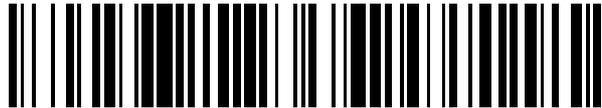


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 361 703**

21 Número de solicitud: 201130582

51 Int. Cl.:

A23B 4/10 (2006.01)

A23B 4/06 (2006.01)

A23J 1/20 (2006.01)

A23P 1/08 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **13.04.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **21.06.2011**

Fecha de la concesión: **23.01.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **02.02.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
02.02.2012

73 Titular/es:

**UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE
COMPOSTELA
EDIFICIO EMPRENDIA - CAMPUS SUR
15782 SANTIAGO DE COMPOSTELA, A CORUÑA,
ES**

72 Inventor/es:

**DÍAZ RUBIO, Olga;
COBOS GARCÍA, Angel y
RODRÍGUEZ TURIENZO, Laura**

74 Agente:

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO COMESTIBLE DE
PROTEÍNAS DE LACTOSUERO TRATADAS CON ULTRASONIDOS PARA PRODUCTOS
PESQUEROS.**

57 Resumen:

Procedimiento de preparación de un recubrimiento líquido comestible soluble en agua para proteger productos de la pesca y de la acuicultura durante su almacenamiento en congelación que comprende las siguientes etapas: a) preparar una mezcla acuosa de concentrado o aislado de proteínas de lactosuero en una proporción de entre 3 a 10% en peso; b) añadir a la mezcla anterior un compuesto crioprotector, glicerol, en una proporción de entre 1 y 10% en peso de la solución de recubrimiento; c) ajustar el pH de la mezcla a un valor entre 5 y 8; d) tratar la mezcla con ultrasonidos durante 1-80 minutos; e) enfriar entre 0 y 5°C. La invención también se refiere al recubrimiento comestible obtenido por el procedimiento.

ES 2 361 703 B1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de un recubrimiento comestible de proteínas de lactosuero tratadas con ultrasonidos para productos pesqueros.

5

Sector de la técnica

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un recubrimiento comestible para proteger productos pesqueros durante el almacenamiento en congelación. El procedimiento es de aplicación en la industria alimentaria, en particular la industria dedicada a la conservación de productos de la pesca y la acuicultura.

10

Estado de la técnica

La congelación de los productos pesqueros es un método muy usual de conservarlos durante períodos prolongados de tiempo sin que apenas se modifiquen sus características ni se produzca crecimiento microbiano. Las alteraciones durante la conservación prolongada en congelación se pueden deber, entre otras causas, a la autooxidación lipídica, generalmente intensa debido a la riqueza en ácidos grasos poliinsaturados que caracteriza a su grasa. Un envasado adecuado permite evitar estas alteraciones. En la actualidad, la protección frente a las alteraciones durante el almacenamiento en congelación se realiza envolviendo el producto en películas plásticas o recubriendo el producto con una capa de hielo (glaseado); estos solamente evitan parcialmente las modificaciones durante la conservación. Las envueltas plásticas son más efectivas pero también más caras que el glaseado y generan residuos que es necesario gestionar.

15

20

Los envases comestibles están constituidos por polímeros naturales de distinta naturaleza (proteínas vegetales y animales, polisacáridos, lípidos). Son biodegradables, no tóxicos para el consumo humano y seguros para el medio ambiente. Aunque son más caros que los envases plásticos tradicionales, hay que tener en cuenta que al valor de estos últimos hay que añadir los gastos en gestión y eliminación de residuos, los cuales no existen en los envases comestibles. Las películas y recubrimientos comestibles protectores se emplean en la industria alimentaria participando en la conservación de diversos alimentos, ya que sirven de barrera a la migración de humedad, gases, aromas y lípidos, incrementan la resistencia mecánica de los alimentos, además de poder ser vehículo de aromas, antioxidantes o conservantes.

25

30

La aplicación de cubiertas comestibles a los productos de la pesca y la acuicultura que van a ser conservados por congelación puede tener diversas consecuencias favorables, como por ejemplo disminuir el grado de enranciamiento lipídico durante el almacenamiento.

35

Entre los distintos compuestos con los que se han obtenido experimentalmente películas comestibles son interesantes las proteínas del suero lácteo; estas proteínas se comercializan para diversos usos alimentarios en forma de concentrados o de aislados proteicos. Además de su capacidad para formar cubiertas comestibles, las proteínas del lactosuero poseen ciertas propiedades antioxidantes. Para la obtención de envases comestibles a partir de ellas es necesario someterlas, tras su disolución, a un tratamiento térmico que las desnaturalice.

40

Los ultrasonidos poseen un interés considerable en el procesado y conservación de los alimentos. Las aplicaciones más frecuentes en la actualidad se centran en el uso de los ultrasonidos de alta frecuencia (mayor de 100 kHz) como método de evaluación y análisis no destructivo de alimentos. Sin embargo, los ultrasonidos de baja frecuencia (entre 18 y 100 kHz) poseen efectos intensos en los contaminantes y componentes de los alimentos, siendo capaces de inactivar microorganismos y enzimas, al. Trends Food Sci. Technol., 15:261-266 (2004)). La aplicación de ultrasonidos de alta intensidad modifican las propiedades de superficie y la estructura secundaria de las proteínas, incrementando su funcionalidad (Gülseren *et al.* Ultrason. Sonochem., 14:173-183 (2007)). Estos cambios son diferentes a los generados por los tratamientos térmicos.

45

50

En cuanto a la obtención de envases comestibles con proteínas tratadas con ultrasonidos, los artículos publicados se centran en la obtención de films desecados. El artículo de investigación publicado por Banerjee *et al.* (J. Food Sci., 61:824-828 (1996)) describe la mejora de las propiedades mecánicas de films comestibles desecados formados por proteínas lácteas con la aplicación de ultrasonidos de frecuencias entre 168 y 520 kHz tras el tratamiento térmico de las soluciones. Los artículos de Song y Xiong (Shipin Gongye Keji, 28:94-97 (2007)) y Wei *et al.* (Shipin Gongye Keji, 27:55-58 (2006)) describen el efecto de los ultrasonidos en films de proteína de soja, en los que mejora las propiedades mecánicas y disminuyen la permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno.

55

60

Otro artículo de investigación (Marcuzzo *et al.* Inn. Food Sci. Emer. Technol., 11:451-457 (2010)) estudia el efecto del tratamiento con ultrasonidos en las propiedades de films comestibles constituidos por gluten, en el que se describe un incremento de la dispersión del gluten y de la hidrofilia superficial de los films, junto con la mejora de su apariencia.

65

Ninguno de estos artículos recoge información sobre la aplicación de estos envases tratados por ultrasonidos a la conservación de alimentos.

Las patentes relacionadas con envases comestibles de proteínas de lactosuero siempre someten a las mismas a un tratamiento térmico para modificarlas durante la fase de preparación.

Una patente de invención conocida por los inventores se refiere a la obtención por desecación de películas comestibles de proteínas de lactosuero. La Patente de Invención US5.543.164 describe películas y envueltas comestibles basadas en proteínas e insolubles en agua y los métodos para obtenerlas. En su obtención emplea aislados de proteínas de lactosuero sustancialmente libres de azúcares a los cuales, después de su disolución y calentamiento, se les añade un plastificante. En la aplicación incluye un paso de secado de la película sobre el alimento a temperatura ambiente o por aire caliente. Los productos comestibles sobre los que se propone la aplicación de estas cubiertas protectoras son productos agrícolas (frutas, verduras) y alimentos horneados.

Los recubrimientos descritos en esta patente siempre incluyen una etapa de desecación sobre el alimento para su obtención como envuelta sólida; en los productos de la pesca y acuicultura que se van a conservar en congelación esta fase podría alterar su superficie, deshidratándola e incluso produciendo su cocinado.

Varios de los documentos conocidos por los inventores se refieren a envueltas que denominan recubrimientos comestibles aplicables a piezas de pescado congelado y otros alimentos, que presentan una composición compleja en algunos casos con aspecto y textura de empanado o rebozado. Su finalidad principal es proteger al producto de pérdidas de agua durante el cocinado, pero no protegerlo de alteraciones durante su conservación en congelación.

Así, la patente US 4,199,603 describe un procedimiento para preparar una envuelta comestible para porciones de alimento congeladas compuesto de un aceite comestible, almidón de maíz y pan rallado tostado. Su finalidad es dar lugar a un producto sin fritura previa a la conservación y con apariencia similar o superior a un rebozado o empanado convencional.

La solicitud de patente JP2006087395-A propone un film comestible para productos cárnicos procesados (hamburguesas, albóndigas, salchichas, jamones, etc.) que contiene un gel obtenido mediante la reacción de un polisacárido polimérico con iones metálicos, azúcar reducción, proteína de lactosuero, hidrolizado de proteína de lactosuero y aminoácidos. Su utilidad es mantener el jugo de la carne, la grasa y el agua en los productos, incluyendo la aplicación de la película protectora a la superficie de productos cárnicos procesados que se cuecen a temperaturas de 180°C o inferiores.

La Patente de Invención japonesa con número de publicación 09173022 describe una envuelta para pescado constituida por una mezcla compuesta por una proteína coagulable por calor, como las proteínas de lactosuero, un polisacárido (goma xantana), un agente cálcico, una fibra comestible, almidón, aceite y grasa vegetal y/o animal y agua, que tiene como finalidad reducir las pérdidas durante el cocinado.

Diversos artículos de investigación se refieren a investigaciones relacionadas con el objeto de la invención y con su finalidad, aunque el tratamiento de las proteínas que generan la cubierta comestible es siempre, y únicamente, térmico.

El artículo de investigación publicado por Stuchell y Krochta (J. Food Sci., 60: 28-31 (1995)) describe cubiertas comestibles para salmón congelado constituidas por una solución de aislado de proteínas del 10% de concentración combinados o no con monoglicéridos acetilados, y sin adición de glicerol, calentada a 90°C durante 20 minutos. En el citado artículo el salmón se mantiene conservado en congelación hasta un máximo de 77 días a -23°C y se determina el índice de peróxidos para estudiar la oxidación lipídica, el cual determina compuestos primarios que se forman en las etapas iniciales de la oxidación y después se transforman en otros compuestos químicos secundarios.

Otros artículos de revisión (Gennadios *et al.* Lebensm.-Wiss. u.-Technol., 30:337-350 (1997), y Khwaldia *et al.* Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 44:239-251 (2004)) mencionan al anterior como la única publicación referida a la aplicación de proteínas de lactosuero tratadas térmicamente para la conservación de pescado congelado.

La presente propuesta de invención se enfrenta con el problema de conseguir una envuelta comestible para proteger a los productos de la pesca y la acuicultura durante su almacenamiento en congelación, protegiéndolos de las alteraciones, principalmente lipídicas, durante este período y manteniendo sus propiedades organolépticas tras la descongelación y el cocinado sin modificarlas.

La presente invención proporciona un recubrimiento líquido, soluble en agua y sin desecar que comprende una solución de concentrado de proteínas del lactosuero tratada con ultrasonidos que disminuye las modificaciones negativas que se producen durante la conservación en congelación de los productos de la pesca y acuicultura, principalmente la autooxidación lipídica. Las modificaciones debidas a la oxidación lipídica son menores empleando la envuelta líquida que cuando se utilizan envueltas plásticas, envueltas proteicas sin tratar o envueltas proteicas tratadas por calor.

El recubrimiento, en el producto conservado en almacenamiento, es poco perceptible, dando un aspecto glaseado a la superficie. Además presenta la ventaja de que no es necesario eliminarlo, ya que tras la descongelación no se aprecian visualmente restos de su presencia.

La composición del recubrimiento de la invención es sencilla, pudiéndose obtener a partir tanto de concentrados como de aislados de proteínas de lactosuero.

5 En el procedimiento de preparación, la etapa de tratamiento térmico de la disolución proteica, tradicionalmente utilizado para conseguir recubrimientos comestibles, se sustituye por un tratamiento de ultrasonidos. La aplicación de ultrasonidos se puede efectuar mediante equipos con frecuencias similares a las empleadas por la industria alimentaria con otros fines, como la limpieza o la estabilización de emulsiones.

10 La invención también proporciona un procedimiento de preparación que evita etapas de desecación, lo que hace que sea una técnica suave y más apropiada para productos de la pesca y acuicultura. También implica que no hay riesgo de crecimiento microbiano ni de modificación superficial de estos alimentos, debido a que se evita la aplicación de aire caliente o a temperatura ambiente directamente sobre el recubrimiento cuando está en contacto con el alimento.

15 El método de aplicación del recubrimiento es muy sencillo, ya que es similar al que se emplea en cubiertas utilizadas en la elaboración de productos derivados del pescado, por ejemplo precocinados rebozados. Por ello presenta más ventajas que otro tipo de aplicación, como en spray, en el que la adaptación al uso industrial presenta una mayor dificultad. El recubrimiento de la presente invención puede ser aplicado tanto sobre el pescado antes de congelar (fresco) como después de congelarlo.

20 La Tabla 1 recoge los resultados obtenidos en la determinación del grado de oxidación lipídica mediante el índice de peróxidos y el índice de TBA (referidos a kg de carne y kg de grasa) de piezas de salmón sin cobertura proteica (controles sin ninguna cobertura y controles con glaseado) y con cubiertas de concentrado y aislado de proteínas de suero tratadas por ultrasonidos a diferentes tiempos, aplicadas en el producto fresco justo antes de su congelación.

30 La Tabla 2 recoge los resultados obtenidos en la determinación del grado de oxidación lipídica mediante el índice de peróxidos y el índice de TBA (referidos a kg de carne y kg de grasa) de piezas de salmón sin cobertura proteica (controles sin ninguna cobertura y controles con glaseado) y con cubiertas de concentrado y aislado de proteínas de suero tratadas por ultrasonidos durante 30 minutos o tratadas térmicamente a 80°C durante 30 minutos, aplicadas en el producto fresco justo antes de su congelación.

35 Descripción detallada de la invención

La invención se dirige hacia un procedimiento de preparación de un recubrimiento para proteger productos de la pesca y productos de la acuicultura durante su almacenamiento en congelación, donde el recubrimiento está caracterizado por estar constituido por un líquido comestible soluble en agua compuesto por una mezcla acuosa, con una concentración de entre 3 a 10% de proteína en peso obtenida a partir de concentrado o aislado de proteínas de lactosuero en polvo, que se trata con ultrasonidos.

La invención también se dirige hacia un recubrimiento obtenido por el procedimiento de preparación objeto de la invención.

45 El término “recubrimiento” se refiere a una capa de solución acuosa soluble en agua, sin consistencia sólida, para protegerlo durante su conservación en congelación.

50 Los términos “productos de la pesca” y “productos pesqueros”, tal como se utiliza en esta descripción, se refiere a cualquier producto comestible, obtenido mediante la actividad pesquera tanto marítima como en aguas continentales. Dichos productos de la pesca pueden ser peces, moluscos o crustáceos.

El término “productos de la acuicultura” se refiere a cualquier producto comestible obtenido mediante la actividad de la acuicultura, tanto de agua dulce como de agua salada, incluyendo peces, moluscos y crustáceos.

55 Los productos de la pesca y de la acuicultura a los que se le puede aplicar el recubrimiento de acuerdo con la presente invención pueden estar enteros o troceados, en cualquier distribución de forma y tamaño.

60 Asimismo el término “concentrado de proteínas de lactosuero en polvo” se refiere a cualquier producto obtenido a partir de lactosuero procedente del desuerado durante la elaboración de queso principalmente, sometido a una serie de tratamientos con el fin de conseguir un contenido proteico igual o superior al 70% en el producto final una vez deshidratado.

65 El término “aislado de proteínas de lactosuero en polvo” se refiere a cualquier producto obtenido a partir de lactosuero procedente del desuerado durante la elaboración de queso principalmente, sometido a una serie de tratamientos con el fin de conseguir un contenido proteico igual o superior al 90% en el producto final una vez deshidratado.

En esta invención, el concentrado de proteínas de lactosuero en polvo útil para formar el recubrimiento comprende entre un 70 y 82% de contenido en proteínas, entre un 3 y un 8% de contenido en grasas, un contenido de cenizas de entre 3,5 y 4,5% y un contenido en lactosa de entre 5 y 10%, referido a sustancia seca.

5 Asimismo, en esta invención el aislado de proteínas de lactosuero útil para formar el recubrimiento comprende un contenido en proteínas igual o superior al 90%, un contenido máximo de grasa del 1%, un contenido de cenizas máximo de 3,5%, y un contenido en lactosa de entre 2 y 3%, referido a sustancia seca.

10 En una realización particular, el recubrimiento comestible comprende una disolución acuosa del concentrado de proteínas de suero o del aislado de proteínas de suero con una concentración de entre 3 a 10% de proteína en peso. En una realización más particular, preferiblemente entre 6 y 8% de proteína en peso.

15 En otra realización particular, dicho recubrimiento comprende además un compuesto crioprotector, glicerol, en una proporción de entre 1 y 10% en peso de la solución.

En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de un recubrimiento para productos de la pesca y de la acuicultura que comprende las siguientes etapas:

- 20 a) preparar una mezcla acuosa de concentrado o aislado de proteínas de lactosuero en una proporción de entre 3 a 10% en peso,
- b) añadir a la mezcla anterior un compuesto crioprotector, glicerol, en una proporción de entre 1 y 10% en peso de la solución de recubrimiento,
- 25 c) ajustar el pH de la mezcla a un valor entre 5 y 8.
- d) tratar la mezcla con ultrasonidos durante 1-80 minutos,
- 30 e) enfriar entre 0 y 5°C.

35 La solución de recubrimiento se aplica sobre el producto de la pesca o de la acuicultura bien en estado fresco y previamente a su congelación, o bien sobre el producto ya congelado. La aplicación se realiza preferentemente mediante inmersión, siendo el tiempo de inmersión variable en función del estado fresco o congelado del producto. Cuando se aplica en el producto en estado fresco el tiempo de inmersión está comprendido entre 45 segundos y 5 minutos, preferiblemente entre 1 y 2 minutos. Cuando la aplicación se realiza con el producto ya congelado, el tiempo de inmersión está comprendido entre 10 segundos y 2 minutos, preferiblemente entre 45 y 75 segundos. El tiempo de inmersión del producto ya congelado se acorta para evitar la descongelación de su superficie.

40 Tras la fase de inmersión los productos se someten a congelación sin ningún otro paso adicional sobre el recubrimiento.

45 Los siguientes ejemplos ilustran la invención y no deben ser considerados en sentido limitativo de la misma.

50 El concentrado de proteínas de lactosuero con una concentración proteica del 80% (producto "Protarmor 800") y el aislado de proteínas de lactosuero con una concentración proteica del 90% (Isolate Whey 90) procedían de Armor Proteines, Saint-Brice en Coglés, Francia, mientras que el compuesto crioprotector glicerol, y los reactivos empleados en los análisis procedían de Panreac (Barcelona, España). El pescado elegido fue salmón, un pescado con alto contenido graso que permite apreciar con mayor claridad la intensidad de la oxidación de los lípidos.

55 Ejemplo 1

Efecto del recubrimiento basado en proteínas de lactosuero tratadas con ultrasonidos a diferentes tiempos en la oxidación lipídica del pescado tras su almacenamiento en congelación

60 Se prepararon soluciones al 8% (p/p) de concentrado y de aislado de proteínas de suero con 4% de glicerol (p/p), disolviendo el peso correspondiente en agua mediante agitación durante 1 hora. Después se ajustó el pH a 7,0 y se procedió al tratamiento con ultrasonidos con una frecuencia de 35 kHz y una potencia de salida de 20 W en un baño de ultrasonidos digital Bandelin (Sonorex Digital 10P) durante 1, 15 y 60 minutos. Tras el tratamiento las soluciones se introdujeron en agua con hielo y se procedió a aplicarlas sobre el pescado. Las piezas de pescado, de forma rectangular y unos 200 g de peso, se sumergieron en las soluciones durante 1 minuto y se introdujeron 65 en bolsas plásticas de congelación. Tras ello se congelaron a -11°C y se mantuvieron a esa temperatura durante 4 meses.

Asimismo se introdujeron en bolsas plásticas trozos de pescado similares sin recubrimiento alguno, trozos de pescado sometidos a glaseado (piezas de pescado congeladas durante 48 horas sin cobertura y sumergidas en agua durante 30 segundos) y trozos de pescado recubiertos con solución proteica sin tratar y se congelaron y conservaron en iguales condiciones; estas muestras actuaron como controles.

Tras el período de almacenamiento se descongelaron los trozos de pescado en refrigeración durante 12 horas y se picaron para poder obtener muestras homogéneas para los análisis. El contenido de grasa de las muestras se determinó mediante el método de Bligh and Dyer, modificado por Hanson y Olley (Biochem. J., 89:101P-102P (1963)). La determinación del grado de oxidación lipídica se realizó mediante dos índices: el índice de peróxidos, según la técnica descrita por Eymard y Genot (Eur. J. Lipid Sci. Technol., 105:497-501 (2003)), y el índice del ácido tiobarbitúrico (TBA, "thiobarbituric acid"), de acuerdo con la técnica descrita por Eymard *et al.* (J. Sci. Food Agric., 85:1750-1756 (2005)). La determinación de estos índices permite valorar la concentración de compuestos iniciales o primarios de la oxidación (índice de peróxidos) y la concentración de compuestos que se producen en etapas más tardías (productos secundarios) de la oxidación (índice de TBA) por la descomposición de los productos primarios, de manera que con ambos se obtiene una indicación de la fase en la que se encuentra la oxidación de los lípidos. Los resultados se expresaron por kg de pescado y por kg de grasa (esta última forma de expresar los resultados permite eliminar el factor de variación de ambos índices debido a las diferencias de contenido graso de las piezas de pescado). Los experimentos se realizaron por triplicado y las determinaciones analíticas por duplicado.

Los resultados se presentan en la Tabla 1. Como puede observarse, el salmón recubierto con las disoluciones de concentrado de proteínas de suero muestra menores valores en ambos índices que el pescado sin envuelta (control 1) y que el pescado glaseado (control 2), y por lo tanto la presencia de grasa menos oxidada. El grado de oxidación es menor en las muestras recubiertas por soluciones tratadas con ultrasonidos respecto a la solución sin tratamiento alguno; asimismo, la oxidación lipídica es más baja según aumenta el tiempo de tratamiento con ultrasonidos.

En las muestras de pescado recubiertas con soluciones de aislado de proteínas de suero se observa algo semejante, disminuyendo el grado de oxidación cuanto las proteínas se han tratado con ultrasonidos, aunque en este caso no influye apreciablemente el tiempo de tratamiento.

Ejemplo 2

Efecto del recubrimiento basado en proteínas de lactosuero tratadas con ultrasonidos en la oxidación lipídica del pescado tras su almacenamiento en congelación en comparación con un recubrimiento de igual composición tratado térmicamente

Se prepararon soluciones al 8% (p/p) de concentrado y de aislado de proteínas de suero con 4% de glicerol (p/p), disolviendo el peso correspondiente en agua mediante agitación durante 1 hora. Después se ajustó el pH a 7,0 y se procedió al tratamiento con ultrasonidos con una frecuencia de 35 kHz y una potencia de salida de 20 W en un baño de ultrasonidos digital Bandelin (Sonorex Digital 10P) durante 30 minutos. Además se prepararon disoluciones de igual composición que, en lugar del tratamiento con ultrasonidos, se sometieron a un tratamiento térmico en un baño a 80°C durante 30 minutos. Tras los tratamientos las soluciones se introdujeron en agua con hielo y se procedió a aplicarlas sobre el pescado. Las piezas de pescado, de forma rectangular y unos 200 g de peso, se sumergieron en las soluciones durante 1 minuto y se introdujeron en bolsas plásticas de congelación. Tras ello se congelaron a -11°C y se mantuvieron a esa temperatura durante 4 meses.

Asimismo se introdujeron en bolsas plásticas trozos de pescado similares sin recubrimiento alguno y trozos de pescado sometidos a glaseado (piezas de pescado congeladas durante 48 horas sin cobertura y sumergidas en agua durante 30 segundos) y se congelaron y conservaron en iguales condiciones; estas muestras actuaron como controles.

Los análisis de contenido de grasa y del grado de oxidación lipídica se efectuaron tal y como se describe en el ejemplo 1.

Los resultados se presentan en la Tabla 2. En dicha tabla se observa que los recubrimientos proteicos protegen contra la oxidación lipídica durante el almacenamiento en congelación. La protección es mayor cuando se aplica el tratamiento de ultrasonidos que cuando se someten a calentamiento; esto es más notorio en el recubrimiento de concentrado de proteínas. En el caso del recubrimiento de aislado de proteínas se observa un contenido algo mayor de peróxidos que en el tratado térmicamente, pero el índice de TBA es menor, lo que indica que la oxidación lipídica se encuentra en etapas menos avanzadas en el pescado protegido con el recubrimiento de proteínas sometidas a ultrasonidos que cuando se aplica el recubrimiento de proteínas tratadas térmicamente.

65

TABLA 1

Descripción de la cubierta	Índice de peróxidos (mMol cumene/kg pescado)	Índice de peróxidos (mMol cumene/kg grasa)	Índice de TBA (mg MDA/kg pescado)	Índice de TBA (mg MDA/kg grasa)
Control 1 (sin envuelta)	3,15	16,46	1,99	10,39
Control 2 (glaseado)	2,95	15,55	2,09	10,48
Concentrado de proteínas de suero				
CPS sin tratar	1,61	9,10	1,62	9,29
CPS + US 1 min	1,28	7,08	1,57	8,72
CPS + US 15 min	1,24	7,40	1,31	7,91
CPS + US 60 min	1,26	6,72	1,25	6,80
Aislado de proteínas de suero				
APS sin tratar	3,87	17,77	1,90	8,72
APS + US 1 min	2,46	13,57	1,38	7,66
APS + US 15 min	2,70	12,95	1,49	7,16
APS + US 60 min	2,51	13,51	1,31	7,14

CPS: solución de concentrado de proteínas de suero lácteo.

APS: solución de aislado de proteínas de suero lácteo

US: tratamiento de ultrasonidos

El índice de peróxidos se expresa en milimoles de equivalentes de cumene hidroperóxido por kg de pescado y por kg de grasa.

El índice del ácido tiobarbitúrico (TBA) se expresa en miligramos de equivalentes de malondialdehído (MDA) por kg de pescado y por kg de grasa.

TABLA 2

Descripción de la cubierta	Índice de peróxidos (mMol cumene/kg pescado)	Índice de peróxidos (mMol cumene/kg grasa)	Índice de TBA (mg MDA/kg pescado)	Índice de TBA (mg MDA/kg grasa)
Control 1 (sin envuelta)	3,75	18,63	2,91	14,40
Control 2 (glaseado)	2,40	17,26	2,20	14,41
Concentrado de proteínas de suero				
CPS tratado térmicamente	2,85	14,85	1,78	9,24
CPS + US 30 min	2,89	13,95	1,58	7,64
Aislado de proteínas de suero				
APS tratado térmicamente	3,18	15,26	1,96	9,39
APS + US 30 min	3,25	15,38	1,76	8,36

CPS: solución de concentrado de proteínas de suero lácteo.

APS: solución de aislado de proteínas de suero lácteo

US: tratamiento de ultrasonidos

CPS ó APS tratado térmicamente: soluciones de CPS o APS calentadas en baño a 80°C, 30 min

El índice de peróxidos se expresa en milimoles de equivalentes de cumene hidroperóxido por kg de pescado y por kg de grasa.

El índice del ácido tiobarbitúrico (TBA) se expresa en miligramos de equivalentes de malondialdehído (MDA) por kg de pescado y por kg de grasa.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un recubrimiento líquido comestible soluble en agua para proteger productos de la pesca y de la acuicultura durante su almacenamiento en congelación que comprende las siguientes etapas:

- a) preparar una mezcla acuosa de concentrado o aislado de proteínas de lactosuero en una proporción de entre 3 a 10% en peso,
- b) añadir a la mezcla anterior un compuesto crioprotector, glicerol, en una proporción de entre 1 y 10% en peso de la solución de recubrimiento,
- c) ajustar el pH de la mezcla a un valor entre 5 y 8.
- d) tratar la mezcla con ultrasonidos durante 1-80 minutos,
- e) enfriar entre 0 y 5°C.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el concentrado de proteínas de lactosuero comprende entre un 70 y 82% de contenido en proteínas, entre un 3 y un 8% de contenido en grasas, un contenido de cenizas de entre 3,5 y 4,5% y un contenido en lactosa de entre 5 y 10%, referido a sustancia seca.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el aislado de proteínas de lactosuero comprende un contenido de proteínas igual o superior al 90%, un contenido máximo de grasa del 1%, un contenido de cenizas máximo de 3,5%, y un contenido en lactosa de entre 2 y 3%, referido a sustancia seca.

4. Un procedimiento según las reivindicaciones anteriores, donde adicionalmente se realiza una etapa f) que comprende aplicar la mezcla obtenida en la etapa e) a pescado y productos de la acuicultura en estado fresco (antes de su congelación) o previamente congelado.

5. Un procedimiento según la reivindicación 4, donde la aplicación se realiza preferentemente mediante inmersión.

6. Un recubrimiento comestible obtenido por el procedimiento de preparación según las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado** porque comprende una disolución acuosa del concentrado de proteínas de lactosuero o del aislado de proteínas de lactosuero con una concentración de entre 3 a 10% de proteína en peso, preferiblemente entre 6 y 8% de proteína en peso, y dicho recubrimiento comprende además un compuesto crioprotector, glicerol, en una proporción de entre 1 y 10% en peso de la solución.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

② N.º solicitud: 201130582

② Fecha de presentación de la solicitud: 13.04.2011

③ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	BANERJEE, R. et al. Milk protein-based edible film mechanical strength changes due to ultrasound process. Journal of food Science, 1996, vol. 61 (4), página 825-829.	1-6
Y	ES 2355360 A1 (UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA) 25.03.2011, reivindicaciones.	1-6
Y	ZISU B. et al. Effect of ultrasound on the physical and functional properties of reconstituted whey protein powders. Journal of Dairy Research, 17.03.2011, vol. 78, páginas 226-232.	1-6
Y	JAMBRAK A. et al. Effect of ultrasound treatment on solubility and foaming properties of whey protein suspensions. Journal of Food Engineering, 2008, vol. 86, páginas 281-287.	1-6
A	JAMBRAK, A. et al. Rheological, functional and thermo-physical properties of ultrasound treated whey proteins with addition of sucrose or milk powder. Mljekarstvo, 01.03.2011, vol. 61 (1) páginas 79-91.	1-3

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
07.06.2011

Examinador
A. Polo Díez

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

A23B4/10 (2006.01)

A23B4/06 (2006.01)

A23J1/20 (2006.01)

A23P1/08 (2006.01)

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

A23B, A23J, A23P, 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, INTERNET

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 07.06.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 3-5	SI
	Reivindicaciones 1,2,6	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-6	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	BANERJEE, et al. Journal of food Science.	1996
D02	ES 2355360 A1	25.03.2011
D03	ZISU et al. Journal of Dairy Research.	17.03.2011
D04	JAMBRAK et al. Journal of Food Engineering.	2008
D05	JAMBRAK, et al. Mljekarstvo	01.03.2011

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 invención se refiere a un procedimiento (reivindicaciones 1-5) de preparación de un recubrimiento líquido para proteger productos de pesca y de acuicultura durante su almacenamiento por congelación que comprende las etapas de:

- a) Preparar una mezcla acuosa con un contenido de 3 a 10% de proteínas de lactosuero
- b) Añadir a la mezcla de un 1 a un 10% de glicerol
- c) Ajustar el pH de la mezcla entre 5 a 8.
- d) Tratar la mezcla con ultrasonidos durante 1-80 minutos.
- e) Enfriar entre 0 a 5°C

También es objeto de la invención el recubrimiento obtenido por este procedimiento (reivindicación 6).

Novedad y actividad inventiva (art. 6.2 y 8.2 de la ley de patentes)

El documento D1 describe un procedimiento para obtener recubrimientos protectores para alimentos. El procedimiento contiene las etapas de preparar una solución acuosa al 10% de concentrado de proteínas de lactosuero y agua helada, mezclar con un 5% de glicerol, ajustar a pH 6,6 y someter la solución a un tratamiento con ultrasonidos de una frecuencia entre 168 y 520 kHz durante 30 minutos a 1 hora.

Las reivindicaciones 1, 2 y 6, tal y como éstas están redactadas, carecen de novedad en vista del documento D1.

Las reivindicaciones dependientes 3 a 5 no aportan ninguna característica que junto con la reivindicación de la que dependen les otorguen actividad inventiva. Se trata de alternativas a las condiciones utilizadas en la primera reivindicación ya conocidas en el estado de la técnica (ver documentos D2-D5)

Por otro lado, el documento D2 describe un procedimiento de obtención de un recubrimiento para productos pesqueros que se van a almacenar congelados. El procedimiento consiste en preparar una solución acuosa de concentrado de lactosuero junto con glicerol, en las mismas proporciones que en la invención, calentarla y enfriar luego a una temperatura de entre 0 a 5°C (ver reivindicaciones 1-12 de D2)

La diferencia de este documento con la invención es que en la invención se incluye la etapa de tratar la solución con ultrasonidos y ajustar a un pH de entre 5-8. Sin embargo, el tratamiento de soluciones de lactosuero con ultrasonidos ya ha sido utilizado previamente en el estado de la técnica para modificar las propiedades funcionales de las proteínas lácticas.

Por ejemplo, el documento D3 trata soluciones de lactosuero con ultrasonido a frecuencias de 20kHz, logrando una mejor capacidad de gelación cuando las soluciones se calientan (menos tiempo requerido y una mayor fuerza) a cualquier pH entre 6 y 9 (ver figura 8).

En D4 se estudia el efecto de los ultrasonidos (a frecuencias de 20 y 40 kHz) sobre las soluciones de proteínas de lactosuero para mejorar sus propiedades a un pH entre 6-8.

Cualquiera de estos documentos induciría a un experto en la materia a incluir una etapa de ultrasonidos en la formación del recubrimiento según el documento D2 y a mantener un pH dentro de los márgenes mencionados en la primera reivindicación de la invención si deseara mejorar tanto el procedimiento como las propiedades del recubrimiento formado.

La combinación de cualquiera de estos documentos (D3 o D4) con el D2 afectaría a la actividad inventiva de las reivindicaciones 1 a 6 de la invención.

En resumen, tal y como están redactadas las reivindicaciones de la solicitud, en el que el procedimiento para obtener el recubrimiento puede incluir más etapas de las reseñadas en las reivindicaciones, como podría ser, calentamiento, secado, etc., la invención carece de novedad y de actividad inventiva. Una nueva redacción de las reivindicaciones, ciñéndose al procedimiento descrito y seguido en los ejemplos, y en las condiciones en ellos especificadas, podría cumplir los requisitos de novedad y actividad inventiva.