

19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 389 067**

21 Número de solicitud: 201130442

51 Int. Cl.:

A23L 1/212 (2006.01)**A23L 1/30** (2006.01)**A23L 2/02** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **25.03.2011**43 Fecha de publicación de la solicitud: **23.10.2012**43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
23.10.201271 Solicitante/s:
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC)**
Serrano nº 117
28006 Madrid, ES72 Inventor/es:
CARBONELL TALÓN, José Vicente;
NAVARRO FABRA, José Luis;
SENTANDREU VICENTE, Enrique y
SENDRA SENA, José María74 Agente/Representante:
UNGRÍA LÓPEZ, Javier54 Título: **PRODUCTOS ALIMENTICIOS DERIVADOS DE CAQUI Y MÉTODO DE OBTENCIÓN.**

57 Resumen:

Productos alimenticios derivados de caqui y método de obtención.

La presente invención se refiere a un método de obtención de productos derivados de caqui, que comprende al menos las etapas de: triturar el caqui, previamente cortado o no, y tamizar hasta conseguir un puré o pasta; someter dicho puré tamizado a incubación enzimática con una mezcla de aditivos que comprende al menos uno o más enzimas con actividad sobre pectinas y hemicelulosas, y opcionalmente otros aditivos como acidulantes, antioxidantes y proteínas hidrosolubles; y someter el producto a un tratamiento térmico de conservación. El producto derivado obtenido puede someterse opcionalmente a otras etapas convencionales de tratamiento de derivados de fruta, como es mezclado con derivados de otra fruta, disminución de su tamaño de partícula, homogeneización... Asimismo, la presente invención comprende los productos derivados obtenibles del método que se describe, y que pueden ser por ejemplo zumos, mermeladas, néctares y purés, entre otros.

ES 2 389 067 A1

DESCRIPCIÓN

Productos alimenticios derivados de caqui y método de obtención.

SECTOR DE LA TÉCNICA

5 La presente invención se enmarca en la Industria agroalimentaria, específicamente en la industria de fabricación de productos alimenticios como son zumos purés, néctares, mermeladas y demás alimentos derivados de la fruta.

ESTADO DE LA TÉCNICA

10 El caqui es un fruto muy interesante desde el punto de vista nutritivo y, por tanto, comercial. Posee ingredientes que le confieren destacadas propiedades nutritivas y funcionales (Yue et al., 2008). Contiene alrededor de un 16,5% de azúcares (fructosa, glucosa y sacarosa), un 0,4% de pectina (como ácido galacturónico) y un 0,1% de taninos solubles (como ácido gálico). Además es rico en potasio (190 mg/100 g), magnesio (9,5 mg/100 g), carotenos (158,3 µg/100 g), ácido ascórbico (10 mg/100 g) y ácido fólico (7 µg/100 g). Su pH es relativamente elevado (5,2-5,8). Durante la maduración sube el contenido en azúcares, baja el contenido en taninos solubles y la pectina se hidroliza parcialmente como consecuencia de actividades pectolíticas endógenas (Alonso et al., 1997). El resultado final es un fruto blando, dulce y jugoso pero poco duradero.

15 Habitualmente se comercializa en fresco, cuando su textura es firme y el producto puede resistir adecuadamente el estrés mecánico que sufren los frutos en el transporte a las centrales hortofrutícolas, en las líneas de confección y durante el transporte a los centros de distribución y venta.

20 Hay dos tipos de caquis: astringentes y no astringentes. Los primeros tienen un elevado contenido en taninos solubles que, al ser ingeridos, precipitan las proteínas salivares que se encuentran lubricando la superficie de la lengua; como consecuencia la lengua pierde su natural lubricación y el consumidor adquiere una sensación de sequedad en la lengua, característica de la astringencia. En los caquis no astringentes, los taninos solubles están presentes en las primeras fases de la maduración pero a medida que progresa ésta se polimerizan o condensan, transformándose en formas no astringentes en el momento de la recolección (Matsuo e Itoo, 1978 y 1982). Los caquis astringentes son los preferidos por agricultores y consumidores por su mayor rendimiento agronómico y mejor presencia, pero para su consumo deben someterse a un tratamiento en cámaras para que pierdan su astringencia. Un tratamiento típico es el almacenamiento en cámaras con 95% de anhídrido carbónico, durante 24 horas a 20°C, tras el cual los taninos solubles han pasado a formas no astringentes pero el fruto mantiene su textura firme original (Salvador et al., 2008).

30 Por ser un fruto muy perecedero, el consumo del caqui es estacional y generalmente su comercialización se restringe a zonas próximas a las de producción, pues el fruto no soporta una conservación frigorífica prolongada y aún no se han desarrollado productos derivados de caqui (a excepción de finas rodajas de caqui deshidratado, un producto reciente y muy minoritario) que permita extender su consumo a lo largo del año sin perder sus propiedades.

35 En vista de lo anterior, sería interesante desarrollar productos derivados de caqui, tales como purés, néctares, zumos o mermeladas, que permitieran extender su consumo a nivel geográfico y temporal. Además, se aprovecharían los destrios (frutos de pequeño calibre, frutos con pigmentación defectuosa o con defectos en la piel...) y excedentes de la producción agrícola que no se comercializan. Efectivamente, estas formas derivadas del caqui (purés, zumos, néctares o mermeladas) no se encuentran en el mercado. Su disponibilidad permitiría su conservación y transporte, y por tanto su consumo a lo largo del año.

40 Sin embargo, el caqui es un producto difícil de industrializar pues cuando se transforma en puré tiende a gelificar y además sufre rápidamente un pardeamiento intenso. Por otra parte, si se aplica un tratamiento térmico intenso de conservación, en condiciones ácidas, las formas no astringentes de taninos se hidrolizan y dan lugar a taninos solubles, con lo que el puré se vuelve astringente.

45 La técnica más universal para estabilizar y conservar los zumos de frutas, inactivando los enzimas endógenos y los microorganismos contaminantes, es la aplicación de un tratamiento térmico de conservación ajustado a las características del producto y a la vida comercial que se pretenda alcanzar.

50 La intensidad del tratamiento térmico de conservación se ajusta de acuerdo con las características de la fruta (composición, pH, labilidad de los componentes volátiles, actividad de los enzimas endógenos...), cambios en el sabor y la vida comercial de los productos finales. Este tratamiento térmico introduce algunos cambios en los parámetros de calidad de zumos y cremogenados pero en la mayoría de los casos estos cambios no son muy relevantes y los productos finales gozan del favor de los consumidores. No obstante, existen algunos frutos no comercializados en forma de zumos o cremogenados porque responden de manera exagerada al estrés producido por la subida de la temperatura hasta alcanzar valores compatibles con la destrucción microbiana y la inactivación enzimática. Uno de estos frutos es el caqui.

55 El caqui, cuando se transforma en puré, tiende a gelificar mediante un mecanismo no elucidado en el que participan, entre otros componentes, pectinas y hemicelulosas; el proceso de gelificación se acentúa especialmente

cuando la temperatura supera los 50°C. Por otro lado, el caqui tiene una actividad polifenoloxidasas (PPO) muy intensa. Los polifenoles se encuentran en las vacuolas celulares mientras que las PPO se ubican en los cloroplastos y el citoplasma; cuando se rompe el tejido los enzimas PPO alcanzan el sustrato y fijan el oxígeno del aire, produciendo polímeros oscuros responsables del fenómeno de pardeamiento.

5 Con objeto de superar las dificultades detectadas en el estado de la técnica, la presente invención se centra en el desarrollo de procesos de fabricación de productos de caqui sometidos a tratamientos térmicos de conservación teniendo en cuenta las bases moleculares de la gelificación, el pardeamiento y la astringencia, ofreciendo un nuevo método que permita obtener derivados del caqui (puré, zumo, néctar, mermelada, entre otros) con propiedades físicas, nutritivas y sensoriales aceptables por los consumidores.

10 **BIBLIOGRAFÍA CITADA**

· Alonso, J., Howell, N. L., Canet, W. (1997). Purification and characterisation of two pectinmethylesterase from persimmon (*Diospyros kaki*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 75: 352-358.

· Matsuo, T. and Ito, S. (1978). The chemical structure of kaki – Tannin from immature fruit of the persimmon (*Diospyros kaki*, L.). *Agricultural and Biological Chemistry*, 42: 1637-1643.

15 · Matsuo, T. and Ito, S. (1982). A model experiment for de-astringency of persimmon fruit with high carbon dioxide treatment. In vitro gelling of kaki tannin by reacting with acetaldehyde. *Agricultural and Biological Chemistry*, 46: 683–688.

· Salvador, A., Arnal, L., Besada, C., Larrea, V., Hernando, I., and Pérez-Munuera, I. (2008). Reduced effectiveness of the treatment for removing astringency in persimmon fruit when stored at 15°C: Physiological and microstructural study. *Postharvest Biology and Technology*, 49: 340-347.

20 · Yue, X., Fan, J. F., Wu, X. R., Chen, X. N. (2008). Radical scavenging activity and phenolic compounds in persimmon (*Diospyros kaki* L. cv. Mopan). *Journal of Food Science*, 73: C24-C28.

DESCRIPCIÓN BREVE DE LA INVENCION

25 El objeto principal de la presente invención lo constituye un método, en adelante método de la invención, de obtención de productos alimenticios derivados de caqui del tipo de purés, zumos, néctares y mermeladas, entre otros, caracterizado porque comprende al menos las siguientes etapas:

a) triturar los frutos del caqui, previamente cortados o no, y tamizar hasta conseguir una pasta;

30 b) someter la pasta de caqui a incubación enzimática con una mezcla de aditivos que comprende al menos uno o más enzimas con actividad sobre pectinas y hemicelulosas en una concentración comprendida entre 0.01% y 1% en peso respecto a la cantidad de pasta, incluidos ambos límites, a una temperatura igual o inferior a 50°C y durante un tiempo comprendido entre 10 y 120 minutos, incluidos ambos límites, para prevenir la gelificación durante cualquier etapa siguiente del proceso, como puede ser un tratamiento térmico de conservación que se aplique al producto y su posterior envasado y almacenamiento. Otros aditivos, además de los enzimas, que se pueden incorporar opcionalmente a la pasta son acidulantes, antioxidantes y proteínas hidrosolubles, en una proporción conjunta preferentemente no superior al 2% del peso total de la pasta; Y

c) someter la pasta de caqui a un tratamiento térmico de conservación.

40 Gracias a la etapa de incubación enzimática, el puré o pasta de caqui que se obtiene del proceso ya se encuentra en condiciones de soportar las operaciones habituales en el procesado de zumos de frutas: mezcla con otros zumos, formulación de néctares (por mezcla con agua, acidulantes y edulcorantes), homogenización, centrifugación, tratamiento térmico de conservación, envasado y almacenamiento, entre los más importantes, como se mostrará en el siguiente apartado cuando se describan las realizaciones preferidas de la invención.

45 Como se ha comentado, el principal fundamento de la presente invención consiste en interferir ambas alteraciones del fruto del caqui, la gelificación y el pardeamiento, al inicio del proceso de fabricación del producto derivado, es decir, en cuanto se tritura el caqui para obtener el puré (o pasta) fresco. Para evitar la gelificación, se incuba el puré fresco obtenido de la trituración del fruto con un preparado enzimático de amplio espectro compuesto por al menos un enzima, que es comercial y que actúa fundamentalmente sobre polímeros del tipo pectinas y hemicelulosas que son responsables de la alta viscosidad del puré y que intervienen en los procesos de gelificación. Interesa calentar ligeramente la mezcla pero sin llegar a la temperatura óptima de actividad enzimática (alrededor de 50°C) pues a esa temperatura se inician fenómenos de gelificación que crean problemas de transferencia de materia y obstaculizan la actividad enzimática.

50 La industrialización del caqui para elaborar productos derivados del mismo tiene la ventaja añadida de poder aprovechar los destríos (frutos de calibre pequeño, frutos con defectos en la piel, etc.) y de los excedentes de producción agrícola.

Otro objeto de la presente invención es un producto derivado del caqui obtenible mediante el proceso descrito. Este producto derivado del caqui, que puede ser por ejemplo pero no exclusivamente zumos, néctares, purés y mermeladas, posee las ventajas pretendidas, principalmente su disposición para el consumidor durante todo el año, no sólo estacionalmente, sin perder sus propiedades, y la posibilidad de extender el mercado a otras zonas alejadas de las regiones de producción, incluso a otros países no productores de caqui.

Los productos derivados del caqui obtenibles a partir del método descrito aportan un sabor novedoso y agradable, desconocido por muchos potenciales consumidores, al mercado de los productos derivados de la fruta. Además, contienen concentraciones importantes de ingredientes funcionales beneficiosos para la salud de los consumidores entre los que destaca la fibra soluble y los compuestos con actividad antirradical que frenan los procesos de envejecimiento celular.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Como se ha dicho, el fruto del caqui se puede cortar y trocear antes de realizar las etapas del procedimiento, lo que facilita su trituración.

La pasta de caqui triturada se tamiza, preferentemente mediante una pasadora, de tornillo o de paletas. Preferentemente también, los frutos del caqui se Trituran y tamizan hasta conseguir una pasta fina, con tamaño de partícula igual o inferior a 0.7 mm.

La pasta de caqui tamizada, antes de someterse a la incubación con la mezcla de aditivos puede desairearse. Para ello la pasta se calienta hasta una temperatura entre 45 y 50°C, se introduce en un desaireador a vacío para eliminar la mayor parte del aire disuelto, y a la salida, sin enfriamiento previo, se lleva a la cuba de incubación enzimática. Esta desaireación se lleva a cabo para inhibir aún más la actividad de las polifenoloxidasas, eliminando parte del oxígeno disuelto en la pasta o puré del caqui. Como se explica más adelante, la eliminación del oxígeno se consigue, además de por la desaireación, por la presencia de un aditivo como el ácido ascórbico, que captura parte de este oxígeno.

Respecto a la etapa de incubación de la pasta de caqui previamente triturada y tamizada, cabe indicar que al menos un enzima de la mezcla de aditivos es preferentemente del tipo carbohidrasa, de origen fúngico o bacteriano, estando más preferentemente seleccionado dentro del grupo compuesto por enzimas con actividad pectinliasa, poligalacturonasa, ramnogalacturonasa, arabinasa, endoglucanasa, manasa, xilanasas y celobiasas y cualquier combinación de las mismas. La mezcla de aditivos puede ser, por ejemplo, un complejo multienzimático. Como se ha definido respecto al método esencial de la invención, la cantidad añadida de enzimas debe corresponder a una concentración comprendida entre 0.01% y 1% en peso respecto a la cantidad de pasta, más preferentemente entre 0.05% y 0.2% incluidos ambos límites, y la mezcla debe incubarse a una temperatura igual o inferior a 50°C y durante un tiempo comprendido entre 10 y 120 minutos.

De manera preferida, además del (o los) enzima(s) la mezcla puede comprender al menos uno de los siguientes aditivos, o cualquier combinación entre ellos o entre ellos con los enzimas:

- al menos un acidulante, más preferentemente ácido cítrico, en una proporción en peso respecto al total de la mezcla comprendida entre 0.01% y 0.5%, incluidos ambos límites, y más preferentemente entre 0.1% y 0.3% incluidos ambos límites, para frenar posibles alteraciones microbianas, frenar la actividad de las polifenoloxidasas (PPO) endógenas del caqui y optimizar la actividad de los enzimas añadidos;

- un aditivo alimentario antioxidante, más preferentemente ácido ascórbico (vitamina C) o sus derivados, en una proporción en peso respecto al total de la mezcla entre 0.01% y 0.3%, incluidos ambos límites, y más preferentemente entre 0.1% y 0.2% incluidos ambos límites, para reducir la cantidad de oxígeno disponible por las polifenoloxidasas;

- un segundo aditivo alimentario de naturaleza proteica, más preferentemente una proteína hidrosoluble, termoestable y estable a pH ácido (por ejemplo, proteínas del suero de leche), en una proporción en peso respecto al total de la mezcla comprendida entre 0.01% y 2%, incluidos ambos límites, y más preferentemente entre 0.5% y 1.5% incluidos ambos límites, para que se una a los taninos solubles que puedan formarse por un tratamiento térmico de conservación, y evitar así que se regenere la astringencia.

Estos aditivos se añaden a la mezcla preferentemente en una proporción conjunta no superior al 2% del peso total de la pasta. Todos estos aditivos se pueden añadir conjuntamente con los enzimas, aunque puede ser recomendable retrasar la adición de la proteína hasta las etapas finales de la incubación.

La propia acidificación que sufre el puré fresco triturado y tamizado de acuerdo con la presente invención frena en parte la actividad de las PPO endógenas, dado que el pH óptimo de las PPO endógenas es superior al óptimo de los enzimas añadidos (activos a pH ácido), pero puede ser insuficiente para frenar del todo el pardeamiento del puré durante el periodo de incubación enzimática. Por esta razón, se recomienda de forma opcional, pero preferible, acidificar la muestra (por ejemplo, hasta pH 4,2-4,8) incorporando un acidulante a la mezcla de aditivos, como se ha dicho por ejemplo con ácido cítrico, para reducir el riesgo de crecimiento microbiano

y potenciar la actividad de los enzimas, así como frenar la actividad de las PPO endógenas del caqui que provocan el pardeamiento durante su preparación.

La manera que se propone para conseguir una mejor inactivación de la reacción de pardeamiento enzimático es la adición de un aditivo alimentario que compita con los polifenoles por la captura del oxígeno presente. El aditivo alimentario más preferente seleccionado es el ácido ascórbico (la vitamina C) que, más preferiblemente en proporciones comprendidas entre 0.01 y 0.3 % respecto del peso de la mezcla total, incluidos ambos límites, evita que el oxígeno disuelto alcance los polifenoles e inicie las reacciones de pardeamiento. Es decir, compite ventajosamente con el sistema polifenoloxidasas-polifenoles por la captura del oxígeno remanente.

En función del producto derivado a fabricar, y dependiendo del tratamiento térmico de conservación que se va a aplicar, puede ser necesario añadir otro aditivo alimentario adicional: una proteína hidrosoluble, estable al pH (ácido) de la muestra y que no se desnaturalice durante el tratamiento térmico posterior a la incubación enzimática. Una fuente muy adecuada y preferible de este tipo de proteína es el suero producido en las queserías tras la formación de la cuajada; se compone fundamentalmente de beta-lactoglobulina, alfa-lactoglobulina y seroalbúmina. Tratamientos térmicos a temperaturas superiores a 80°C y pH inferior a 4.0 producen la hidrólisis de los taninos condensados y polimerizados, generando taninos solubles que causan astringencia. La astringencia se debe a la afinidad que tienen los taninos solubles por las proteínas solubles, lo que produce la precipitación de las proteínas salivares que lubrican la lengua y la sensación de aspereza y sequedad. Para evitar este problema, si cuando se produce la resolubilización de los taninos (o se prevé su solubilización, por ejemplo a consecuencia de un tratamiento térmico a 100°C a pH 3.5) existen proteínas solubles presentes, los taninos se unen a ellas y forman unos complejos que precipitan y dejan de ser astringentes, por lo que los purés o derivados así tratados, dejan de ser astringentes al paladar.

En una realización más preferida, la mezcla presenta la siguiente composición:

Enzimas (carbohidrasas de amplio espectro, con especial actividad pectolítica): 0.2%

Ácido ascórbico: 0.1%

Acido cítrico: 0.3%

Proteínas hidrosolubles: 0.4%

Pasta de caqui: 99%

La temperatura de incubación de la mezcla de aditivos y pasta previamente triturada y tamizada está preferentemente comprendida entre 40°C y 45°C incluidos ambos límites, y es más preferentemente de 43°C. También preferentemente, el tiempo de incubación está comprendido entre 15 y 30 minutos, incluidos ambos límites. Puede aprovecharse este calentamiento suave de la mezcla, antes de introducirla en la cuba de incubación, para eliminar la mayoría del aire disuelto pasando la pasta por un desaireador.

Tras el tiempo de incubación, el producto resultante se somete a tratamiento térmico de conservación, que es seleccionado entre esterilización o pasteurización. El tratamiento térmico puede realizarse en un intercambiador de calor. La intensidad del tratamiento térmico de conservación se ajustará de acuerdo con las características del producto final que se desea obtener: tratamiento a 85°C-95°C durante 15-30 segundos, incluidos ambos límites en ambos parámetros, para purés, zumos o néctares pasteurizados que deben conservarse en refrigeración; tratamientos a 130-150°C durante 1-10 segundos, incluidos ambos límites en ambos parámetros, para productos esterilizados estables a temperatura ambiente; y tratamientos de esterilización por envasado en caliente a 85-95°C con tiempos de retención entre 1 y 3 minutos, incluidos ambos límites en ambos parámetros.

En una realización preferida, dicho tratamiento térmico de conservación se realiza a una temperatura de 85°C durante 20 segundos cuando se trata de purés, zumos o néctares pasteurizados refrigerados. En otra realización preferida, dicho tratamiento térmico de conservación se realiza a una temperatura de 140°C durante 4 segundos para obtener productos esterilizados envasados asépticamente en envases de laminados múltiples. En otra realización preferida, dicho tratamiento térmico de conservación se realiza mediante envasado a 90°C en tarros de vidrio, que se cierran, se invierten (para que el propio producto ácido y caliente esterilice la tapa) y, tras un tiempo de retención de 2 minutos, se enfrían con agua a temperatura ambiente.

Adicionalmente, de manera preferida, tras la incubación y antes de someterse a tratamiento térmico de conservación, el puré o pasta con aditivos se puede someter a: a) mezcla con al menos otro(s) zumo(s) de fruta, como zumo de naranja; b) mezcla con leche y derivados lácteos, con o sin zumos de fruta; c) mezcla con agua, ácido cítrico y azúcar (para obtener néctares). También se puede someter opcionalmente a tratamientos para reducir el tamaño de partícula (por ejemplo, mediante molienda coloidal, homogenización a presión) o el contenido en pulpa (por ejemplo, mediante centrifugación, filtración, etc.) del puré incubado. Debe tenerse en cuenta que la presente invención engloba cualquier combinación entre estas etapas adicionales que se han enumerado, de reducción de tamaño de partícula o de contenido en pulpa, o de mezcla con otros componentes para formulación de

productos derivados. Por ejemplo, se puede reducir su tamaño de partícula antes de mezclarse con agua, o con ácido ascórbico y agua para preparar néctares.

5 Tras el tratamiento térmico de conservación, el producto derivado del caqui que se obtiene está listo para su envasado, almacenamiento, transporte y comercialización. Preferentemente, el producto derivado del caqui se envasa, en frío, en condiciones higiénicas (producto pasteurizado) o asépticas (producto esterilizado). Opcionalmente, también puede aplicarse el envasado en caliente en tarros de vidrio.

10 En lo que se refiere a los productos derivados del caqui obtenibles a partir del método descrito anteriormente, en cualquiera de sus variantes, dichos productos son preferentemente puré de caqui, néctar de caqui, zumo de caqui o mermelada de caqui, entre otros derivados. Dichos productos, como por ejemplo el zumo, puede combinarse con derivados de otras frutas para obtener productos multifruta, de acuerdo con métodos convencionales conocidos.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

Ejemplo 1.- Puré de caqui pasteurizado refrigerado.

15 Los caquis, destrío de la comercialización en fresco de la variedad "Rojo Brillante" (Denominación de origen "Ribera del Xuquer") se trocean en un molino de cuchillas y se transforman en cremogenado en una pasadora de tornillo-sinfín provista de un tamiz con perforaciones de 0,4 mm Ø; la masa tiene un 16% de sólidos solubles y un pH de 5,8. Al puré recién extraído se le añade un 0,15% de ácido cítrico y un 0,08% de ácido ascórbico; el pH del puré así formulado es de 4,5. Seguidamente se añade un 0,15% de un coctel comercial de carbohidrasas obtenido de *Aspergillus aculeatus*. Se mezclan íntimamente los aditivos con el puré de caqui y se calienta la masa, de manera
20 uniforme, hasta alcanzar una temperatura de 43°C. El producto se desairea y se mantiene a esa temperatura durante 60 minutos. Al término del proceso de incubación, la viscosidad aparente del puré ha pasado desde los 4,2 Pa.s iniciales hasta 0,5 Pa.s. El pH del puré, por la actividad de pectinmetilesterasas contenidas en el preparado enzimático, ha descendido hasta un valor de 3,7. A continuación el puré se homogeniza a 20 MPa en un aparato de pistones y seguidamente se pasteuriza en un intercambiador de calor de placas a 90°C durante 20 segundos, se
25 enfría hasta 4°C y se envasa en condiciones higiénicas. El puré así obtenido se conserva en refrigeración (~3°C) hasta el momento de su consumo, en un plazo no superior a 2 meses.

Ejemplo 2.- Néctar de caqui esterilizado a alta temperatura – corto tiempo (UHT).

30 Los caquis, destrío de la comercialización en fresco de la variedad "Rojo Brillante" (Denominación de origen "Ribera del Xuquer") se trocean en un molino de cuchillas y se transforman en cremogenado en una pasadora de paletas con tamiz provisto de orificios de 0,4 mm Ø. El puré obtenido, acidificado con un 0,10% de ácido cítrico y también con un 0,07% de ácido ascórbico, se incuba durante 30 minutos a 40°C con un preparado enzimático comercial de carbohidrasas obtenido de *Aspergillus aculeatus* (concentración 0,2%). Al término de la incubación se le añade el mismo peso en agua, la sacarosa necesaria para alcanzar una concentración en sólidos solubles del 12% y el ácido cítrico preciso para reducir su pH hasta 3,5. Se disuelve el azúcar y el ácido y se mezclan íntimamente todos los
35 ingredientes. El néctar así formulado se homogeniza a 20 MPa en un aparato de pistones para mejorar la estabilidad de la pulpa suspendida. Por último el néctar de caqui se esteriliza mediante un tratamiento UHT (por ejemplo, a 138°C durante 2 segundos) y se envasa en frío y en condiciones asépticas en envases de laminados múltiples. Este producto esterilizado es estable a temperatura ambiente y tiene una vida comercial de un año.

Ejemplo 3.- Zumo de caqui estéril (UHT) en envasado aséptico.

5 Los caquis, destrío de la comercialización en fresco de la variedad “Rojo Brillante” (Denominación de origen “Ribera del Xuquer”) se trocean en un molino de cuchillas y se transforman en cremogenado en una pasadora de tornillo-sinfín provista de un tamiz con perforaciones de 0,7 mm Ø. El puré se acidifica con 0,15% de ácido cítrico, se añade también 0,1% de ácido ascórbico y 0,1% de carbohidrasas comerciales de amplio espectro obtenidas de *Aspergillus aculeatus*. Se mezcla íntimamente todo, se calienta la masa a 45°C, se desairea, y se incuba el producto desaireado a 45°C durante 60 minutos. La mezcla se centrifuga para eliminar parte de la pulpa en suspensión y seguidamente se pasteuriza en un intercambiador de calor de placas a 138°C durante 2 segundos, se enfría hasta 4°C y se envasa en condiciones higiénicas en envases de laminados múltiples. El producto tiene una vida comercial de un año a temperatura ambiente.

10 **Ejemplo 4.- Puré de caqui estéril envasado en caliente en tarros de vidrio con tapa twist-off.**

15 Los caquis, destrío de la comercialización en fresco de la variedad “Rojo Brillante” (Denominación de origen “Ribera del Xuquer”) se trocean en un molino de cuchillas y se transforman en cremogenado en una pasadora de tornillo-sinfín provista de un tamiz con perforaciones de 0,4 mm Ø. El puré se acidifica con 0,18% de ácido cítrico, se añade también 0,1% de ácido ascórbico y 0,1% de carbohidrasas comerciales de amplio espectro obtenidas de *Aspergillus aculeatus*. Se añade también un 0,5 % de proteínas de suero lácteo. Se mezcla íntimamente todo, se calienta la masa a 45°C, se desairea, y se incuba el producto desaireado a 45°C durante 60 minutos. Al término de este tiempo, el pH de la muestra ha descendido hasta 3,8. El producto se envasa en caliente (85°C) en tarros de vidrio, que se cierran inmediatamente con tapas twist-off. Se invierte la posición del envase para que el propio producto, ácido y caliente, además del cuerpo del envase esterilice también la tapa y se mantiene en esta posición dos minutos antes de llevar los envases (llenos y cerrados) al enfriador. Durante este tratamiento térmico se produce una hidrólisis parcial de los taninos condensados y polimerizados, pero los taninos solubles forman rápidamente complejos con la proteína añadida, evitándose de este modo que el producto final sea astringente.

20

REIVINDICACIONES

- 1.** Método de obtención de productos alimenticios derivados de caqui caracterizado porque comprende al menos las siguientes etapas:
- a) triturar frutos del caqui y tamizar hasta conseguir una pasta;
 - 5 b) someter la pasta de caqui a incubación enzimática con una mezcla de aditivos que comprende al menos uno o más enzimas con actividad sobre pectinas y hemicelulosas, en una concentración comprendida entre 0.01% y 1% en peso respecto a la cantidad de pasta, incluidos ambos límites, a una temperatura igual o inferior a 50°C, y durante un tiempo comprendido entre 10 y 120 minutos, incluidos ambos límites; y
 - c) someter la pasta de caqui a un tratamiento térmico de conservación.
- 2.** Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el al menos un enzima es del tipo carbohidrasa, de origen fúngico o bacteriano.
- 3.** Método de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que el al menos un enzima del tipo carbohidrasa está seleccionado dentro del grupo compuesto por enzimas con actividad pectinliasa, poligalacturonasa, ramnogalacturonasa, arabinasa, endoglucanasa, mannasa, xilanasas y celobiasas y cualquier combinación de las mismas.
- 4.** Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la mezcla de aditivos comprende al menos uno de los siguientes aditivos, cualquier combinación de ellos o de ellos con al menos un enzima:
- al menos un acidulante, en una proporción en peso respecto al total de la mezcla comprendida entre 0.01% y 0.5%, incluidos ambos límites;
 - un aditivo alimentario antioxidante, en una proporción en peso respecto al total de la mezcla comprendida entre 0.01% y 0.3%, incluidos ambos límites; y
 - un segundo aditivo alimentario de naturaleza proteica, en una proporción en peso respecto al total de la mezcla comprendida entre 0.01% y 2%, incluidos ambos límites.
- 5.** Método de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que el acidulante es ácido cítrico.
- 6.** Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5, caracterizado por que el aditivo alimentario es ácido ascórbico o sus derivados.
- 7.** Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado por que el segundo aditivo alimentario, de naturaleza proteica, es una proteína hidrosoluble, termoestable y estable a pH ácido.
- 8.** Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la mezcla de pasta de caqui triturada y tamizada y aditivos presenta la siguiente formulación, en proporción en peso respecto al total de la mezcla:
- Enzimas: carbohidrasas de amplio espectro, con especial actividad pectolítica: 0.2%
 - Ácido ascórbico: 0.1%
 - 35 Acido cítrico: 0.3%
 - Proteínas hidrosolubles: 0.4%
 - Pasta de caqui: 99%
- 9.** Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la pasta tamizada se somete a desaireación antes de la incubación enzimática.
- 10.** Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el tratamiento térmico de conservación es seleccionado entre esterilización o pasteurización.
- 11.** Método de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que el tratamiento térmico de conservación se realiza a una temperatura comprendida entre 85°C y 95°C durante un tiempo comprendido entre 15 y 30 segundos, incluidos ambos límites para ambos parámetros, cuando son productos pasteurizados; a una temperatura comprendida entre 130°C y 150°C durante un tiempo comprendido entre 1 y 10 segundos, incluidos ambos límites para ambos parámetros, cuando se trata de productos esterilizados UHT; o a temperaturas comprendidas entre 85°C y 95 °C durante un tiempo comprendido entre 1 y 3 minutos, incluidos ambos límites para ambos parámetros,

cuando se trata de productos esterilizados por envasado, antes de proceder al enfriamiento final del producto envasado.

- 5 **12.** Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que tras la incubación y antes de someterse a tratamiento térmico de conservación, la pasta incubada con aditivos se somete a una etapa seleccionada dentro del grupo compuesto por: mezcla con al menos otro zumo de fruta; mezcla con leche y derivados lácteos, con o sin zumos de fruta; o mezcla con agua, ácido cítrico y azúcar.
- 13.** Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que tras la incubación y antes de someterse a tratamiento térmico de conservación, el puré incubado con aditivos se somete a una etapa seleccionada entre: homogeneización, centrifugación o una combinación de ambas.
- 10 **14.** Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que tras la incubación y antes de someterse a tratamiento térmico de conservación, la pasta incubada con aditivos se somete a tratamientos para reducir el tamaño de partícula o el contenido en sólidos.
- 15.** Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el producto derivado del caqui se envasa mediante una de las etapas seleccionadas dentro del grupo compuesto: envasado en frío en condiciones higiénicas; envasado en frío en condiciones asépticas; y envasado en caliente en tarros.
- 15 **16.** Producto derivado del caqui obtenible a partir del método descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
- 17.** Producto derivado del caqui según la reivindicación 16, caracterizado por que es zumo, mermelada, puré o néctar de caqui.
- 20 **18.** Producto derivado del caqui según una de las reivindicaciones 16 o 17, caracterizado por que está mezclado con al menos un producto derivado de otra fruta, leche o derivado lácteo.



②① N.º solicitud: 201130442

②② Fecha de presentación de la solicitud: 25.03.2011

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	JP 63003778 A (EHIME PREF GOV SEIKA NOGYO KYO) 08.10.1988, (resumen) [en línea] [recuperado el 16.07.2012] Recuperado de EPO EPODOC Database.	1
Y		2-6,10,11
Y	US 573887 A (WU, W.) 14.04.1998, columna 2, líneas 20-40; columna 3, líneas 1-27; columna 4, líneas, 27-39; columnas 13-21, Tablas; reivindicaciones 1,2.	1,10,13-15
Y	KR 20080086591 A (KIM YUCK YONG et al.) 26.09.2008, (resumen) [en línea] [recuperado el 16.07.2012] Recuperado de EPO EPODOC Database.	1-3
Y	KR 20010025936 A (WANG GEONG FAN) 06.04.2001, (resumen) [en línea] [recuperado el 16.07.2012] Recuperado de EPO EPODOC Database.	4-6,11-14,16-18
Y	KR 20090013475 A (SO, KANG YONG) 05.02.2009, (resumen) [en línea] [recuperado el 16.07.2012] Recuperado de EPO WPI Database.	12,15-18
Y	JP 61170374 A (YUUTOKU YAKUHIN KOGYO KK) 01.08.1986, (resumen) [en línea] [recuperado el 16.07.2012] Recuperado de EPO EPODOC Database.	13,14
A	WO 2010007869 A1 (BIOBOX CO LTD) 21.01.2010, (resumen) [en línea] [recuperado el 16.07.2012] Recuperado de EPO EPODOC Database.	1-3,16,17
A	JP 1060340 A (MUROFUSHI KEIICHIRO) 07.03.1989, (resumen) [en línea] [recuperado el 16.07.2012] Recuperado de EPO EPODOC Database.	1,17

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
17.07.2012

Examinador
A. Sukhwani

Página
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

A23L1/212 (2006.01)

A23L1/30 (2006.01)

A23L2/02 (2006.01)

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

A23L

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, X-FULL, NPL, CAPLUS, FSTA, AGRICOLA, CABA, CROPU, SCISEARCH

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 17.07.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1 - 18	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 7 - 9	SI
	Reivindicaciones 1 - 6, 10 - 18	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.

Consideraciones:

La presente invención tiene por objeto un método de obtención de productos alimenticios derivados de caqui que comprende al menos las siguientes etapas (reivindicación 1):

- a) triturar frutos del caqui y tamizar hasta conseguir una pasta;
- b) someter la pasta de caqui a incubación enzimática con una mezcla de aditivos que comprende una o más enzimas con actividad sobre pectinas y hemicelulosas, en una concentración de 0,01 a 1%, en peso respecto a la cantidad de pasta, a temperatura igual o superior a 50°C durante 10 a 120 minutos; y
- c) someter la pasta de caqui a un tratamiento térmico de conservación.

Método por el que al menos una enzima es del tipo carbohidrasa, es de origen fúngico o bacteriano (reiv. 2), seleccionada de enzimas con actividad pectinliasa, poligalacturonasa, ramnogalacturonasa, arabinasa, etc. (reiv. 3) y porque la mezcla de aditivos comprende (reiv. 4):

- al menos un acidulante, entre 0,01 y 0,5%;
- un aditivo alimentario antioxidante, entre 0,01 y 0,3%; y
- un segundo aditivo alimentario de naturaleza proteica, entre 0,01 y 2%.

El acidulante es ácido cítrico (reiv. 5), el aditivo alimentario es ácido ascórbico o sus derivados (reiv. 6) y el segundo aditivo alimentario, de naturaleza proteica, es una proteína hidrosoluble, termoestable y estable a pH ácido (reiv. 7).

La mezcla de pasta de caqui, triturada y tamizada, y aditivos presenta la siguiente formulación, en proporción de peso respecto al total de la mezcla (reiv. 8):

Enzimas: carbohidrasas de amplio espectro: 0,2%
 Ácido ascórbico: 0,1%
 Ácido cítrico: 0,3%
 Proteínas hidrosolubles: 0, 4%
 Pasta de caqui: 99%

La pasta tamizada se somete a desaireación antes de la incubación enzimática (reiv. 9). El tratamiento térmico de conservación se selecciona entre esterilización o pasteurización (reiv. 10), en temperaturas de 85 a 95°C, durante 15 y 30 segundo para pasteurización, o entre 130 y 150°C durante 1 y 10 segundo para esterilización, o entre 85 a 95°C durante 1 a 3 minutos para productos esterilizados por envasado (reiv. 11).

Método por el que tras la incubación y antes del tratamiento térmico de conservación, la pasta incubada con aditivos se mezcla con otro zumo, con leche o derivados lácteos, o se mezcla con agua, ácido cítrico y azúcar (reiv. 12), o el puré incubado con aditivos se somete a homogeneización, centrifugación o ambos (reiv. 13) o se somete a tratamientos para reducir el tamaño de partícula o el contenido de sólidos (reiv. 14).

El producto derivado del caqui obtenido por el método se envasa en frío, en condiciones higiénicas o asépticas, o se envase en caliente en tarros (reiv. 15).

Por último, es objeto de protección el producto derivado del caqui obtenible por el método reivindicado (reiv. 16), sea zumo, mermelada, puré o néctar de caqui (reiv. 17), mezclado con al menos un producto derivado de otra fruta, leche o derivado lácteo (reiv. 18).

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	JP 63003778 A (EHIME PREF GOV SEIKA NOGYO KYO)	08.10.1988
D02	US 573887 A (WU, W.)	14.04.1998
D03	KR 20080086591 A (KIM YUCK YONG et al.)	26.09.2008
D04	KR 20010025936 A (WANG GEONG FAN)	06.04.2001
D05	KR 20090013475 A (SO, KANG YONG)	05.02.2009
D06	JP 61170374 A (YUUTOKU YAKUHIN KOGYO KK)	01.08.1986
D07	WO 2010007869 A1 (BIOBOX CO LTD)	21.01.2010
D08	JP 1060340 A (MUROFUSHI KEIICHIRO)	07.03.1989

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

NOVEDAD

Los documentos citados divulgan métodos de procesar frutas (**D01**) o específicamente métodos de preparar productos alimenticios a partir de caqui. En relación al método, resultan relevantes los documentos **D01** y **D02**. En efecto:

- **D01** divulga la producción de zumo de caqui sin precipitados, añadiendo ácido cítrico de 0,3-0,5%, presionar y colar el zumo para tratarlo enzimáticamente, con pectinasa, el zumo resultante se filtra y se somete a un tratamiento térmico a 75-85°C durante 10-30 segundos (resumen).

- **D02** se refiere a un proceso general para preparar zumo de fruta o vegetales que contempla las tres etapas del método reivindicado. Se enumeran muchas frutas, entre ellas el caqui (columnas 2, 4, 13-21).

Si bien, en estos dos documentos están previstas las tres etapas de la invención reivindicada, no coinciden todas las enzimas, ni sus cantidades, ni la temperatura, ni el tiempo. El resto de los documentos citados **D03** a **D08**, no divulgan todas las etapas del método reivindicado ni en ese orden.

Por ello, a la vista de los documentos D01 a D08, se puede concluir que las reivindicaciones **1 - 18** son nuevas de acuerdo con el Artículo 6 LP 11/86.

ACTIVIDAD INVENTIVA

El objeto de obtener productos alimenticios derivados del caqui que comprende las etapas de triturar y tamizar hasta conseguir una pasta, someter la pasta a incubación enzimática con actividad sobre pectinas y hemicelulosas, a temperatura y tiempo controlado, tras lo cual someter la pasta de caqui a tratamiento térmico resulta evidente para el experto en la técnica a la vista de los documentos D01 a D06, siendo el más relevante D01. Así:

- **D01** divulga las etapas del método así como la adición del acidulante, ácido cítrico, el tratamiento enzimático con pectinasa, entre 0,02-0,05% manteniendo la temperatura a unos 40°C y el posterior tratamiento de calor a 75-85°C. Por lo que a la vista de este documento, las etapas del método reivindicado resultan obvias para el experto en la técnica como lo son la adición de más enzimas o de que estas sean de origen fúngico o bacteriano (resumen).

- **D02** se refiere a procesos para preparar zumos de frutas y vegetales que comprenden las etapas de hacer una pasta, triturarla para que el tamaño de partícula sea pequeño, tratar con enzimas que comprenden entre otras pectinas y hemicelulasas a una temperatura de 20 a 70°C, eliminar los sólidos, filtrar y esterilizar (columna 2, líneas 20-40; columna 3, líneas 1-27; reivindicaciones 1, 2). Estos procesos se pueden utilizar para una gran variedad de frutas y hortalizas, entre las frutas se enumera al caqui (persimmon, en inglés) (columna 4, líneas 27-39). Por otra parte, el tratamiento con multi-enzimas + pasteurización está previsto en los ejemplos (columnas 13-21, tablas).

En los documentos **D01** y **D02** están previstas las mismas etapas del procedimiento reivindicado y en **D03** se divulgan las enzimas de la reivindicación 1 así como la incubación a menos de 50°C. En efecto,

- **D03** se refiere a un zumo de caqui que se prepara tras adición de agua, calentamiento y enfriamiento a 50°C o menos para añadirle enzimas para tratar celulosa y pectina en las cantidades reivindicadas (resumen).

Además, en el documento **D02** está divulgado la reducción de tamaño de partícula y la adición de ácido cítrico. Por ello, las etapas del método reivindicado carecen de actividad inventiva.

Por otra parte, en el documento **D04** se divulga la preparación de puré de caqui añadiendo ácido cítrico y vitamina C (ácido ascórbico), la esterilización y la adición de este puré en mermeladas, bebidas, productos lácteos (resumen), por lo que afecta a la actividad inventiva de las reivindicaciones 4-6, 11-14 (temperatura de esterilización) y 16-18 (resumen).

- En **D05**, hay referencias a las etapas de tratamiento enzimático y esterilización, además está divulgado la adición de concentrado de manzana, fructosa, vitamina C, extracto de semilla de uva y el envasado higiénico (resumen) por lo que afecta a las reivindicaciones 12-18.

- En **D06** se divulga la centrifugación después del tratamiento enzimático y la ultrafiltración para separar moléculas de pequeño tamaño (resumen).

Por ello, a la vista de los documentos D01 a D06, se puede concluir que las reivindicaciones **1 - 6, 10 - 18** carecen de actividad inventiva según el Artículo 8 LP 11/86.