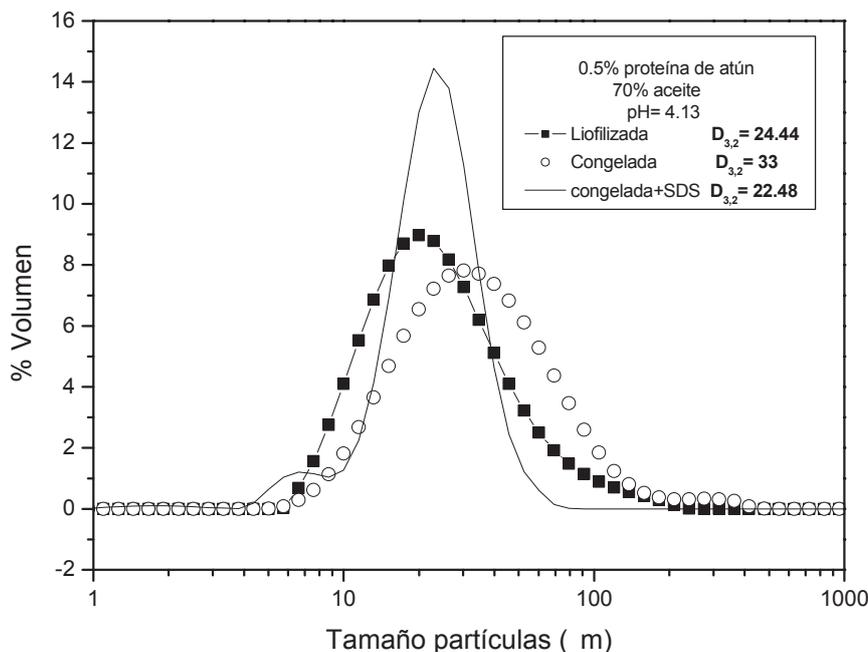


Figura 2. Distribución de tamaños de gota en emulsiones estabilizadas con proteína congelada, liofilizada, y congelada+SDS

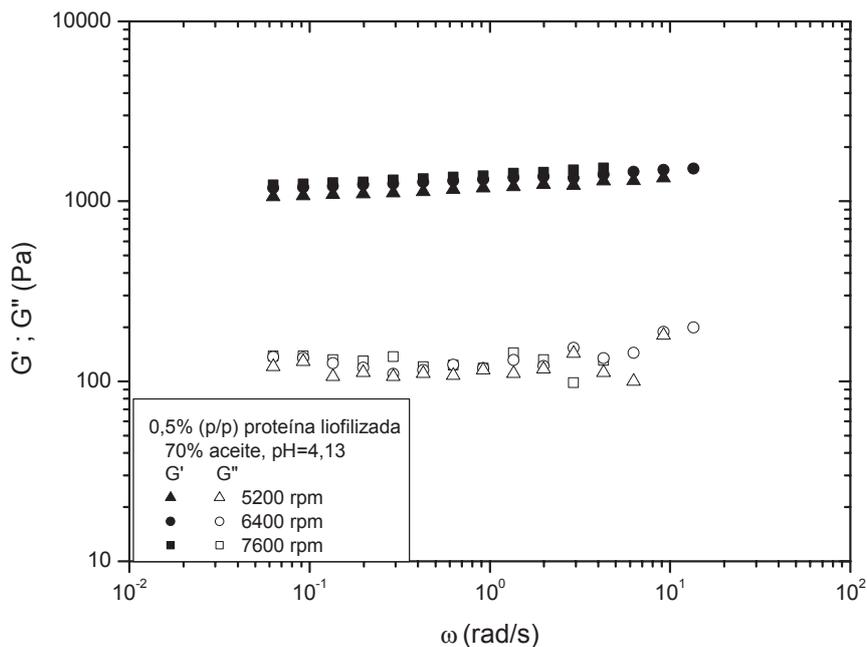


Figura 3. Evolución del módulo de almacenamiento, G' , y el módulo de pérdidas, G'' , con la frecuencia ($T = 25^\circ\text{C}$) para emulsiones estabilizadas con proteína liofilizada y procesadas a diferentes velocidades de agitación.

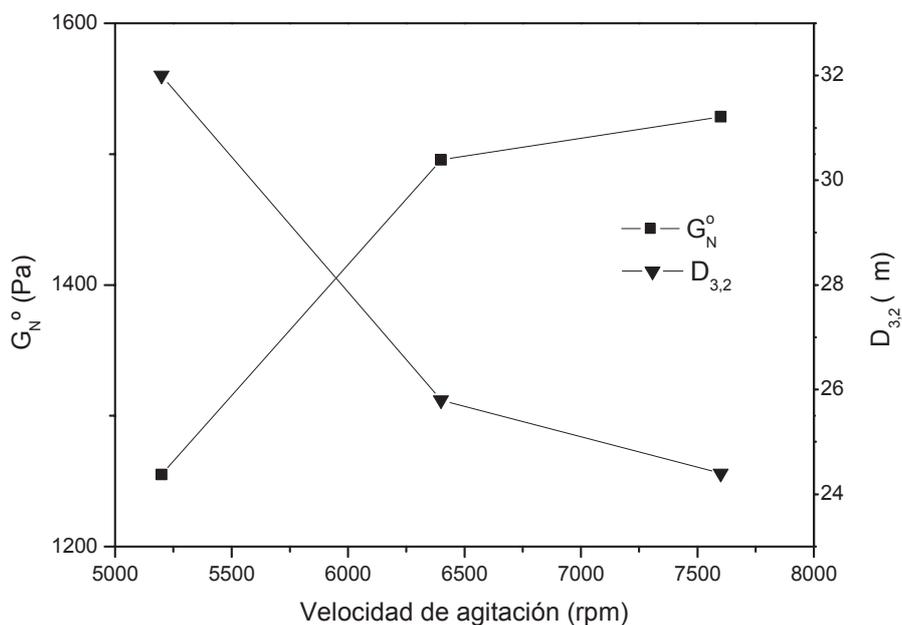


Figura 4. Evolución del módulo “plateau” ($T = 25^\circ\text{C}$) y de los valores del diámetro medio de Sauter con la velocidad de agitación aplicada durante el procesamiento de emulsiones estabilizadas con proteína liofilizada.

mo el valor del módulo de almacenamiento a la frecuencia a la que aparece un mínimo en la tangente de pérdidas (Franco *et al.* 2000):

$$G_N^0 = G'(w) \Big|_{w \rightarrow \tan \delta = \min} \quad (2)$$

Los valores estimados del módulo “plateau” se presentan en la Figura 4, para emulsiones estabiliza-

das con proteínas liofilizadas y preparadas a distintas velocidades de agitación. Como puede observarse, un aumento de la velocidad de agitación durante el procesamiento de la emulsión da lugar a un aumento continuo de G_N^0 , lo que implica una disminución de la tangente de pérdidas, y por tanto una tendencia bastante definida hacia un aumento de G' . Sin embargo,

dicho aumento es menos importante para velocidades de agitación cercanas a 6400 rpm.

La aparición de la región "plateau" del espectro mecánico en emulsiones concentradas, como, por ejemplo, mayonesas comerciales y salsas finas (Franco *et al.* 2000) se ha relacionado con un proceso de floculación extensiva, debido a interacciones entre moléculas de emulsionantes localizadas en la interfase aceite-agua de gotas adyacentes.

En la Figura 5, se presenta una fotomicrografía de la microestructura de la emulsión estabilizada con proteínas liofilizadas y manufacturada a una velocidad de agitación de 6400 rpm. La fotografía confirma la presencia de sistemas altamente empaquetados, donde las gotas pequeñas ocupan los espacios libres entre gotas grandes. De igual forma, se observa que las gotas sufren cierto grado de deformación, en particular aquellas de mayor tamaño. Como resultado de ambos hechos, son esperables fracciones de empaquetamiento máximo superiores a las previstas para partículas rígidas, esféricas y monodispersas, $\phi=0.64$ (Partal *et al.*, 1994). Por otra parte, mediante ensayos de dilución de la emulsión se ha observado que los sistemas presenten un alto grado de floculación, lo que estaría favorecido por el alto grado de empaquetamiento encontrado. Los flóculos o agregados resultantes tienen una estructura muy compleja que va más allá de los tratamientos teóricos y del análisis experimental (Macosko, 1994; Romero *et al.* 2008). La mayoría de los flóculos no tienen una estructura interna homogénea, lo que puede causar heterogeneidades e inestabilidad debido a su extrema pseudoplasticidad (Meakin, 1983; Weitz y Oliveria, 1984). En emulsiones concentradas, como en este caso, una floculación generalizada favorece la estabilidad de la emulsión debido a la formación de una estructura tridimensional (Dickinson, 1989). Este hecho ha quedado confirmado por la alta estabilidad demostrada por estas emulsiones, en muchos casos superior a los 6 meses de almacenamiento.

Por otra parte, la distribución de tamaños de gota, además de estar relacionada con la estabilidad

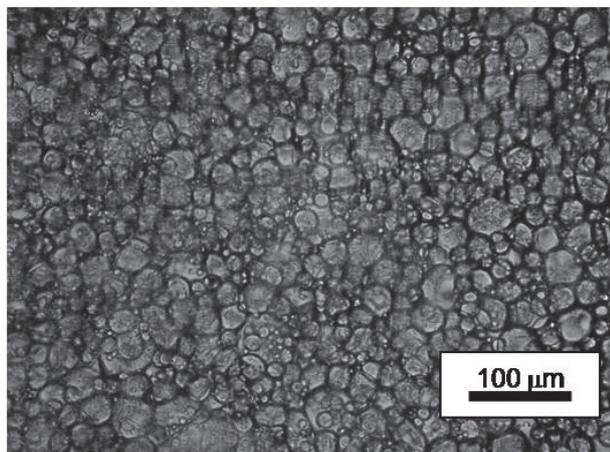


Figura 5.
Fotomicrografía de la emulsión estabilizada con proteína liofilizada y preparada a una velocidad de agitación de 6400 rpm (10X).

de la emulsión, proporciona información sobre la eficacia del proceso de emulsificación (Dalglish, 1996). En la Figura 6, se presentan las curvas de distribución de tamaños de gota de las emulsiones manufacturadas a diferentes velocidades de agitación. Como parámetro representativo de las distribuciones de tamaño de gotas de las emulsiones estudiadas, se ha elegido el diámetro medio de Sauter, D_{32} , calculado de la siguiente forma:

$$D[3,2] = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (3)$$

donde n_i es el número de gotas de diámetro d_i . Como puede observarse en la Figura 4, un aumento de la velocidad de agitación conduce a una disminución del tamaño medio de gota. El tamaño medio de gota de una emulsión se reduce al aumentar la intensidad o la duración del aporte energético suministrado por el homogenizador, siempre que exista suficiente emulsionante para cubrir la nueva interfase generada por el proceso de emulsificación (McClements, 2004). Como consecuencia, se produce un aumento de la superficie específica de la fase dispersa, que da lugar a un mayor número de interacciones entre gotas, es decir, a una mayor estructuración de la red de entrelazamientos formada por gotas floculadas, y, por tanto, al desarrollo de la región "plateau" del espectro mecánico (Bengoechea *et al.*, 2006). En este sentido, se observa una evolución inversa de los parámetros G_N^0 y $D_{3,2}$ con la velocidad de agitación aplicada durante el proceso de emulsificación (ver Figura 4).

Ahora bien, debido al mecanismo de floculación presente en los sistemas estudiados, estas distribuciones de tamaños de gota se podrían ver afectadas. Así pues, tras un tratamiento de desfloculación de la emulsión preparada con proteína congelada, inducido por una disolución de tensioactivo SDS, se obtiene una nueva curva de distribución (Figura 2), que permite obtener información sobre el índice de floculación, definido como la relación entre los diámetros $D_{4,3}$ de la emulsión sin SDS y con adición de SDS, siendo en este caso $FI=1.94$ (Puppo *et al.* 2005). Sin embargo, cabe resaltar que una vez desfloculada la emulsión estabilizada con proteína congelada, los resultados de diámetro medio de particular son similares a los obtenidos con la proteína liofilizada (Figura 2).

3.3. Comparación con emulsiones comerciales

A efectos de desarrollo del producto, puede resultar de interés comparar los valores de las funciones viscoelásticas lineales de diferentes emulsiones comerciales con los de las emulsiones estabilizadas con proteínas de atún (Figura 7). Así, se han seleccionado diferentes emulsiones comerciales, con concentraciones de aceite comprendidas entre el 70 y el 78% y estabilizadas con productos derivados del huevo (Tabla 1). Puede observarse que las

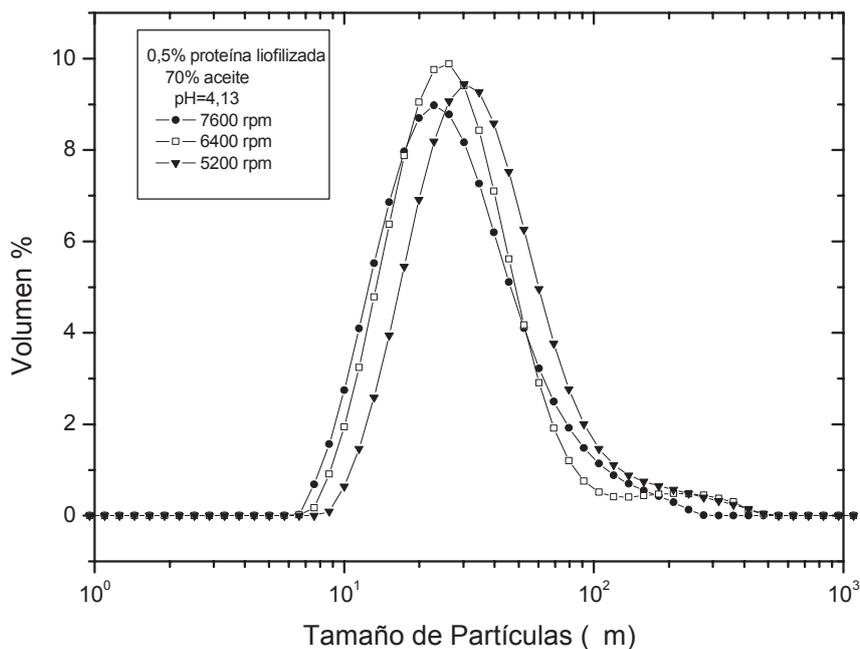


Figura 6. Distribución de tamaños de gota para emulsiones estabilizadas con proteína liofilizada y manufacturadas a distintas velocidades de agitación.

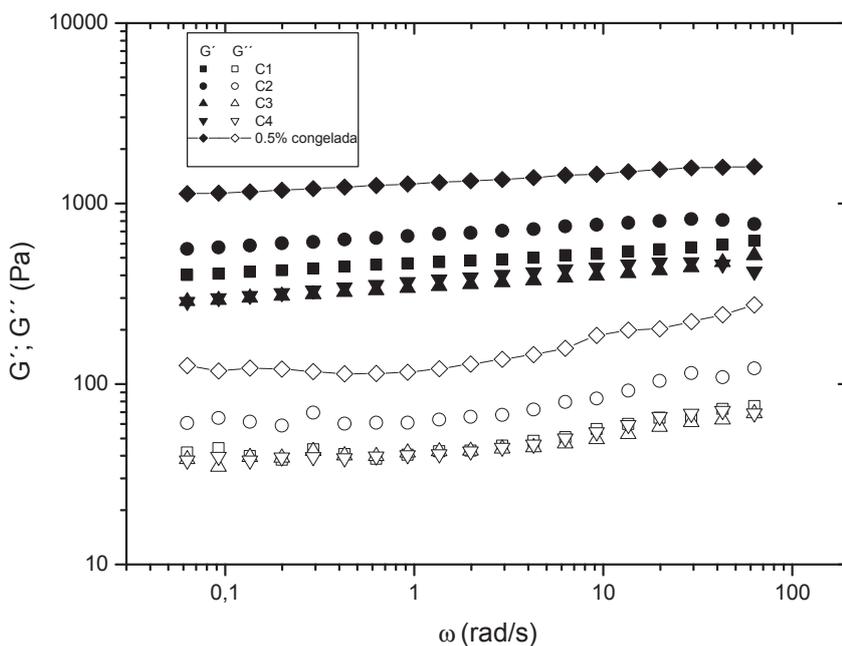


Figura 7. Evolución de las funciones viscoelásticas dinámicas con la frecuencia ($T = 25^{\circ}\text{C}$) para diferentes emulsiones comerciales y para emulsiones estabilizadas con proteínas de atún.

emulsiones comerciales presentan espectros mecánicos cualitativamente similares a los de la emulsión estabilizada con un 0,50% de proteínas de atún a $\text{pH}=4,13$. Sin embargo, los valores de los módulos obtenidos con esta concentración de proteínas son superiores a los encontrados en las diferentes muestras comerciales.

En la Figura 8 se muestran, de forma comparativa, los valores del módulo “plateau” y del diámetro de Sauter, para las distintas emulsiones comerciales y modelo estudiadas. Como se puede observar, la emulsión estabilizada con proteína congelada muestra valores de G_N^0 y de tamaño de gota superiores a las comerciales. Lo cual puede relacionar-

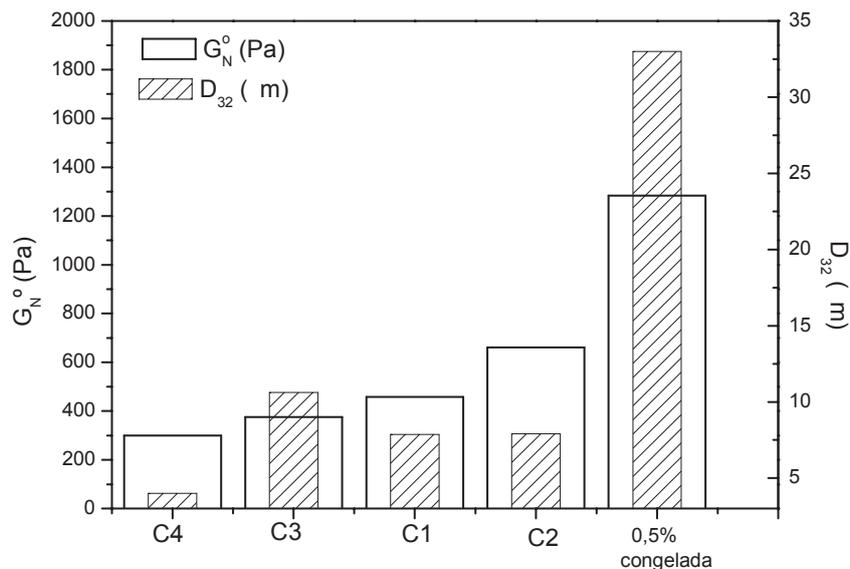


Figura 8.

Valores del diámetro de Sauter y del módulo "plateau" ($T = 25^\circ\text{C}$) para diversas emulsiones comerciales y para emulsiones estabilizadas con proteínas de atún.

se, con el alto grado de floculación de los sistemas y una limitada actividad interfacial de las proteínas. En este sentido, un desarrollo de producto adecuado debería profundizar en el efecto de la concentración proteínica y del pH de la emulsión.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos demuestran que el uso de proteínas de atún como emulsionante da lugar a emulsiones concentradas aceite-en-agua suficientemente estables, para las condiciones de formulación y procesado estudiadas, sin necesidad de adicionar ningún otro tipo de estabilizante.

El comportamiento reológico de estas emulsiones no se modifica significativamente por el método de conservación de la proteína (congelación o liofilización), encontrándose espectros mecánicos cualitativamente similares. Por su parte, un aumento de la velocidad de homogeneización durante el procesado, en un dispositivo de alta cizalla, da lugar a un descenso del tamaño de gota y un aumento de las funciones viscoelásticas dinámicas.

Las emulsiones comerciales presentan espectros mecánicos cualitativamente similares a los de la emulsión estabilizada con un 0,50% de proteínas de atún congelada a $\text{pH}=4,13$. Sin embargo, los valores de los módulos obtenidos con esta concentración de proteínas son superiores a los encontrados en las diferentes muestras comerciales.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado con la colaboración de USISA (Unión Salazonera Isleña S.A., Isla

Cristina. España). Los autores desean hacer constar su agradecimiento a dicha empresa.

REFERENCIAS

- Baumgaertel M, De la Rosa ME, Machado J, Masse M, Winter HH. 1992. The Relaxation Time Spectrum of Nearly Monodisperse Polybutadiene Melts. *Rheol. Acta* **31**, 75-82.
- Bengochea C, Cordobés F, Guerrero A. 2006. Rheology and microstructure of gluten and soya-based o/w emulsions. *Rheol. Acta* **46**, 13-21.
- Dalgleish DG. 1996. *Emulsion and Emulsion Stability*, Sjöblom, J. (edss) Marcel Dekker, Nueva York.
- Chapleau N, Lamballerie-Anton M. 2003. Improvement of emulsifying properties of lupin proteins by high pressure induced aggregation. *Food Hydrocoll.* **17**, 273-280.
- De la Rosa ME, Winter HH. 1994. The effect of entanglements on the rheological behavior of polybutadiene critical gels. *Rheol. Acta* **33**, 220-237.
- Dickinson E. 1989. Food Colloids—an overview. *Colloids Surf* **42**, 191-204.
- Dickinson E, Rolfe SE, Dalgleish DG. 1990. Surface shear viscometry as a probe of protein-protein interactions in mixed milk protein films adsorbed at the oil water interface. *Int. J. Biol. Macromol.* **12**, 189-194.
- Dickinson E, Hunt JA, Horne DS. 1992. Calcium induced flocculation of emulsions containing adsorbed β -casein or phosvitin. *Food Hydrocoll.* **6**, 359-370.
- Dickinson E. 1994. *Progress and Trends in Rheology*, IV, Gallegos C. (ed) Steinkopff, Darmstadt.
- Dickinson E, Casanova H. 1999. A thermoreversible emulsion gel based on sodium caseinate. *Food Hydrocoll.* **11**, 285-289.
- Elizalde BE, Bartholomai GB, Pilosof AMR. 1996. The effect of Ph on the relationship between hydrophilic/lipophilic characteristics and emulsification properties of soy protein. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technol.* **29**, 334-339.

- Ferry JD. 1980. *Viscoelastic Properties of Polymer*. Jhon Wiley and Sons, Nueva York
- Franco JM, Raymundo A, Sousa I, Gallegos C. 1998. Influence of processing variables on the rheological and textural properties of lupin protein-stabilized emulsions. *J. Agric. Food Chem.* **46**, 3109-3115.
- Franco JM, Partal P, Ruiz-Márquez D, Conde B, Gallegos C. 2000. Influence of Ph and Protein Thermal Treatment on the Rheology of Pea Protein-Stabilized Oil-in-Water Emulsions. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **77**, 975-983.
- García-Sifuentes C, Pacheco-Aguilar R, Lugo-Sánchez M, García-Sánchez G, Ramírez-Suárez JC, García-Carreño F. 2009. Properties of recovered solids from stick-water treated by centrifugation and pH shift. *Food Chem.* **114**, 197-203.
- Gallegos C, Franco JM. 1999a. *Advances in the Flow and Rheology of Non-newtonian Fluids*, VIII-A, Siginier, DA, de Kee D, Chhabra RP. (ed), Elsevier Science B.V. Amsterdam.
- Guerrero A, Partal P, Gallegos C. 1998. Linear viscoelastic properties of sucrose ster-estabilized oil-in-water emulsions. *J. Rheol.* **42**, 1375-1388.
- Hultin HO, Kelleher SD. 2000. University of Massachusetts. US Patent No 6,138.959 .
- Hultin HO, Kelleher SD. 2001. Advanced Protein Technology, Inc: US Patent No 6,288.216.
- Lefebvre J, Renard D, Sánchez-Gimeno AC. 1998. Structure and rheology of heat-set gels of globular proteins I. Bovine serum albumin gels in isoelectric conditions. *Rheol. Acta* **37**, 345-357
- Macosko CW. 1994. *Rheology: Principles, Measurements and Applications*. VCH Publishers. Nueva York.
- Madeka H, Kokini IL. 1992. Effect of addition of zein and gliadin on the rheological properties of amylopectin starch with low-to-intermediate moisture, *Cereal Chem.* **69**, 489-494.
- Martinez I, Riscardo MA, Franco JM. 2007. Effect of salt content on the rheological properties of salad dressing-type emulsions stabilized by emulsifier blends. *J. Food Eng.* **80** (4), 1272-1281.
- McClements DJ. 2004. *Food Emulsions. Principles Practices and Techniques*. CRC. Press Boca Ratón (US) 2ª Edición.
- Meakin P. 1983 Formation of Fractal Clusters and Networks by Irreversible Diffusion-Limited Aggregation. *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1119-1122.
- Mine Y, Keeratiurai M. 2000. Selective displacement of caseinate proteins by hen's egg yolk lipoproteins at oil-in-water interfaces. *Colloid Surface B: Biointerfaces* **18**, 1-11.
- Partal, P, Guerrero A, Berjano M, Muñoz J, Gallegos C. 1994. Flow behavior and stability of oil-in-water emulsions stabilized by a sucrose palmitate. *J. Texture Stud.* **25**, 331-348.
- Partal P, Guerrero A, Berjano M, Gallegos C. 1999b. Transient flow of O/W sucrose palmitate emulsions. *J. Food Eng.* **41** (1), 33-41.
- Puppo M.C, Speroni F, Chapleau N, de Lamballerie M, Añón MC, Anton M. 2005. Effect of high-pressure treatment on emulsifying properties of soybean proteins. *Food Hydrocoll.* **19**, 289-296.
- Rao MA. 1992. *Viscoelastic Properties of Foods*. Steffe J.F. (eds), Elsevier Applied Science, Londres.
- Raymundo A, Franco JM, Gallegos C, Empis J, Sousa I. 1998. Effect of Thermal Denaturation of Lupin Protein on Its Emulsifying Properties. *Nahrung-Food* **42**, 220-224.
- Riscardo MA, Franco JM, Gallegos C. 2003. Influence of composition of emulsifier blends on the rheological properties of salad dressing-type emulsions. *Food Sci. Technol. Int.* **9** (1), 53-63.
- Riscardo MA, Moros JE, Franco JM, 2005. Rheological characterisation of salad-dressing-type emulsions stabilised by egg yolk/sucrose distearate blends. *European Food Research and Technol.* **220** (3,4), 380-388.
- Romero A, Cordobés F, Puppo MC, Guerrero A, Bengochea C. 2008. Linear viscoelasticity and microstructure of heat-induced crayfish protein isolate gels. *Food Hydrocoll.* **23**, 1033-1043.
- Shahidi F. (Ed.). 2007. *Maximising the value of marine by-products: An overview*. Boca Ratón, FL, USA: CRC Press LLC.
- Sathivel S, Bechtel PJ, Babbitt J, Smiley S, Crapo, Rempound K D, Prinyawiwatkul W. 2003. Biochemical and Functional Properties of Herring (*Clupea harengus*) Byproduct Hydrolysates. *J. Food Sci.* **68** (7), 2196-2200.
- Sathivel S, Bechtel PJ. 2006. Properties of soluble protein powders from Alaska pollock (Theragra chalcogramma). *Int. J. Food Sci. Technol.* **41**(5), 520-529.
- Söderman O, Johansson I. 2000. *Current Opinion in Colloid & Interface Sci.* **4**, 391.
- Weitz D Oliveira M. 1984. Fractal Structures Formed by Kinetic Aggregation of Aqueous Gold Colloids. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1433-1436.

Recibido: 26/11/09
 Aceptado: 5/2/10