(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 362 522**

(21) Número de solicitud: 200931206

(51) Int. CI.:
A23L 1/221 (2006.01)
B01D 11/02 (2006.01)
A23L 1/33 (2006.01)
A23L 1/327 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN B1

(22) Fecha de presentación: **21.12.2009**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **07.07.2011**

Fecha de la concesión: **03.05.2012**

(45) Fecha de anuncio de la concesión: **16.05.2012**

(45) Fecha de publicación del folleto de la patente: **16.05.2012**

(73) Titular/es:
IDOKI SCF TECHNOLOGIES, S.L.
PARQUE TECNOLOGICO BIZKAIA, ED. 502
48160 DERIO, Bizkaia, ES y
UNIVERSIDAD DE BURGOS

(72) Inventor/es:
BELTRAN CALVO, SAGRARIO;
MARTINEZ VELASCO, RODRIGO;
SANZ DIEZ, MARIA TERESA;
ROVIRA CARVALLIDO, JORDI;
JAIME MORENO, ISABEL y
IÑARRA CHASTAGNOL, BRUNO

(74) Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

(54) Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE CONCENTRADOS AROMÁTICOS A PARTIR DE SUBPRODUCTOS DE MARISCOS MEDIANTE EXTRACCIÓN CON FLUIDOS SUPERCRITICOS O SUBCRITÍCOS.**

(57) Resumen:
Procedimiento para la obtención de concentrados aromáticos a partir de subproductos de crustáceo mediante extracción con fluidos supercríticos o subcríticos:
Procedimiento para la obtención de concentrados aromáticos a partir de subproductos de la industria procesadora de marisco, fundamentalmente crustáceos, mediante extracción con fluidos sub- o supercríticos, fundamentalmente dióxido de carbono, con presiones de extracción entre 60 y 500 bar, temperaturas de extracción entre 20 y 80ºC, presiones de separación entre 30 y 60 bar y temperaturas de separación entre -20 a 30ºC, en donde el extracto que contiene los compuestos orgánicos responsables del aroma se recoge en un material alimentario adsorbente, que posteriormente se somete a un proceso de liofilización o secado por pulverización, tras el cual se obtiene un material pulverulento, estable e inodoro a temperatura ambiente que contiene las sustancias características del aroma de marisco.

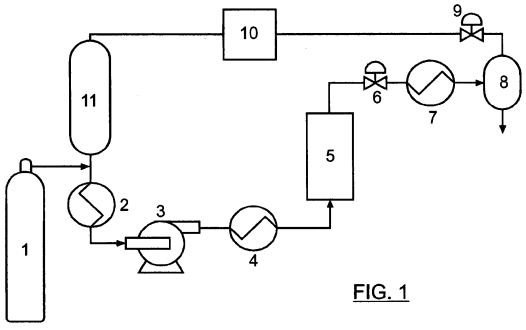


FIG. 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

ES 2 362 522 B1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de concentrados aromáticos a partir de subproductos de mariscos mediante extracción con fluidos supercríticos o subcríticos.

Campo de la invención

La presente invención se engloba en el sector de los alimentos y/o productos alimenticios obtenidos del mar, en particular crustáceos, de manera concreta, en la separación de compuestos orgánicos responsables del aroma, mediante extracción por disolventes.

Estado de la técnica

En las últimas décadas, se han propuesto varios procesos para la obtención de concentrados con el aroma y el sabor del marisco. En 1970, Gray [Gray, R.D., Food Flavoring Composition. 1970] patentó un proceso partiendo de caparazones y material fibroso del que se retira previamente la carne de marisco. El proceso requiere la limpieza de los caparazones, eliminando las vísceras residuales presentes, y la molienda húmeda de los subproductos para la obtención de una pasta que posteriormente se acidifica y s somete a secado por pulverización para obtener partículas con el aroma y sabor deseados. El principal objetivo de Gray fue la obtención económicamente viable de un concentrado que presentara la mínima cantidad de humedad posible, estable durante largos periodos de almacenamiento, y con buenas características organolépticas. No obstante, en 1979, Henneberry e Idziak [Henneberry, G.O. and Idziak, E.S., Extraction of flavour and colourfrom shellfish waste. 1979] encontraron que este producto presentaba escasa aceptabilidad debido a la presencia de cáscaras residuales y a su elevado contenido en calcio. Por ello, propusieron otro método basado en la adición de enzimas proteolíticas sobre una pasta previamente filtrada para obtener extractos solubles en agua que posteriormente se secan para obtener un extracto en polvo con el aroma, sabor y color deseados.

En 1984, Noda *et al*. [Noda, M., Sakasai N., Someya S., Honda Y., Nobuhara A., Preparation of seasoning. 1984] prepararon un aderezo libre de olor a pescado mediante la descomposición enzimática de diferentes tipos de marisco y la adición de sustancias (e.g.: 2,6-dimetoxifenol, guayacol o 3-metilguayacol) que proporcionan notas ahumadas al producto final.

Por otro lado, Oonishi y Satou [Oonishi, J. and Satou, K., Pulverization of aqueous extract of fish, shellfish and/or cattle meat. 1984] se centraron en la obtención de un material pulverulento con el aroma y sabor de marisco, mezclando un extracto acuoso de marisco con dextrinas solubles en agua y posterior liofilización o secado por pulverización. Este tratamiento previene la absorción de humedad, aglomeración, decoloración y desarrollo de olores manteniendo el delicado aroma del marisco.

En 1984, Nishikawa [Nishikawa, F., Preparation of natural seasoning. 1984] obtuvo un aderezo natural, con un fuerte poder aromático, mediante un proceso consistente en moler el marisco fresco hasta obtener partículas finas, añadir agua y sal, ajustar el pH de la mezcla (opcionalmente se pueden añadir protesasas), descomponer los lípidos y las proteínas mediante un proceso de autodigestión enzimática, dejar reaccionar la mezcla durante un periodo de 7-30 días, extraer con agua caliente y desalar y concentrar mediante ósmosis inversa.

Este mismo autor, en 1985 [Nishikawa, F., Preparation of seasoning extract. 1985], obtuvo un concentrado de bajo coste, con bajo contenido en sal y con aroma y sabor mejorados. Este proceso está basado en la descomposición enzimática de una sopa de marisco de la que se han retirado los sólidos no solubles y los aceites, para obtener sustancias de bajo peso molecular, como aminoácidos, etc. Por otra parte, las sustancias responsables de la formación de coloración marrón en el extracto, los componentes amargos tales como Mg, Ca, etc., y los componentes iónicos de bajo peso molecular se eliminan mediante electrodiálisis, de manera que se incrementa la proporción de componentes responsables del aroma y el sabor. Posteriormente, la sopa se concentra mediante un proceso de ósmosis inversa y evaporación a vacío del disolvente.

Por su parte, Okomura y Suzuki [Jiyouji, O. and Yasuko, S., Preparation of extract of shellfish meat. 1986] obtuvieron un concentrado de marisco con unas excelentes características organolépticas cociendo el marisco, pelándolo y posteriormente tratando el caldo obtenido con un material adsorbente, como carbón activo en polvo, calentando con agitación, con enfriamiento posterior y separando el sólido adsorbente mediante filtración. El filtrado lo concentraron por evaporación a vacío obteniendo un líquido concentrado con un contenido en sólidos del 65%. Este producto final posee una excelente palatabilidad y destaca la ausencia de malos olores como el olor a mar y sabores desagradables como amargor o astringencia que presenta el caldo de cocción original.

En 1987 Yoshikawa [Yoshikawa, M., Production of fermented flavor. 1987] diseñó un proceso de fermentación para la obtención de un concentrado aromático. El proceso consiste en hacer reaccionar un extracto de marisco con bacterias pertenecientes al género Lactobacillus, Streptococcus o Pediococcus, o añadiendo además levaduras pertenecientes al género Saccharomyces y/o moho de Koji perteneciente al género Aspergillus.

En 1988, Ishii [Ishii, K., Clarification of fish and shellfish extract. 1988] obtuvo un concentrado estable y con excelentes características organolépticas, sometiendo una sopa de marisco a una etapa de concentración seguida de ultrafiltración o viceversa, con una etapa final de intercambio iónico en ambos casos.

En 1989, Usui *et al*. [Usui K.; Ogawa M.; Takai K.; Sato T.; Tanaka M.; Serizawa I., Process for preparation of shellfish extract concéntrate, and shellfish extract concéntrate. 1989] observaron que un extracto convencional de marisco, en concreto de ostras, obtenido mediante concentración del caldo residual en la industria de procesado del mismo (enlatado), contiene por lo general los componentes responsables del aroma y sabor de marisco (e.g.: ácido glutámico) o componentes potenciadores del aroma (e.g.: glucógeno), pero también diversas sustancias de coloración negra y marrón que proporcionan al extracto, además de un color no aceptable en muchos productos, olores amargos, irritantes y picantes y un sabor pesado y graso. Estos compuestos de coloración marrón y negra son productos de la reacción de Maillard, producida por compuestos que contienen el grupo amino, por lo general aminoácidos, y grupos carbonilo, generalmente azúcares. Las reacciones de Maillard en las que intervienen azúcares reductores provocan en el caldo una reducción del valor nutritivo del caldo y deterioro de los componentes del sabor. Por tanto, estos autores propusieron utilizar adsorbentes, formados fundamentalmente por un compuesto inorgánico de magnesio de gran área superficial, para eliminar de los caldos las sustancias precursoras de estos compuestos de coloración negra y marrón, sin reducir de manera sustancial los compuestos responsables del aroma y el sabor y nutritivos presentes en el caldo. Posteriormente se concentra el líquido refinado en atmósfera no oxidante.

En 1994, Sakamoto [Sakamoto, K., Preparation of seasoning oil of crustacean. 1994] preparó un aderezo consistente en un aceite de color rojo-anaranjado obtenido a partir de los subproductos de marisco, sometiendo los materiales a un proceso de fritura, cocción, separación de los aceites y las grasas, adición, de un agente antioxidante y purificación del mismo. El resultado fue un aceite con un olor menos intenso que los aderezos comerciales, pero más próximo al natural de los crustáceos y con la posibilidad de variar sus características organolépticas en función de las condiciones de fritura.

En 2003, Kuroda y Nishimura [Kuroda, M. and Nishimura, Y., Fish and shellfish extract improved in flavor and method for producing the same. 2003] obtuvieron un extracto de marisco sin olor a pescado y con sabor mejorado. El método desarrollado consiste en ajustar el pH del extracto entre 3,5 y 4,8, eliminar los productos insolubles mediante filtración o centrifugación, ajustar el pH del filtrado entre 5 y 7, añadir y mezclar 5-20% de Kieselguhr y filtrar la mezcla y/o añadir un azúcar y disolverlo agitando y posteriormente calentar la mezcla entre 100 y 150ºC durante 1 a 60 minutos.

En 2004, Sato y Yoshikawa [Sato, T. and Yoshikawa, H., Crustacean or shellfish flavor and food. containing the same. 2004] propusieron un método sencillo consistente en calentar una mezcla de extracto de crustáceo o marisco, aminoácidos y azúcares, seguida de una destilación del producto obtenido. El aroma y sabor obtenidos tenían características organolépticas que recordaban al marisco asado.

En 2005, Kawasaki [Kawasaki, K., Method for producing flavor of crustacean. 2005] llevó a cabo la formulación del aroma asociado a los crustáceos empleando para ello materiales sintéticos de perfumería de diferente naturaleza química para crear un producto con el aroma y sabor naturales de los crustáceos.

Hayakawa *et al* [Hayakawa, T. and Yamakazi, T., Smoked fish and shellfish flavor. 1993] y Hayashi *et al*. [Hayashi, M. and Sugimoto, K., Roasted fish and shellfish flavor. 1993] obtuvieron un aroma de pescado y marisco ahumado y a la parrilla, mediante extracción con dióxido de carbono en condiciones subcríticas y supercríticas mezclado con cosolvente (mezcla de agua y alcohol), a partir de distintos pescados y mariscos que en la mayor parte de los casos habían sido previamente secados, asados a la parrilla o en el horno, o ahumados. Los autores afirman que esta técnica evita los problemas que presentan los concentrados obtenidos mediante métodos tradicionales como la destilación por arrastre con vapor o la extracción con disolventes orgánicos, como son la carencia de ciertas características organolépticas presentes en el pescado o marisco a la parrilla, baja intensidad, corta durabilidad y baja palatabilidad. El concentrado obtenido fue mezclado con una sustancia adsorbente, homogeneizado y posteriormente sometido a secado por pulverización o liofilización para obtener un polvo con el aroma deseado.

Descripción de la invención

La presente invención, propone la obtención de concentrados naturales a partir de subproductos de la industria de procesado de marisco, principalmente exoesqueletos. El proceso que se protege en esta patente consiste en la extracción de los compuestos responsables del aroma y el sabor más característicos de marisco, especialmente crustáceos, utilizando fluidos en condiciones subcríticas o supercríticas, especialmente dióxido de carbono puro, sobre matrices constituidas por subproductos de la industria de procesado de marisco, fundamentalmente caparazones de crustáceos. Al contrario que en la propuesta de Hayakawa *et al* [Hayakawa, T. and Yamakazi, T., Smoked fish and shellfish flavor. 1993] y Hayashi *et al*. [Hayashi, M. and Sugimoto, K., Roasted fish and shellfish flavor. 1993], en la presente propuesta no se utilizan co-solventes, lo que hace que el presente proceso sea más sencillo ya que se evita la utilización de disolventes orgánicos, y por tanto su separación final de los extractos obtenidos.

La experimentación realizada para optimizar este proceso se llevó a cabo en una planta semi-piloto de extracción con fluidos supercríticos, ó subcríticos, diseñada y construida en el Área de Ingeniería Química de la Universidad de Burgos, que consta de una bomba de diafragma (Lewa) de membrana metálica y cabezal refrigerado, un extractor de acero inoxidable AISI-316 de 2 litros de capacidad, un separador de apertura fácil de medio litro, un equipo de frío que permite la recirculación del dióxido de carbono y distintos baños termostáticos, resistencias, y válvulas que permiten fijar la presión y temperatura deseadas en cada una de las fases del proceso (ver Figura 1).

El proceso de la invención, para la obtención de concentrados aromáticos a partir de subproductos de mariscos mediante extracción con fluidos sub- o supercríticos sin co-solventes, comprende las etapas de:

- Recuperación de subproductos de la industria procesadora de mariscos, especialmente de cocederos de diferentes especies de crustáceos, consistentes fundamentalmente en el exoesqueleto del animal.

- Pretratamiento mecánico de los subproductos para facilitar la extracción de los compuestos responsables de aroma y el sabor del marisco.

- Extracción de los compuestos responsables de aroma y el sabor del marisco mediante contacto continuo con el fluido comprimido (sub- o supercrítico).

- Recirculación continua del fluido al proceso de extracción una vez separados los compuestos responsables de aroma y el sabor del marisco en un separador mediante reducción de la presión y la temperatura del disolvente.

- Realizar las etapas anteriores de extracción y recirculación durante el tiempo suficiente para extraer los componentes de interés.

- Recuperación final de los compuestos de interés recogidos en el separador mediante despresurización a baja temperatura, para liberar el fluido (por ejemplo, dióxido de carbono) minimizando en la medida de lo posible la pérdida de volátiles durante dicha despresurización.

La separación del disolvente (por ejemplo, CO_2) para su recirculación se produce en el separador. Esta separación se puede conseguir mediante una reducción de presión y temperatura que provoca la precipitación de los compuestos disueltos en el extractor. El rendimiento de este proceso de separación se puede favorecer incluyendo en el separador distintas sustancias alimenticias que actúan como materiales adsorbentes reteniendo los compuestos volátiles de interés.

Los parámetros de proceso estudiados, para la obtención de concentrados aromáticos a partir de subproductos de mariscos mediante extracción con fluidos sub- o supercríticos sin co-solventes, son: presión de extracción entre 60 y 500 bar, temperatura de extracción entre 20 y 80ºC, presión de separación entre 30 y 60 bar, temperatura de separación de -20 a 30ºC y temperatura de recuperación final de los compuestos de interés de -10 a 5ºC. Se ha estudiado la influencia de todos ellos en la cantidad y calidad de los concentrados aromáticos obtenidos.

En el caso de que los extractos no se recojan sobre un adsorbente, éste se añade al extracto con posterioridad. Una etapa final de liofilización de la mezcla adsorbente + extracto proporciona un concentrado aromático estable que muestra sus características organolépticas cuando se lleva a disolución en su uso final.

La etapa final de secado también se puede llevar a cabo mediante secado por pulverización, dando lugar a un concentrado aromático con apariencia y características finales diferentes.

Los concentrados aromáticos obtenidos se analizaron mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas para la detección de los compuestos, previa concentración de los mismos mediante extracción dinámica en fase sólida (SPDE, Solid Phase Dynamic Extraction). Se utilizó un cromatógrafo de gases (Agilent 6890N) acoplado a un espectrómetro de masas (Agilent 5973i) y un muestreador automático (CTC-Combi-Pal). La técnica SPDE ha sido empleada como técnica de concentración de los analitos de interés para su posterior análisis, pues otras técnicas que vienen siendo utilizadas, como la evaporación a presión atmosférica o la evaporación al vacío, conducen a la pérdida parcial de estos compuestos debido a sus elevadas volatilidades.

En los concentrados aromáticos obtenidos se han identificado más de un centenar de compuestos responsables del aroma de crustáceo cocido, entre los que se encuentran aldehídos, alcoholes, cetonas, compuestos nitrogenados (pirazinas, piridinas, aminas, índoles), furanos, ésteres, terpenos hidrocarburos alifáticos saturados e insaturados, hidrocarburos aromáticos y compuestos organoazufrados (sulfuros, tiazoles).

Breve descripción de las figuras

Se complementa la presente memoria descriptiva, con un juego de figuras, ilustrativas del ejemplo preferente, y nunca limitantes de la invención.

Figura 1

La Figura 1 describe el esquema de funcionamiento de la planta de extracción con fluidos supercríticos que se compone de:

1. Fuente del fluido de extracción, pudiendo ser un depósito de CO_2.

2. Intercambiador de calor que funciona como sub-enfriador.

3. Sistema de presurización del fluido, pudiendo tratarse de una bomba o compresor, para elevar la presión del fluido hasta los valores de proceso, pudiendo ser esta superior a la presión crítica del fluido.

4. Calentador de la corriente, para elevar la temperatura del fluido hasta el valor de proceso, pudiendo ser esta superior a la temperatura crítica del fluido.

5. Extractor para sólidos, que se emplea para contener el sólido a ser extraído y a través del cual circula el fluido comprimido.

6. Elemento de control de presión, generalmente válvula de control de presión aguas arriba.

7. Intercambiador de calor, se emplea para ajustar la temperatura del fluido y por tanto la temperatura de proceso en el separador.

8. Separador, puede ser de tipo gravitatorio, ciclónico o evaporativo y puede contener o no algún agente adsorbente.

9. Elemento de control de presión de separador, suele ser una válvula de control de presión aguas arriba.

10. Condensador del fluido, se trata generalmente de un intercambiador de calor cuya labor es enfriar el fluido por debajo de su temperatura de rocío, si bien puede estar precedido de un compresor para aumentar la temperatura de rocío del fluido.

11. Pulmón para recirculación del fluido.

El sistema puede estar compuesto de varios extractores (ítem 5) que se pueden trabajar en serie o en paralelo y pueden cargarse y descargarse de forma alterna. Las partes 7, 8 y 9 pueden repetirse varias veces con objeto de fraccionar el extracto obtenido.

Figura 2

La Figura 2 presenta el efecto de la temperatura de extracción en el número de aldehídos, alcoholes o cetonas extraídos.

La influencia de la temperatura en estos procesos es compleja. Un aumento de temperatura, aunque provoca la disminución de la densidad del disolvente, puede ser responsable del aumento del poder de solvatación debido al aumento que se produce en la presión de vapor del soluto.

En la Figura 2 se observa que el número de aldehídos y cetonas extraídos aumenta con la temperatura de extracción; sin embargo el efecto de la temperatura sobre los alcoholes parece ser el contrario. Este comportamiento se puede explicar en base a la mayor volatilidad que normalmente presentan los aldehídos y las cetonas frente a los alcoholes ya que la formación de enlaces por puente de hidrógeno es mas difícil en un grupo carbonilo que en un grupo hidroxilo.

Modo de realización de la invención

Preámbulo

Los principales subproductos de la industria del procesado de marisco son caldos, exoesqueletos y vísceras. Estos subproductos han generado gran interés en los últimos años debido a la presencia de un numeroso grupo de sustancias de interés en la industria alimentaria entre los que se encuentran polisacáridos (como la quitina), colorantes (como la astaxantina), antioxidantes, sustancias responsables del sabor y aroma de marisco y ácidos grasos poliinsaturados.

La industria alimentaria demanda concentrados de aroma y sabor de marisco para su utilización en sopas, salsas, caldos, etc. En la actualidad, se valoran sobre todo los concentrados naturales obtenidos directamente a partir de marisco mediante procesos físicos que no alteren la percepción olfativa y gustativa original.

Una forma económicamente atractiva de obtener dichos concentrados, es mediante la extracción de los compuestos responsables del aroma y el sabor, de los subproductos generados en la industria del procesado de marisco. En este sentido, se han identificado gran cantidad de compuestos volátiles en los subproductos del procesado de marisco, como la jaiba [Chung, H.Y. and Cadwallader, K.R., *Volatile components in Blue Crab (Callinectes sapidus) meat and processing by-product*. Journal of Food Science, 1993. 58(6): p. 1203-1207], la cigala [Baek, H.H. and Cadwallader, K.R., *Volatile Compounds in Flavor Concentrates Produced from Crayfish-Processing Byproducts with and without Protease Treatment*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1996. 44: p. 3262-3267] o la gamba [Mandeville, S., Yaylayan, V. and Simpson, B., *GC/MS Analysis of Flavor-Active Compounds in Cooked Commercial Shrimp Waste*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1992. 40(7): p. 1275-1279]. Por lo que estos subproductos pueden suponer una fuente importante en la recuperación de los compuestos responsables del aroma de estas especies.

El aroma de marisco fresco ha sido definido como dulce, con inconfundibles notas vegetales, a menudo acompañadas de una nota metálica y un olor a pescado de intensidad variable [Spurvey, S., Pan, B.S. and Shahidi, F., *Flavour of shellfish, in Flavor of Meat, Meat Products and Seafoods*, Shahidi, F., Editor. 1998, Springer. p. 159-196], Los principales compuestos responsables del aroma de crustáceo fresco son aldehídos y alcoholes insaturados. Por otra parte, el aroma de marisco cocinado se caracteriza por la presencia de numerosos compuestos de características químicas muy diferentes, como alcoholes, aldehídos, cetonas, furanos, pirazinas, hidrocarburos alifáticos saturados e insaturados, hidrocarburos aromáticos, compuestos organoazufrados, compuestos nitrogenados, ésteres y terpenos, en proporciones determinadas. Este hecho hace que la obtención de un concentrado aromático característico a partir de una matriz compleja, como es un alimento, sea un problema complejo.

La extracción con dióxido de carbono supercrítico o subcrítico, frente a técnicas convencionales como la extracción con disolventes orgánicos, la adsorción o la destilación-extracción simultánea, ofrece importantes ventajas ya que permite operar con un agente de separación que no ocasiona ningún residuo en el producto final, permite operar en un amplio rango de condiciones de presión y temperatura de extracción, posibilitando ajustar el poder disolvente del dióxido de carbono, y averiguar cuales son las condiciones adecuadas para la extracción de los compuestos responsables del aroma de marisco y permite operar a temperaturas bajas, lo que evita la degradación de aquellos compuestos que sean termolábiles. Por otro lado, las condiciones de separación del extracto y el disolvente son variables a tener en cuenta, debido a que la mayor parte de los componentes del concentrado aromático presentan presiones de vapor elevadas, lo que dificulta en gran medida la separación completa del dióxido de carbono de los compuestos de interés. Si la presión de separación no es lo suficientemente baja, muchos de los compuestos podrían quedarse en la fase gas dando lugar a un bajo rendimiento del proceso o una modificación del perfil aromático del concentrado final.

Por estas razones, el empleo de dióxido de carbono en condiciones supercríticas o subcríticas como agente de separación se ha convertido en una práctica habitual para la recuperación de aromas de muy diversas matrices alimentarias.

Descripción de un ejemplo de realización

Se realizó la extracción de exoesqueletos de buey de mar en la planta piloto del laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad de Burgos. Se utilizaron 600 gramos de materia prima y se realizó la extracción en rangos de presión y temperatura de extracción de 150-200 bar y 25-75ºC respectivamente. La presión en el separador se mantuvo en el intervalo de 30-50 bar. La extracción se realizó con recirculación del disolvente durante un periodo de 60-120 minutos.

El extracto obtenido en el separador presentaba dos fases; una fase acuosa y una fase oleaginosa de color rojo-anaranjado, debido a la co-extracción de lípidos, en su mayor parte ácidos grasos insaturados (70%), y pigmentos carotenoides presentes en ciertas especies de marisco. La cantidad de fase orgánica aumentaba con la presión de extracción. La influencia de la temperatura en estos procesos es más compleja ya que un aumento de temperatura disminuye la densidad del disolvente, y por tanto su poder disolvente, pero aumenta la presión de vapor del soluto, y por tanto su solubilidad. En la Figura 2 se observa que el número de aldehídos y cetonas extraídos aumenta con la temperatura de extracción; sin embargo el efecto de la temperatura sobre los alcoholes parece ser el contrario. Este comportamiento se puede explicar en base a la mayor volatilidad que normalmente presentan los aldehídos y las cetonas frente a los alcoholes ya que la formación de enlaces por puente de hidrógeno es mas difícil en un grupo carbonilo que en un grupo hidroxilo.

La presencia de ácidos grasos en los extractos provoca la formación de compuestos que proporcionan al extracto características organolépticas no deseadas durante su almacenamiento. Estos compuestos formados a partir de la oxidación de la fracción lipídica son esencialmente hidrocarburos saturados (en su mayor parte alcanos ramificados y compuestos derivados del ciclohexano), hidrocarburos insaturados, aldehídos saturados y ácidos grasos de cadena corta.

El perfil aromático de los extractos se determinó mediante cromatografía de gases con detección por espectrofotometría de masas, después de concentrar los compuestos contenidos en el espacio de cabeza de las muestras a analizar mediante SPDE. El análisis de las dos fases recogidas en el separador de la planta EFSC condujo a la identificación de más de 150 compuestos responsables del aroma de los crustáceos. La mayor parte de los compuestos identificados se encontraba en la fase acuosa. Los compuestos que aparecen en mayor proporción en el espacio de cabeza de los extractos obtenidos son aldehídos, en concreto aldehídos insaturados como (E)-2-pentenal, (E)-2-hexenal, (E,E)-2,4-heptadienal, (E)-2-octenal o (E,Z)-2,6-nonadienal, que proporcionan buenas características organolépticas a los extractos. También los aldehídos saturados (hexanal, heptanal, octanal, nonanal y decanal) y aldehídos aromáticos (benzaldehído, fenilacetaldehído) se encuentran en proporciones elevadas.

Los alcoholes saturados presentan en la mayor parte de los casos elevados umbrales de percepción olfativa en fase acuosa, por tanto apenas contribuyen a la calidad final del extracto. Por su parte los alcoholes insaturados presentan valores mucho menores por lo que su contribución es muy notable. Asimismo estas sustancias se encuentran asociadas a aromas afrutados y dulces En los extractos, se encontraron fundamentalmente alcoholes insaturados y fenoles, destacando como compuestos mayoritarios en la mayor parte de los extractos 1-penten-3-ol, 1-octen-3-ol, y (5Z)-1,5-octadien-3-ol. Los fenoles son compuestos que generalmente se presentan en los subproductos de marisco formados a partir de la degradación térmica de lignina y proporcionan un aroma a madera, ahumado y picante.

Las cetonas, por su parte, proporcionan un aroma dulce, floral y afrutado en los crustáceos. Los extractos contienen gran cantidad de estos compuestos, presentándose cetonas alifáticas (saturadas e insaturadas) cetonas aromáticas y dicetonas. Se encuentran como compuestos mayoritarios cetonas que presentan cinco y ocho átomos de carbono en su molécula, como es el caso de 1-penten-3-ona, 2,5-pentanodiona, 1-octen-3-ona y 3,5-octadien-2-ona.

A su vez se han encontrado en menores cantidades compuestos heterocíclicos como pirazinas, piridinas, furanos y compuestos organoazufrados. La mayor parte de estos compuestos no se encuentra formando parte del aroma de los subproductos de buey de mar empleados en este trabajo como material de partida. Estos compuestos se forman cuando se someten los subproductos a un tratamiento térmico ya que tienen lugar reacciones de Maillard. Las reacciones de Maillard, son importantes en la formación del aroma de los alimentos cocinados. Son reacciones entre péptidos y azúcares reductores que conducen a la formación de compuestos volátiles, entre los que se incluyen los compuestos heterocíclicos anteriormente citados. Las pirazinas son compuestos importantes a la hora de evaluar el aroma global del extracto obtenido, pues aportan al aroma global del extracto notas a patata cocida y frutos secos. En los extractos se han encontrado fundamentalmente alquilpirazinas, exceptuando el caso de la 2-acetilpirazina. El compuesto 2,5-dimetilpirazina es el único heterociclo presente en el material de partida y se encuentra como componente mayoritario de este tipo de compuestos en los extractos. La piridina al encontrarse en concentraciones bajas en los extractos aporta buenas características organolépticas a los mismos. En cuanto a los furanos, 2-pentilfurano y 2-(1-pentenil)furano son los compuestos mayoritarios en este grupo. Ambos compuestos se forman a partir de la autooxidación de linoleato, éster del ácido linoleico que representa el 1% de los ácidos grasos presentes en el aceite co-extraído junto con el extracto acuoso. El primero de ellos proporciona al extracto características organolépticas indeseadas (rancidez). Sin embargo, el segundo aporta notas de regaliz al extracto. Los compuestos organoazufrados generalmente se encuentran en pequeñas cantidades. No obstante, presentan umbrales de percepción olfativa muy bajos, lo cual les hace sustancias aromatizantes muy potentes y contribuyen de forma importante al aroma global del extracto obtenido. Dentro de este tipo de compuestos han sido identificados sulfuras alifáticos, como el dimetil trisulfuro (encontrado previamente en muchos crustáceos tratados térmicamente como subproductos de cigala) que contribuye con un aroma verde, o bien heterociclos, más concretamente tiazoles como 2-acetiltiazol y 1,2-benzotiazol, formados térmicamente durante el proceso a través de la reacción de aminoácidos azufrados, especialmente cisteína, con azúcares reductores (reacciones de Maillard). Asimismo cabe destacar el compuesto 2-acetiltiazol, que presenta un límite de detección olfativa muy pequeño (1,3 ppb) y contribuye con notas de almendra, cereal, galleta y maíz al extracto final.

Los hidrocarburos saturados apenas contribuyen al aroma global ya que poseen umbrales de percepción olfativa muy elevados. Únicamente cabe destacar la presencia de 2,6,10,14-tetrametilpentadecano que contribuye con tonos florales y verdes al aroma final.

Los terpenos se encuentran presentes como compuestos derivados de la propia dieta del animal. Estos compuestos se encuentran en pequeñas proporciones en el extracto, destacando el d-limoneno como compuesto mayoritario.

Los ésteres se encuentran presentes en los subproductos de marisco, contribuyendo con un olor dulce y afrutado. No obstante, la presencia de estos compuestos es minoritaria.

En este extracto, se disolvieron maltodextrinas que adsorben los compuestos responsables del aroma y el sabor contenidos en los extractos. La mezcla fue posteriormente liofilizada obteniendo un material pulverulento, estable e inodoro a temperatura ambiente. La disolución de este material proporcionó la misma huella olfativa que el extracto inicial.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de concentrados aromáticos a partir de subproductos de mariscos, mediante extracción con fluidos sub- o supercríticos y sin co-solventes, **caracterizado** porque la presión de extracción se encuentra entre 60 y 500 bar, la temperatura de extracción; entre 20 y 80ºC, la presión de separación; entre 30 y 60 bar, y la temperatura de separación; entre -20 y 30ºC.

2. Procedimiento para la obtención de concentrados aromáticos según la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende las etapas de:

2.1. Recuperación de subproductos de la industria procesadora de mariscos, de cocederos de diferentes especies de crustáceos, consistentes en el exoesqueleto del animal.

2.2. Pretratamiento mecánico de los subproductos para facilitar la extracción de los compuestos responsables de aroma y el sabor del marisco.

2.3. Extracción de los compuestos responsables de aroma y el sabor del marisco mediante contacto continuo con el fluido comprimido sub- o supercrítico.

2.4. Recirculación continua del fluido al proceso de extracción una vez separados los compuestos responsables de aroma y el sabor del marisco en un separador mediante reducción de la presión y la temperatura del disolvente.

2.5. Realizar las etapas 2.3 y 2.4 durante el tiempo suficiente para extraer los componentes de interés.

2.6. Recuperación final de los compuestos de interés recogidos en el separador mediante despresurización a baja temperatura, de -10ºC a 5ºC, para liberar el fluido minimizando en la medida de lo posible la pérdida de volátiles durante dicha despresurización.

3. Procedimiento para la obtención de concentrados aromáticos según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque la etapa 2.4. se realiza con recirculación continua de dióxido de carbono al proceso de extracción, una vez separados los compuestos responsables de aroma y el sabor del marisco en un separador, mediante adsorción en adsorbentes alimentarios, tales como, dextrinas, maltodextrinas, ciclodextrinas, almidón, goma arábiga, gelatina o caseína, a baja temperatura.

4. Procedimiento para la obtención de concentrados aromáticos según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque se añade un adsorbente alimentario, tal como, dextrina, maltodextrina, ciclodextrina, almidón, goma arábiga, gelatina o caseína, al material obtenido en el separador y se realiza una posterior liofilización de la mezcla para obtener un material pulverulento, estable, inodoro a temperatura ambiente y conteniendo las sustancias características del aroma de los mariscos.

5. Procedimiento para la obtención de concentrados aromáticos según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se liofiliza el material, mezcla de extracto y adsorbentes alimentarios, obtenido en el separador, con el fin de obtener un material pulverulento, estable, inodoro a temperatura ambiente y conteniendo las sustancias características del aroma de los mariscos.

6. Procedimiento para la obtención de concentrados aromáticos según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque se añade un adsorbente alimentario, tal como, dextrina, maltodextrina, ciclodextrina, almidón, goma arábiga, gelatina o caseína, al material obtenido en el separador y se realiza un posterior secado por pulverización de la mezcla para obtener un material pulverulento, estable, inodoro a temperatura ambiente y conteniendo las sustancias características del aroma de los mariscos.

7. Procedimiento para la obtención de concentrados aromáticos según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el material, mezcla de extracto y adsorbentes alimentarios, obtenido en el separador, se somete a secado por pulverización o con el fin de obtener un material pulverulento, estable, inodoro a temperatura ambiente y conteniendo las sustancias características del aroma de los mariscos.

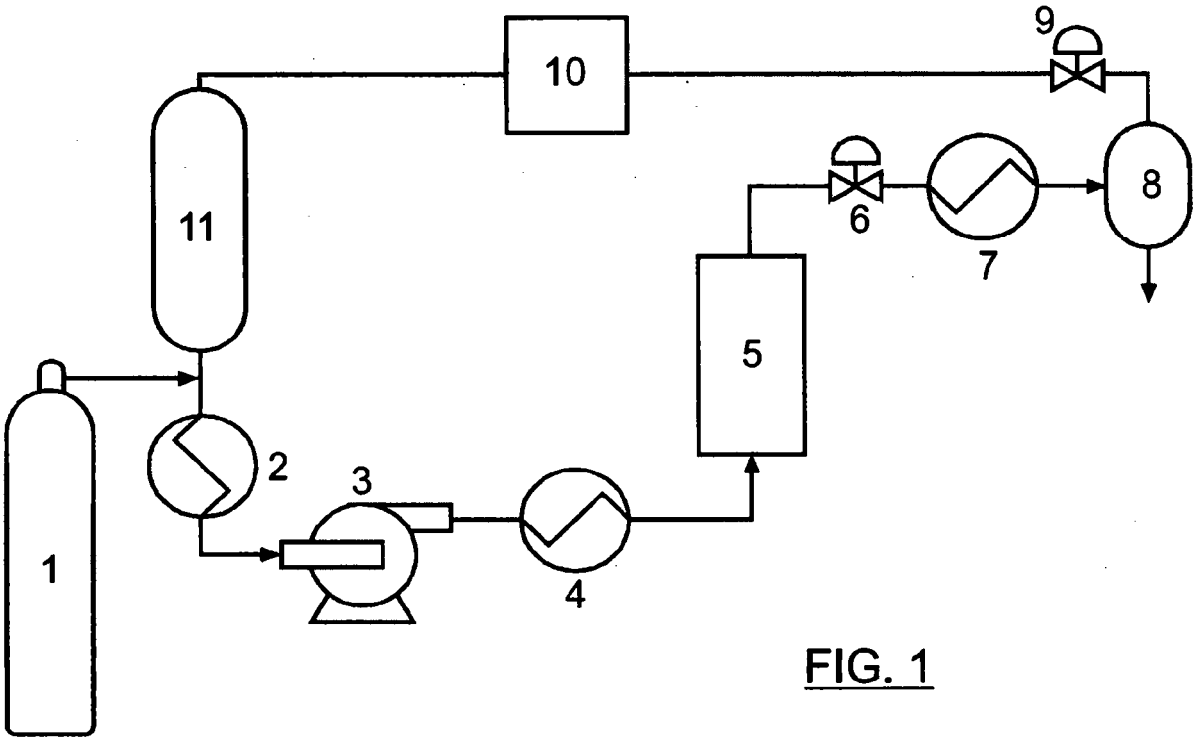
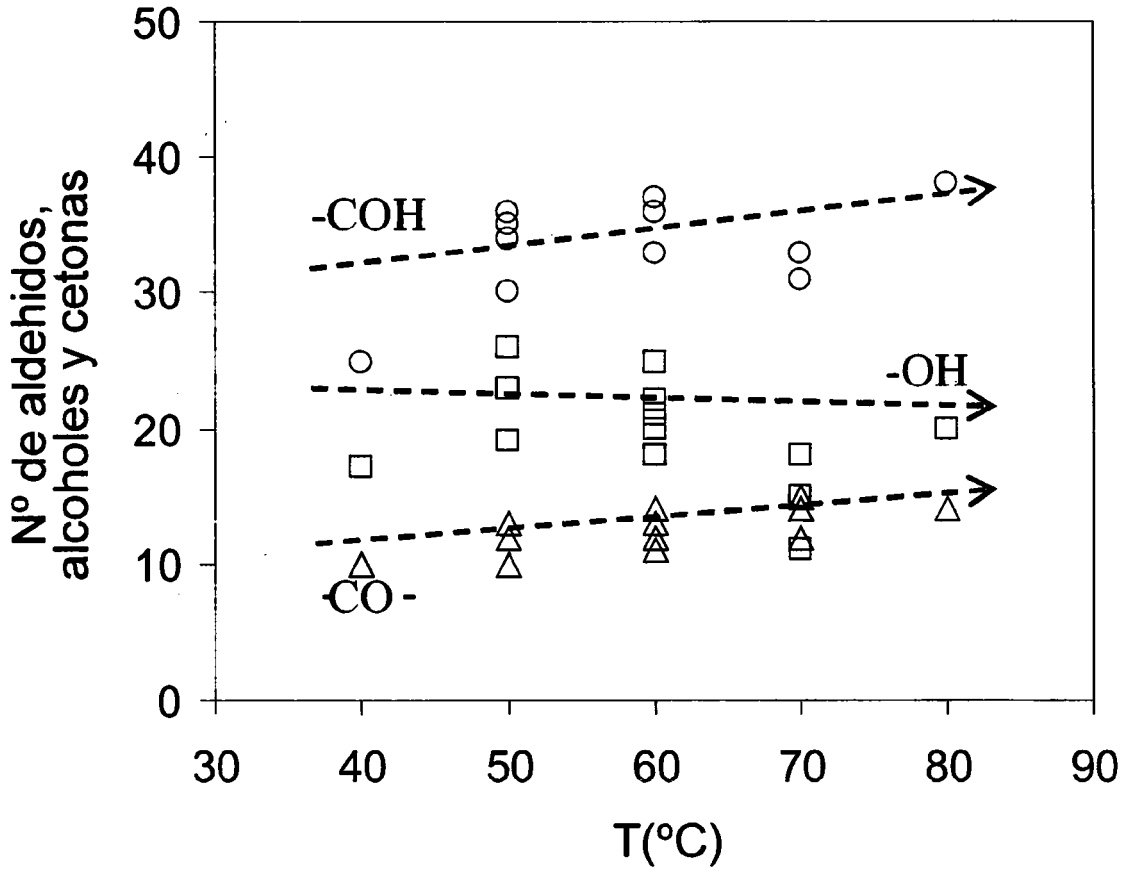

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11

FIG. 1

FIG. 2


Nº de aldehidos, alcoholes y cetonas
50
40
30
20
10
0
-COH
-OH
-CO-
30
40
50
60
70
80
90
T(ºC)

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 200931206

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 21.12.2009

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	US 5073267 A (INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE) 17.12.1991, columna 1, líneas 35-66; columna 2, líneas 5-65; columna 4, líneas 17-60.	1-7
Y	JP 2283256 A (HASEGAWA T CO LTD) 20.11.1990, (resumen) Recuperado de: EPO PAJ [en línea] [recuperado el 24.03.2011].	1-7
A	KR 20070052070 (NAT UNIV PUKYONG IND UNIV COOP) 21.05.2007, (resumen) [Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE [en línea] [recuperado el 28.03.2011].	1,2
A	KANG, S-S, et al. Recovery of high unsaturated fatty acid from squid processing wastes using supercritical carbon dioxide extraction method. Journal of the Korean Fisheries Society, 1999, vol. 32 (2), páginas 217-222.	1
A	DE 102007033907 A1 (UHDE HIGH PRESSURE TECHNOLOGIE) 22.01.2009, ejemplo 5.	1
A	BAEK, H.H. y CADWALLER, K.R. Volatile compounds in flavor concentrates produced from crayfish-processing byproducts with and witout protease treatment. J. Agric. Food Chem, 1996, vol. 44, páginas 3262-3267.	1
A	JP 8196242 A (KAKOUZURU KK) 06.08.1996, (resumen) Recuperado de: EPO PAJ [en línea] [recuperado el 28.03.2011].	1,2
A	CN 1413517 A (JIUZHOUXING BIOLOG SCIENCE & T) 30.04.2003, (resumen) Resumen de la base de datos EPODOC. Recuperado de EPOQUE [en línea] [recuperado el 28.03.2011].	1,2
A	JP 6303946 A (ASAHI SHOKUHIN KOGYO KK) 01.11.1994, (resumen) Recuperado de: EPO PAJ [en línea] [recuperado el 28.03.2011].	1,2

Categoría de los documentos citados
X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	Examinador	Página
25.03.2011	A. Polo Diez	1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

A23L1/221 (2006.01)
B01D11/02 (2006.01)
A23L1/33 (2006.01)
A23L1/327 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

A23L, B01D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, FSTA, HCAPLUS, BIOSIS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.03.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-7	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones		**SI**
	Reivindicaciones	1-7	**NO**

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 5073267 A (INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE)	17.12.1991
D02	JP 2283256 A (HASEGAWA T CO LTD)	20.11.1990
D03	KR 20070052070 (NAT UNIV PUKYONG IND UNIV COOP)	21.05.2007
D04	KANG, S-S, et al. Recovery of high unsaturated fatty acid from squid processing wastes using supercritical carbon dioxide extraction method. Journal of the Korean Fisheries Society, 1999, vol. 32 (2), páginas 217-222.	
D05	DE 102007033907 A1 (UHDE HIGH PRESSURE TECHNOLOGIE)	22.01.2009
D06	BAEK, H.H. y CADWALLER, K.R. Volatile compounds in flavor concentrates produced from crayfish-processing byproducts with and witout protease treatment. J. Agric. Food Chem, 1996, vol. 44, páginas 3262-3267.	
D07	JP 8196242 A (KAKOUZURU KK)	06.08.1996
D08	CN 1413517 A (JIUZHOUXING BIOLOG SCIENCE & T)	30.04.2003
D09	JP 6303946 A (ASAHI SHOKUHIN KOGYO KK)	01.11.1994

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La reivindicación 1 de la solicitud de invención se refiere a un procedimiento para obtener concentrados aromáticos a partir de subproductos del marisco mediante fluidos sub o supercríticos en el que no se utilizan cosolventes y en el que la extracción se lleva a cabo a una presión de entre 60 y 500 bares y a una temperatura de entre 20 a 80ºC y la separación a una presión de 30 a 60 bares y una temperatura de entre -20 y 30 ºC. Las reivindicaciones dependientes dan detalles sobre el procedimiento: la utilización de exoesqueletos de crustáceos como punto de partida en la reivindicación 2, la introducción de adsorbentes como las ciclodextrinas en el separador, etc.

Novedad y actividad inventiva (art. 6 y 8 de la L.P.)

El documento D1 divulga un método de extracción de sustancias volátiles responsables del aroma utilizando CO_2 supercrítico. Normalmente, la extracción se lleva a cabo a temperaturas y presiones por encima del punto crítico del CO_2 (31ºC y unos 73 bares) y la separación se produce por bajada de presión por debajo de ese punto crítico (a unos 45 a 57 bares) acompañada de una bajada de temperatura (por debajo de 31ºC). La ventaja de la extracción mediante fluidos frente a la destilación y la extracción con solventes es que no se somete el producto extraído a altas temperaturas y que no hay que separar posteriormente el solvente del producto extraído (columna 1, línea 1-66). En este documento, además, y con objeto de evitar que se pierdan los compuestos más polares durante la descompresión en el separador, se añade un adsorbente (trapping medium), como las ciclodextrinas, capaz de formar un complejo con los volátiles y retenerlos. Posteriormente los volátiles obtenidos junto con las ciclodextrinas se utilizan en forma de polvo para la alimentación (columna 2, líneas 6-9, 51-56). El CO_2 se recicla continuamente y, al finalizar la extracción, la temperatura del separador se baja hasta -10ºC para obtener una mejor separación (columna 4, líneas 29-33).

El método objeto de la invención se realiza en las mismas condiciones que el que se describe en D1. La única diferencia entre la primera reivindicación de la solicitud y D1, es que D1 se refiere a un método de extracción de volátiles en general, y no especifica que se lleve a cabo partiendo de subproductos del marisco.

Sin embargo, se considera que la obtención de productos aromáticos a partir de subproductos del marisco ya ha sido divulgada por otros documentos. Concretamente en D2 se parte de cabezas o colas de crustáceos cocidas, y se lleva a cabo una extracción mediante fluidos sub o supercrítico en presencia de agua y/o alcohol para obtener un saborizante.

Los documentos D3-D9 divulgan procedimientos diferentes para aprovechar los subproductos de los mariscos para obtener diversos productos valiosos. El producto recuperado depende del producto de partida (el término "subproducto de marisco" no se refiere a unos productos homogéneos en cuanto a procedencia, composición y estado) y del procedimiento seguido. Incluso con el mismo procedimiento (extracción con fluidos supercríticos) se pueden obtener diversos productos dependiendo del fluido empleado (las mismas condiciones pueden suponer un estado u otros dependiendo del fluido) y de las etapas anteriores o posteriores que se realizan.

Por lo tanto, aunque ningún documento describe un procedimiento como el de la reivindicación 1, es decir, ésta cumple el requisito de novedad, no se aprecia actividad inventiva en las reivindicaciones 1, 3-7, respecto a los documentos D1 y D2. Para un experto en la materia, que buscase una mejora en el procedimiento de obtención de saborizantes a partir de subproductos de marisco mediante CO_2 sub o supercrítico, ya conocido por el documento D2, sería evidente probar el procedimiento descrito en D1.

La reivindicación 2 se refiere a la utilización concreta de exoesqueletos de crustáceo como punto de partida para obtener un extracto aromático. No se considera que esta característica le otorgue actividad inventiva a la invención, ya que los exoesqueletos de crustáceos son una elección obvia para un experto en la materia entre los subproductos del marisco disponibles, y han sido utilizados ampliamente en el estado de la técnica para obtención de aromas (ver documentos D6, D7, D8, D9) u otros productos (ver D3).