

411571

23 JUN 1971



Int. Cl. A23D, C11B, H01F

No. 411.571

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

RESIDENCIA: Burgemeester s'Jacobplein 1, ROTTERDAM,

Holanda.

ENUNCIADO: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE

UNA EMULSION ACUOSA MEJORADA.

Prioridad: Patente británica n.º 6.685/72 del 14-2-72

TR



411571

1
2
5
10
15
20
25
30

Esta invención se refiere a emulsiones grasas acuosas de mayor estabilidad y a procedimientos para su preparación.

La emulsión del invento contiene una fase grasa constituida por triglicéridos que contienen radicales de ácidos grasos poli-insaturados, una fase acuosa a un pH de 4 a 7 y un sistema enzimático que comprende alcohol deshidrogenasa (ADH) y una co-enzima donadora de protón adecuada, en una cantidad tal que la emulsión tiene una "actividad enzimática" del 75 % como máximo.

La "actividad enzimática" en emulsión puede ser medida mediante un ensayo que será descrito más adelante.

Preferiblemente se agrega una cantidad de sistema enzimático tal que la emulsión presente una actividad enzimática del 60 % como máximo, todavía mejor del 50 % y en especial del 25 %.

Se han preparado emulsiones excelentes de una actividad enzimática no superior al 10 %. Los co-enzimas adecuados son, por ejemplo, formas reducidas de nicotinamida-adenina-dinucleótido ($NADH_2$) y nicotinamida-adenina-dinucleótido fosfato ($NADPH_2$). Las alcohol-deshidrogenasas adecuadas son, por ejemplo, alcohol:NAD óxido-reductasa (EC 1111) y alcohol:NADP óxido-reductasa (EC 1112).

El término "grasa" se utiliza aquí para incluir los triglicéridos de ácidos grasos que son sólidos a 20°C y son comúnmente descritos como "grasas", así como los triglicéridos que son líquidos a esa temperatura y son comúnmente descritos como "aceites". El término "aceite líquido", que también se utiliza en esta memoria, se refiere a los triglicéridos que son líquidos a 5°C. Una "fase grasa" es una gra-

23 JUN



411571

1 sa o mezcla de grasas que puede contener aceites líquidos
y que es adecuada como grasa única en la emulsión del in-
vento. Una "grasa margarínica" es una grasa o mezcla de gra-
sas que puede contener aceites líquidos y que es adecuada
5 como grasa única en la margarina. El término "emulsión" in-
cluye las emulsiones de "grasa en agua" y de "agua en grasa",
a no ser que se indique específicamente el tipo de emulsión;
las frases "grasa en agua" y "agua en grasa" se utilizan pa-
ra las emulsiones que contienen grasas o aceites líquidos o
mezclas de grasas y aceites líquidos. Salvo indicación en
10 contrario, el término "emulsión" comprende las emulsiones
de "grasa en agua" y "agua en grasa" que contienen cantida-
des adecuadas de emulgentes solubles en las grasas, v.g.
glicéridos parciales de ácidos grasos, como monoglicéridos,
fosfátidos y fracciones de los mismos, etc., y/o emulgentes
15 solubles en agua, v.g. glicéridos parciales, fosfátidos,
yema de huevo, etc.

La proporción de fase grasa en la emulsión del inven-
to puede variar entre 3 y 85 % siendo el resto de la emul-
sión una fase acuosa, que puede ser agua ajustada al pH re-
querido y que puede contener, aparte de los emulgentes ade-
cuados solubles en agua, diversos ingredientes menores, v.g.
20 sal, ácido, proteínas, aromatizantes, etc.

En esta memoria, todos los porcentajes, proporciones
y partes se dan en peso, la cantidad de la grasa en la emul-
sión se basa en el peso de la emulsión y la cantidad de áci-
dos grasos en la grasa se basa en la cantidad total de áci-
dos grasos en dicha grasa, salvo indicación en contrario.
25

La capacidad de conservación de una emulsión viene
influída por diversos factores de los cuales el más dominan-
30

23 JUN 1971



411571

1 te es la formación de aldehidos por autooxidación de los ra-
 dicales de ácido graso poli-insaturado. Se han detectado di-
 versos aromas secundarios en las emulsiones como la mante-
 quilla y la margarina, que se forman como resultado de la
 5 autooxidación de los radicales de ácido graso insaturados,
 especialmente poli-insaturados. En "Netherlands Milk and
 Dairy Journal", Volumen 24, I, págs. 61-63 (1970), se des-
 criben diversos alcanales, alquenales, alcadienales y alca-
 trienales que aparecen en la mantequilla almacenada en frío
 10 Trainy (=Fishy). En la obra "Symposium on Foods: Lipids and
 their Oxidation", Avi-Publishing Company Inc., Westport,
 Connecticut, 1962, págs. 218-229, G. Hoffmann describe aro-
 mas secundarios de aldehidos saturados e insaturados que se
 forman por autooxidación en los aceites vegetales, especial-
 15 mente en el aceite de soja. De acuerdo con Hoffmann, se han
 aislado por lo menos 27 aldehidos volátiles del aceite de
 soja. Uno de los aromas secundarios más intensos aislados
 hasta ahora es el del 6-trans-nonenal que puede producirse
 durante el almacenamiento de las grasas parcialmente hidro-
 20 genadas que inicialmente contienen ácidos grasos poli-insa-
 turados (Journal of the Am. Oil. Chem. Soc., Marzo 1965,
 Volumen 42, nº 3, págs. 246-249).

Aunque mediante las modernas técnicas de refino e
 hidrogenación pueden eliminarse la mayoría de los aromas se-
 25 cundarios incluídos sus precursores de las grasas a utili-
 zar en la preparación de emulsiones, la formación de aroma
 secundario como resultado de la autooxidación de las emul-
 siones procesadas en condiciones de almacenamiento normales
 no ha podido ser impedida hasta ahora eficazmente, incluso
 30 aunque se utilicen los mejores antioxidantes existentes.

411571

23



1 Las emulsiones de la invención contienen un sistema
enzimático que convierte en los alcoholes correspondientes
por lo menos una proporción sustancial de los aromas secun-
darios aldehídicos formados durante el almacenamiento, alco-
5 holes que generalmente presentan unos valores umbral más
altos.

Preferiblemente, se preparan emulsiones que contie-
nen en su fase grasa altas proporciones de ácidos grasos
poli-insaturados, v.g. aceites líquidos que contienen por
10 lo menos 40 % de ácidos grasos poli-insaturados, especial-
mente aceite de soja, aceite de girasol, aceite de cártamo
y aceite de maíz. Las emulsiones contienen particularmente
por lo menos 50 % y preferiblemente de 60 a 90 % de trigli-
céridos conteniendo como mínimo 40 % de ácidos grasos poli-
insaturados, calculado sobre la cantidad total de grasa en
15 la emulsión. Una gran ventaja de la invención es que pueden
incorporarse a la emulsión de la misma grandes cantidades
de estos aceites líquidos, considerados en general como
dietéticamente beneficiosos, sin afectar perjudicialmente
20 a la capacidad de conservación de las emulsiones.

Como en los triglicéridos parcialmente hidrogenados
de estos aceites líquidos se desarrolla fácilmente por alma-
cenamiento el 6-trans-nonenal y como se ha observado sor-
prendentemente que este aroma secundario de intensidad má-
xima también puede ser eficazmente eliminado o reducido me-
25 diante una proporción adecuada de un sistema enzimático de
acuerdo con la invención, las emulsiones que contienen tri-
glicéridos parcialmente hidrogenados constituyen un aspecto
importante del invento.

30 La invención es de especial importancia en el caso



411571

1 de las emulsiones que, debido a la naturaleza de su prepara-
ción, condiciones de transporte y almacenamiento, deben
presentar una duración en almacenamiento relativamente pro-
longada, v.g. margarinas, cremas, etc. En esta memoria, por
5 "margarinas" se entienden las emulsiones de "agua en aceite"
que contienen una fase acuosa a un pH de 4,5 a 7 aproxima-
damente, dispersada en 75-85 % de grasa y el término inclu-
ye los untos poco calóricos, comúnmente conteniendo solamen-
te 40-60 % o hasta 75 % de grasa. El término "margarina" en
10 el sentido utilizado en esta memoria comprende además las
emulsiones que son plásticas a la temperatura ambiente y
las emulsiones que son líquidas o vertibles a la temperatu-
ra ambiente.

15 Las margarinas de la invención contienen una fase
acuosa que comprende agua o leche, v.g. leche completa, le-
che descremada ya sea como tal o química o bacteriológica-
mente agriada o mezclas de la misma con agua o agua conte-
niendo proteínas vegetales. Es conveniente que la margari-
na de la invención contenga una fase acuosa proteínica, ya
20 que se cree que las proteínas por lo menos parcialmente con-
vierten o combinan física o químicamente los aldehidos que
se forman por autooxidación de las emulsiones. La leche y
la nata natural y artificial, que son emulsiones del tipo
de aceite en agua, presentan preferiblemente unos valores
del pH no inferiores a 4-4,5 y un contenido en grasa del
25 3 al 30 ó 40 %.

30 El sistema enzimático puede ser agregado a la fase
grasa, a la fase acuosa o a la emulsión preparada, preferi-
blemente en una proporción a la cual se reduzcan por lo me-
nos los aromas secundarios más intensos a una cantidad in-

411571²³



1 ferior a su valor umbral. Preferiblemente, el sistema enzi-
mático se agrega a una parte por lo menos de la fase acuosa,
es decir por lo menos a una solución acuosa regulada que se
mezcla íntimamente con la fase grasa, después de lo cual se
5 añade el resto de la fase acuosa, caso de haberlo, y la mez-
cla obtenida se emulsiona y envasa.

La invención también proporciona un procedimiento pa-
ra preparar emulsiones, que consiste en mezclar un sistema
enzimático que comprende alcohol-deshidrogenasa y un co-
enzima donador de protón adecuado con parte por lo menos de
10 la fase acuosa y emulsionar la fase acuosa con un pH de 4-7
con una fase grasa líquida o lícuada que comprende trigli-
céridos que contienen ácidos grasos poli-insaturados y en-
friar y envasar la emulsión obtenida, siendo la cantidad de
sistema enzimático tal que la emulsión presenta una activi-
15 dad enzimática del 75 % como máximo.

Ensayo para medir la "actividad enzimática" de las emulsiones

Se preparan dos emulsiones a partir de una fase gra-
sa idéntica y una fase acuosa idéntica, siendo ambas fases
20 adecuadas para los fines de la invención.

Ambas emulsiones deben ser del tipo de grasa en agua
o de agua en grasa y contienen el mismo porcentaje de grasa,
que oscila entre 3 y 85 % calculado sobre la emulsión, sien-
do el resto la fase acuosa que puede contener ingredientes
menores, por ejemplo aromatizantes, materias colorantes,
25 emulgentes, etc.

A la fase grasa de ambas emulsiones se añaden ade-
más 0,5 mg/kg de grasa de 2,3-³H-nonanal y a una de las emul-
siones se incorpora una cantidad del sistema enzimático por
adición a su fase grasa, a su fase acuosa o a la emulsión
30



411571

23

1 final.

5 Ambas muestras se almacenan bajo condiciones idénticas, v.g. en cajas de cloruro de polivinilo completamente llenas conteniendo 250 g, cerradas con tapas de cloruro de polivinilo, en la oscuridad a 15°C.

10 Por "actividad enzimática" se entiende la cantidad final de 2,3-³H-nonanal en la emulsión a la que se añade dicho sistema enzimático, expresada como porcentaje de la cantidad final de 2,3-³H-nonanal en la otra emulsión, después de tres semanas de almacenamiento de ambas emulsiones bajo condiciones idénticas.

15 En el Ejemplo 1 se describe un procedimiento adecuado para medir la cantidad de nonanal radiactivo. A partir de la actividad enzimática medida puede deducirse si la cantidad del sistema enzimático en emulsiones similares a las ensayadas debe ser aumentada o disminuída o no.

Mediante el sistema de prueba y error, puede determinarse fácilmente una proporción de sistema enzimático correspondiente a una actividad enzimática del 75 % como máximo.

20 En general, unas proporciones de 5-100 mg/kg de ADH, especialmente de 10-50 mg/kg, calculado como ADH de una actividad específica de 200 unidades internacionales/mg y 20-800 mg/kg de co-enzima, especialmente 20-300 mg/kg, son suficientes para conseguir una mejora adecuada en la conservación del sabor y del aroma de las emulsiones de la invención. La actividad específica de ADH puede ser determinada como se describe en Th. E. Bardman, Enzyme Handbook, Vol. I, pág. 5, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1969.

25 La invención será ilustrada ahora mediante los si-

30



411571

1 guientes ejemplos.

EJEMPLO 1

5 Se prepara una margarina a partir de 400 g de una
grasa margarínica parcialmente autooxidada, constituida
aproximadamente por 87 % en peso de aceite de girasol y
13 % en peso de una mezcla interesterificada de aceite de
hueso de palma totalmente hidrogenado con un punto de fu-
sion por deslizamiento de 39°C (50 partes) y aceite de pal-
ma totalmente hidrogenado con un punto de fusion por desli-
zamiento de 58°C (50 partes) y 0,00028 mg de 2,3-³H-nonanal
10 y 80 ml de una leche descremada bacteriológicamente agriada,
ajustada a un pH de 5,5, conteniendo 0,6 % en peso de sal
común (calculado sobre la fase acuosa). La margarina se pre-
para como sigue:

15 Se llena una vasija de vidrio con la mezcla de grasa
fundida, a la que se añade un emulgente.

20 La mezcla grasa se divide en dos partes iguales A y
B y a la parte A se añaden 5 mg de NADH₂ y 1,2 mg de ADH
alcohol:NAD óxido-reductasa (EC 1111) disueltos en 1 ml de
solución reguladora de fosfato (Sörensen) a un pH de 5,9;
la mezcla se agita durante 10 minutos a la temperatura am-
biente y se emulsiona con la mitad de la fase acuosa mien-
tras se enfría externamente la vasija de vidrio con una mez-
cla de sal y hielo. La cantidad necesaria de sistema enzimá-
tico se determina mediante el ensayo antes descrito. Se uti-
liza una proporción de 2,3-³H-nonanal que corresponde a la
proporción media de 6-trans-nonanal formado durante el alma-
cenamiento de la margarina y por comparación de los experi-
mentos A' con A" (que se describen más adelante en este
ejemplo). Puede llegarse a la conclusión de que las medidas
30



411571

1 radiactivas mantienen una relación muy buena con las deter-
minaciones organolépticas. La parte B de la mezcla grasa se
emulsiona con la otra parte de la fase acuosa, de manera
idéntica a la descrita, a excepción de que no se añaden
5 NADH₂ ni ADH.

Las dos muestras de margarina A¹ y B¹ (A¹ correspon-
de a la mezcla grasa A y B¹ a la mezcla grasa B) se introdu-
cen en cajas de plástico de 250 g, que se cierran con tapas
y se almacenan a 15°C en la oscuridad. Después de tres sema-
10 nas de almacenamiento, se detecta la cantidad de nonanal mar-
cado radiactivo (2,3-³H-nonanal) en ambas muestras como si-
gue:

Las muestras se calientan independientemente a 40°C
y se separan en dos capas.

15 La fase grasa se desgasifica bajo alto vacío a 80°C
como se describe en J.A.O.C.S. 38, 40-44 (1961) y los pro-
ductos de desgasificación se extraen con 15 ml de éter.

La solución etérea se concentra por evaporación has-
ta 40 microlitros y se somete a cromatografía gaseosa ra-
diactiva en un sistema gas-radiocromatográfico Nuclear Chi-
cago modelo 4998. En la muestra A¹ ya no puede detectarse
20 nonanal marcado radiactivo y en B¹ todavía hay presentes al-
rededor de 0,0002 mg.

Por lo tanto, en la muestra A¹ queda mucho menos del
25 75 % de la cantidad de nonanal radiactivo, calculado sobre
la cantidad final de nonanal radiactivo en la muestra B¹.

Quando se prepara la muestra A¹¹ de forma idéntica
a la A¹ antes descrita, a excepción de que el nonanal radiac-
tivo se sustituye por una cantidad igual de 6-trans-nonanal,
30 un panel de catadores experimentados constituidos por 10 mie



411571

1 bros llegó a la conclusión de que ya después de 1 día de
almacenamiento el sabor había mejorado considerablemente y
que al cabo de 3 semanas de almacenamiento en cajas de plás-
tico cerradas a 15°C en la oscuridad y después de 8 semanas
5 de almacenamiento bajo las mismas condiciones, no podía de-
tectarse organolépticamente nada de 6-trans-nonenal. En la
muestra de control B¹¹, preparada de forma idéntica a la
B¹, a excepción de que el nonenal radiactivo fue sustituí-
do por la misma cantidad de 6-trans-nonenal, el panel de ca-
tadores observó un intenso aroma secundario al cabo de 3 se-
10 manas de almacenamiento bajo condiciones idénticas a las de
la muestra A¹¹.

EJEMPLO 2

15 Se preparó otra muestra de margarina en forma idénti-
ca a la A¹ antes descrita, a excepción de que no se agregó
nonenal radiactivo marcado. La margarina se degustó inmedia-
tamente después de su producción y al cabo de 3 semanas de
almacenamiento en cajas de plástico a 15°C en la oscuridad,
por un panel de catadores experimentados de 10 miembros. Se
llegó a la conclusión de que la margarina almacenada tenía
20 un sabor apreciablemente mejor que el producto recién prepa-
rado.

EJEMPLO 3

25 Se repitió el Ejemplo 2, a excepción de que en la fa-
se grasa el 87 % de aceite de girasol parcialmente autooxi-
dado se sustituyó por 43,5 % de aceite de girasol recién re-
finado y 43,5 % de aceite de soja recién refinado. Un panel
de catadores experimentados de 5 miembros no pudo detectar
ningún aroma secundario aldehídico en esta mezcla grasa y
30 en la margarina preparada a partir de la misma, incluso des-

411571



1 pués de 3 semanas de almacenamiento a 15°C en cajas de plástico en la oscuridad.

5 El experimento B¹ se repitió también con la fase grasa del Ejemplo 3 y el mismo panel de catadores prefirió con mucho la muestra que contenía el sistema enzimático sobre la muestra sin sistema enzimático.

EJEMPLO 4

10 Se repitió el Ejemplo 3, a excepción de que el aceite de soja fue sustituido por aceite de cártamo recién refinado. El panel de catadores llegó a las mismas conclusiones.

EJEMPLO 5

15 Se preparó otra muestra de margarina de forma idéntica a la A¹, a excepción de que ahora se agregaron a la fase grasa 0,6 mg/kg de 2,3-³H-nonanal. Después de 3 semanas de almacenamiento como se describe en el Ejemplo 1, solamente permaneció en la emulsión el 7 % del 2,3-³H-nonanal, calculado sobre la cantidad inicialmente agregada, mientras que en una muestra de control a la que no se añadió sistema enzimático alguno permanecieron por lo menos dos tercios de la cantidad de 2,3-³H-nonanal.

EJEMPLO 6

20 Se repitió el Ejemplo 5, a excepción de que ahora se añadió 7,5 % de sal común, calculado sobre la fase acuosa. Después de 3 semanas de almacenamiento como se describe en el Ejemplo 1, solamente quedaba el 28 % de la cantidad del 2,3-³H-nonanal originalmente añadida.

EJEMPLO 7

25 Se repitió el Ejemplo 5, a excepción de que ahora el sistema enzimático se sustituyó por NADPH₂ y NADP. Se

30

23 JUN



411571

1 obtuvieron resultados similares.

EJEMPLO 8

5 Se preparó una emulsión de aceite en agua como sigue:
15 15 % de leche en polvo descremada, 2,5 % de caseinato sódico en polvo, 4,0 % de mantequilla de leche dulce en polvo y 0,1 % de fosfato disódico se disolvieron en 71,4 % de agua. La solución fue desaireada y se añadió 7 % de aceite de maíz parcialmente autooxidado, después de lo cual la mezcla se homogeneizó dos veces (a 175 kg/cm² y 125 kg/cm²) a la temperatura ambiente. Unos frascos lavados con nitrógeno se llenaron con la emulsión, se cerraron y después se esterilizaron calentándolos durante 12 minutos a 116°C.

15 A 125 ml de una muestra de la emulsión recién preparada se añadieron 0,6 mg de ADH y 2,5 mg de NADH₂ disueltos en 0,5 ml de solución reguladora de fosfato (Sörensen). Esta muestra se almacenó junto con una muestra de control idéntica, a la que, sin embargo, no se añadió sistema enzimático. Al cabo de 3 semanas de almacenamiento a 15° en la oscuridad, un panel de catadores de 10 miembros llegó a la conclusión de que el aroma de la emulsión que contenía enzima era considerablemente mejor que el de la muestra de control.

EJEMPLO 9

25 Se repitió el Ejemplo 1, a excepción de que se utilizó un unto de pocas calorías conteniendo 40 % de una grasa margarínica y 60 % de agua corriente acidulada hasta un pH de 5,0. La fase grasa contenía 70 % de un aceite de soja líquido parcialmente autooxidado y 30 % de grasas parcialmente hidrogenadas, un emulgente y la misma cantidad de aroma secundario aldehídico por kg de grasa que la utilizada en

30

411571

23 JUN



1 el Ejemplo 1, Por kg de grasa, se añadió la misma cantidad
 de $NADH_2$ y ADE en el caso de la emulsión conteniendo enzi-
 ma. Mediante análisis gas-radiocromatográfico y determina-
 5 ción organoléptica posterior, se llegó a la conclusión de
 que había presentes enzimas suficientes para reducir la -
 cantidad de aromas secundarios aldehídicos a mucho menos -
 del 75 % de la cantidad que finalmente permaneció en una -
 muestra de control a la que no se añadieron enzimas.

10 En resumen, la Patente de Invención que se so-
 licita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15 1. Procedimiento para la preparación de una
 emulsión acuosa mejorada que tiene un contenido en grasas de
 3 a 85 % en peso, por emulsionar una fase acuosa de un pH
 de 4 a 7 con una fase grasa que contiene aceites líquidos
 poli-insaturados, caracterizado porque los aromas secunda-
 rios de aldehídos formados por la auto-oxidación de la fa-
 se grasa se convierten en alcoholes mediante su reacción -
 con un sistema enzimático que se ha agregado a la emulsión
 20 en una concentración de 5 a 100 mm/kg de alcohol-deshidroge-
 nasa, calculada como alcohol-deshidrogenasa con una activi-
 dad específica de 200 unidades internacionales/mg, y 20 a
 800 mm/kg de un co-enzima donador de protones.

25 2. Procedimiento según la Reivindicación 1 en
 el que las aldehidas se convierten en alcoholes mediante -
 reacción con un sistema enzimático que contiene formas re-
 ducidas de nicotinamida-adenina-dinucleótido o nicotamida-
 adenina-dinucleótido fosfato como co-enzima.

30 3. Procedimiento según cualquiera de las Rei-
 vindicaciones 1 ó 2, en el que las aldehidas se convierten

ME

411571

23



1 en alcoholes mediante reacción con un sistema enzimático que contiene de 3 a 85 % de grasa.

5 4. Procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, en el que las aldehidas se convierten en alcoholes mediante reacción con un sistema enzimático - que contiene aceites líquidos que contienen como mínimo - 40 % de ácidos grasos poli-insaturados.

10 5. Procedimiento según una o mas de las precedentes reivindicaciones en el que las aldehidas se convierten en alcoholes mediante reacción con un sistema enzimático que contiene una margarina que comprende una fase acuosa a un pH de 4,5-7 dispersada en 85-40 partes de grasa.

15 6. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que las aldehidas se convierten en alcoholes mediante reacción con un sistema enzimático en el que la fase acuosa comprende leche.

20 7. Procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que las aldehidas se convierten en alcoholes mediante reacción con un sistema enzimático que contiene de 5 a 100 mg/kg de alcohol deshidrogenasa calculada como alcohol-deshidrogenasa de una actividad específica de 200 unidades internacionales/mg y 20-800 mg/kg de co-enzima.

25 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que las aldehidas se convierten en alcoholes mediante reacción con un sistema enzimático que contiene de 10 a 50 mg/kg de alcohol-deshidrogenasa, calculada como alcohol-deshidrogenasa de una actividad específica de 200 unidades internacionales/mg y 20-300 mg/kg de un co-enzima.

30 9. Se reivindica por último como objeto sobre

ME

