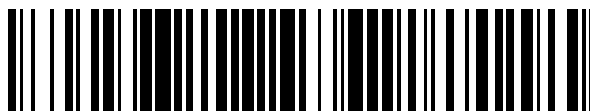


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 418**

21 Número de solicitud: 201100424

51 Int. Cl.:

C12J 1/08 (2006.01)

A23L 1/218 (2006.01)

A61K 8/97 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **12.04.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **26.10.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
26.10.2012

71 Solicitante/s:

**UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (100.0%)
OTRI-UNIVERSIDAD DE I+D+I, BENITO PÉREZ
GALDÓS, S/N
11002 CÁDIZ, ES**

72 Inventor/es:

**CEJUDO BASTANTE, María Jesús;
DURÁN GUERRERO, Enrique;
CASTRO MEJÍAS, Remedios;
NATERA MARÍN, Ramón y
GARCÍA BARROSO, Carmelo**

74 Agente/Representante:

No consta

54 Título: **NUEVO PRODUCTO ENOLÓGICO OBTENIDO A PARTIR DE VINAGRE DE VINO Y
DIFERENTES FRUTAS ASÍ COMO EL PROCEDIMIENTO DE SU OBTENCIÓN.**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a la obtención de un nuevo producto agroalimentario mediante maceración de frutas en vinagre de vino. Las frutas estudiadas son fresas y los cítricos, naranja, lima, limón y pomelo. La maceración hace que los compuestos de las frutas pasen al seno del vinagre, aumentando la concentración de polifenoles lo que provoca un aumento del poder antioxidante, además de conferirles unas atractivas propiedades organolépticas. La optimización del proceso se ha establecido en base al contenido en compuestos polifenólicos, contenido en ácido ascórbico y poder antioxidante de los productos obtenidos, además de someterlos a la valoración organoléptica por parte de un panel de catadores expertos.

El procedimiento propuesto tiene una fácil y marcada aplicación industrial en el área agroalimentaria, tecnología de alimentos y, concretamente, en el sector enológico.

ES 2 389 418 A1

DESCRIPCION

NUEVO PRODUCTO ENOLÓGICO OBTENIDO A PARTIR DE VINAGRE DE VINO Y DIFERENTES FRUTAS ASÍ COMO EL PROCEDIMIENTO DE SU OBTENCIÓN**5 SECTOR DE LA TÉCNICA**

El nuevo producto propuesto se encuadra dentro del área agroalimentaria, campo enológico, y aborda el desarrollo de nuevos productos de origen enológico mediante el empleo de vinagre de vino y diferentes frutas cítricas además de la fresa. Desde el punto de vista comercial, la tendencia observada, en estos últimos años en el consumidor, va dirigida hacia el consumo de productos que le aporten beneficios para la salud y les prevenga de enfermedades, al tiempo que le aporten alguna sensación organoléptica nueva y agradable.

Por otro lado, nos encontramos con una industria enológica cuyo mercado se encuentra saturado de productos tradicionales y busca nuevas líneas de expansión dirigidas hacia la diversificación de sus productos.

ESTADO DE LA TÉCNICA

En los últimos años, la industria alimentaria y los consumidores son cada vez más conscientes del valor nutricional y saludable de los alimentos y de sus ingredientes. El interés en el consumo de antioxidantes naturales (especialmente de los compuestos fenólicos) se ha incrementado considerablemente, debido a sus propiedades antivirales, antiinflamatorias y antihipertensivas (1, 2). Así, algunos autores señalan que la ingestión diaria de alimentos ricos en compuestos fenólicos pueden prevenir las enfermedades cardíacas crónicas, degenerativas y coronarias (3, 4), como el cáncer y la arterosclerosis (5).

Los compuestos polifenólicos están presentes en gran medida en los productos vegetales, tales como vinagres, vinos y algunas frutas (6-8). Por un lado, los cítricos son una gran fuente de compuestos fenólicos, siendo los derivados de ácidos hidroxicinámicos y las flavanonas los principales grupos. El ácido ferúlico, *p*-cumárico, sinápico, cafeico y el ácido clorogénico son los principales derivados de ácidos hidroxicinámicos presentes en las frutas cítricas (9, 10). La naringina y la narirutina, junto con la hesperidina y la neohesperidina, son los flavonoides más abundantes en la parte comestible de muchas especies de cítricos (3, 11). Por otro lado, el contenido de polifenoles se ha estudiado ampliamente en los productos enológicos, especialmente en los vinagres, tales como los vinagres de vino tinto (12), vinagres

balsámicos tradicionales (4) y vinagres de vino de Jerez (6, 13). En particular, los autores de la presente invención han estudiado anteriormente la composición polifenólica de los vinagres de vino de Jerez (14-16). Según estos autores, el ácido *trans*-caftarico y el ácido *trans-p*-cutárico son los principales derivados de ácidos hidroxicinámicos presentes en los vinagres de vino de Jerez, junto con la (+)-catequina y ácido gálico, entre los flavan-3-oles y los ácidos benzoicos, respectivamente.

Varios trabajos publicados sugieren que los compuestos fenólicos juegan un papel importante en la actividad antioxidante de las frutas, verduras y todos sus productos derivados. Alonso y col. (15) estudiaron la correlación entre el poder antioxidante de los brandies y vinagres y su contenido en polifenoles. Respecto a los cítricos, varios estudios han tratado de establecer la relación entre la actividad antioxidante (por medio de la determinación antioxidante total, la actividad de captación de radicales libres y del anión superóxido) y la concentración de polifenoles (9, 10, 17, 18). Además, varios autores han estudiado la capacidad antioxidante de algunos compuestos fenólicos individuales. Por ejemplo, Gorinstein y col. (18) asociaban la actividad antioxidante más baja al ácido ferúlico y la más alta al ácido cafeico, mientras que Miller y col. (19) observaron que (-)-epicatequina y ácido gálico, junto con hesperidina y narirutina, tenían una capacidad antioxidante más alta.

A todo lo anterior debemos unir que, en la actualidad, el mercado enológico está repleto de productos tradicionales. Con el objetivo de diversificar la producción, los productos nuevos y saludables, derivados de vinagres, comienzan a ser estudiados y desarrollados. Hasta ahora son muy pocos los trabajos de investigación sobre la fermentación acética de frutas que se han llevado a cabo en Europa y América, sin embargo Japón y China tienen una industria consolidada en este tipo de productos. Por ejemplo, Chang y col. (20) estudiaron las propiedades físico-químicas de los diferentes vinagres de concentrado de fruta; los vinagres de frutas subtropicales fueron analizados por otros autores (21, 22). Con respecto a los vinagres macerados con frutas, hasta la fecha, no se han encontrado estudios sobre ellos en la bibliografía científica europea y americana, si bien en el continente asiático encontramos algunas referencias cercanas (23, 24) pero centradas en vinagres obtenidos a partir de mezclas de diferentes fuentes azucaradas y determinadas frutas.

En este sentido, encontramos, también en Asia, que se han desarrollado diferentes patentes relacionadas con la innovación de nuevos productos a partir de derivados de vinagre; como vinagres fabricados bajo diferentes metodologías a partir de frutas enteras (25, 26, 27, 28), la fabricación de bebidas carbónicas a base de vinagres de fruta (29), vinagres concentrados de fruta (30) e incluso métodos de fabricación de vinagres en el que se cuida especialmente su composición en cuanto a propiedades saludables y nutricionales (31). En este último sentido, nos encontramos con una patente de

reciente publicación en la que a un vinagre de fruta se le adicionan diferentes aditivos de naturaleza peptídica a fin de mejorar el beneficio que su consumo puede suponer para la salud (32).

Es notorio, por tanto, la inquietud existente, tanto a nivel investigador como comercial e industrial, de búsqueda de nuevos productos agroalimentarios y/o métodos de producción que impliquen mejores cualidades organolépticas y saludables al tiempo que logren diversificar el sector comercial en el que se mueven.

- (1) Benavente-García, O.; Castillo, J.; Marin, F. R.; Ortuño, A.; Del Río, J. A. Uses and properties of Citrus flavonoids. *J. Agric. Food Chem.* 1997, 45, 4505-4515.
- (2) Dávalos, A.; Bartolomé, B.; Gómez-Cordovés, C. Antioxidant properties of commercial grape juices and vinegars. *Food Chem.* 2005, 93, 325-330.
- (3) Tripoli, E.; La Guardia, M.; Giammanco, S.; Di Majo, D.; Giammanco, M. Citrus flavonoids: Molecular structure, biological activity and nutritional properties: A review. *Food Chem.* 2007, 104, 466-479.
- (4) Verzelloni, E.; Tagliazucchi, D.; Conte, A. Relationship between the antioxidant properties and the phenolic and flavonoid content in traditional balsamic vinegar. *Food Chem.* 2007, 105, 564-571.
- (5) Ejaz, S.; Ejaz, A.; Matsuda, K.; Woong-Lim, C. Limonoids as cancer chemopreventive agents. *J. Sci. Food Agric.* 2006, 86, 339-345.
- (6) García-Parrilla, M. C.; León-Camacho, M.; Heredia, F. J.; Troncoso, A. M. Separation and identification of phenolic acids in wine vinegars by HPLC. *Food Chem.* 1994, 50, 313-315.
- (7) Gambelli, L.; Santaroni, G. P. Polyphenols content in some Italian red wines of different geographical origins. *J. Food Compos. Anal.* 2004, 17, 613-618.
- (8) Mas, S.; Fonrodona, G.; Tauler, R.; Barbosa, J. Determination of phenolic acids in strawberry samples by means of fast liquid chromatography and multivariate curve resolution methods. *Talanta* 2007, 71, 1455-1463.
- (9) Rapisarda, P.; Tomaino, A.; Lo Cascio, R.; Bonina, F.; De Pasquale, A.; Saija, A. Effectiveness as influenced by phenolic content of fresh orange juices. *J. Agric. Food Chem.* 1999, 47, 4718-4723.
- (10) Kelebek, H.; Canbas, A.; Selli, S. Determination of phenolic composition and antioxidant capacity of blood orange juices obtained from cvs. Moro and Sanguinello (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) grown in Turkey. *Food Chem.* 2008, 107, 1710-1716.
- (11) Kawaii, S.; Tomono, Y.; Katase, E.; Ogawa, K.; Yano, M. Quantitation of flavonoid constituents in Citrus Fruits. *J. Agric. Food Chem.* 1999, 47, 3565-3571.
- (12) Cerezo, A. B.; Tesfaye, W.; Torija, M. J.; Mateo, E.; García-Parrilla, M. C.; Troncoso, A. M. The phenolic composition of red wine vinegar produced in barrels made from different woods. *Food Chem.* 2008, 109, 606-615.

- (13) García-Parrilla, M. C.; Heredia, F. J.; Troncoso, A. M. (1996). Phenols HPLC analysis by direct injection of Sherry wine vinegar. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 1996, 19, 247-258.
- (14) Carrero-Gálvez, M.; García-Barroso, C.; Pérez-Bustamante, J. A. Analysis of polyphenolic compounds of different vinegar samples. *Z. Lebensm. -Unters. Forsch.* 1994, 199, 29-31.
- 5 (15) Alonso, A. M.; Castro, R.; Rodríguez, M. C.; Guillén, D. A.; Barroso, C. G. Study of the antioxidant power of brandies and vinegars derived from Sherry wines and correlation with their content in polyphenols. *Food Res. Int.* 2004, 37, 715-721.
- (16) Jayaprakasha, G. K.; Bhimanagouda, S. P. In vitro evaluation of the antioxidant activities in fruit extracts from citron and blood orange. *Food Chem.*, 2007, 101, 410-418.
- 10 (17) Durán Guerrero, E.; Castro Mejías, R.; Natera Marín, R.; Palma Lovillo, M.; García Barroso, C. A new FT-IR method combined with multivariate analysis for the classification of vinegars from different raw materials and production processes. *J. Sci. Food Agric.* 2009, 90, 712-718.
- (18) Gorinstein, S.; Haruenkit, R.; Park, Y. S.; Jung, S. T.; Zachwieja, Z.; Jastrzebski, Z.; Katrich, E.; Trakhtenberg, S.; Martín-Belloso, O. Bioactive compounds and antioxidant potential in fresh and dried Jaffa sweeties, a new kind of citrus fruit. *J. Sci. Food Agric.* 2004, 84, 1459-1463.
- 15 (19) Miller, N. J.; Rice-Evans, C. A. The relative contributions of ascorbic acid and phenolic antioxidants to the total antioxidant activity of orange and apple fruit juices and blackcurrant drink. *Food Chem.* 1997, 60, 331-337.
- (20) Chang, R. C.; Lee, H. C.; Ou, A. S. Investigation of the physicochemical properties of concentrated fruit vinegar. *Yaowu Shipin Fenxi* 2005, 13, 348-356.
- 20 (21) Ma, C.; Huang, Q.; Yu, J.; Zhong, Z.; Li, Y.; Gao, Y. Brewing technology of water chestnuts healthy vinegar. *Shipin Kexue* 2007, 28(8), 178-181.
- (22) Su, M. S.; Chien, P. J. Antioxidant activity, anthocyanins, and phenolics of rabbiteye blueberry (*Vaccinium ashei*) fluid products as affected by fermentation. *Food Chem.* 2007, 104, 182-187.
- 25 (23) Zhou, G.; Wang, F.; Zhang, Y. Research on the vinegar fermentation of *Carica papaya* with compounded fruit. *Shipin Kexue* 2005, 26(10), 274-276.
- (24) Wu, B.; Wang, R.; Wang, J.; Jia, Z. New-type aromatic vinegar beverage. *Zhongguo Tiaoweipin* 2007, 10, 44-47.
- (25) A. Shiokawa, S. Shiokawa. Fruit vinegars using while fruits and their manufacture. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, (1999), JP 11113557 A.
- 30 (26) P. Rongrong. Method for brewing navel orange vinegar beverage (2010), CN 101709259 A.
- (27) X. Chaohui. Production technique of mulberry fruit vinegar (2010), CN 101654646 A
- (28) H. Chen, J. Chen, B. Liu. Preparation of tea fruit vinegar by preparing tea, fruits, tamarinds, sugar and filtered cold water as raw materials, and adding raw materials into pot, sealing, soaking, filtering out suspended sludge in soak solution and sterilizing, (2009), CN 101575559 A
- 35

- (29) T. Saegusa. Carbonated fruit vinegar. Jpn. Kokai Tokkyo Koho, (2004), JP 2004350606 A.
 (30) M. Saegusa. Concentrated fruit vinegar. Jpn. Kokai Tokkyo Koho, (2004), JP 2004321093 A.
 (31) X. Song. A nutritional and healthy vinegar and its preparation method. China Patent Application, (2006), CN 2005-10129837 20051203.
 5 (32) L. Dong. Fruit vinegar beverage containing xylo-oligosaccharide, xylitol and corn peptide, (2010), CN 101658314 A.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION.

10

El objetivo del nuevo producto desarrollado así como del procedimiento puesto a punto es el obtener un nuevo producto, derivado de la maceración del vinagre con ciertas frutas: cítricos y fresas, que contenga mayor concentración de compuestos polifenólicos y una mayor actividad antioxidante, para conferirle mejores propiedades funcionales y óptimas características organolépticas.

15

Los productos así obtenidos, van a permitir diversificar el mercado al tiempo que van a poner al alcance del consumidor nuevos productos con altas cualidades organolépticas y funcionales.

20

Después de distintas experiencias de maceración que fueron evaluadas tanto analítica (análisis de compuestos polifenólicos mediante cromatografía líquida de alta resolución, determinación del contenido en ácido ascórbico mediante valoración directa con yodo y determinación del poder antioxidante mediante fotoquimioluminiscencia) como sensorialmente por medio del empleo de un panel de expertos en análisis sensorial, se establecieron unas condiciones óptimas para la obtención del producto deseado, asegurándose la obtención de un nuevo producto agroalimentario que cumple con las expectativas fijadas: mayor poder antioxidante y óptimas cualidades organolépticas

25

Los parámetros seleccionados como definitorios de la calidad organoléptica y funcional del producto a obtener fueron, por un lado aquellos relacionados con la fruta a macerar: cantidad de fruta y parte de la fruta (sólo piel o piel y pulpa); y por otro, aquellos relacionados con el proceso de maceración en sí: tiempo de contacto y temperatura de maceración.

30

El proceso de optimización de las condiciones de maceración fue llevado a cabo en dos etapas. En la primera de ellas, la naranja fue seleccionada como fruta representativa en base al hecho de que de las consideradas es la más consumida y por ello, la más sometida a estudio en cuanto a su composición y propiedades saludables. En esta etapa, las variables estudiadas fueron: parte de la fruta y tiempo y temperatura de maceración. Para ello se llevaron a cabo varios experimentos en los que sobre un mismo vinagre de vino se ensayaron las variables sólo piel (200 g/L) y piel+pulpa (200 g/L + 250 g/L), junto a

temperatura ambiente y 40 °C como temperatura de maceración y 7 ó 14 días como tiempo de maceración. Todas las experiencias fueron realizadas bajo agitación y por duplicado.

Los primeros resultados obtenidos revelaron que los vinagres macerados con piel durante cortos periodos de tiempo de maceración (7 días) y a temperatura ambiente eran sensorialmente preferidos. En cuanto a parámetros analíticos, la determinación de la actividad antioxidante reveló que eran los vinagres macerados con piel durante 7 días los que presentaban los máximos valores para este parámetro directamente relacionado con las propiedades funcionales y saludables del producto.

Teniendo en cuenta estos resultados, esto es, maceración de sólo piel sin calentamiento y durante un máximo de 7 días, se procedió, en una segunda etapa, a profundizar en las condiciones óptimas de maceración empleando ya en este caso diferentes frutas: naranja, limón, lima, pomelo y fresa; dos tiempos de maceración (7 y 3 días) y dos cantidades de piel (100 g/L y 200 g/L).

En relación a la evaluación analítica de los diferentes productos obtenidos, cabe mencionarse que en el caso del contenido polifenólico todos los vinagres macerados con frutas mostraron un incremento significativo del mismo.

La hesperidina es el principal compuesto detectado en los vinagres macerados con limón, coincidiendo con lo hallado por Grandi y col. (1), y también en los vinagres macerados con naranja, lima y pomelo (2-4). La naringina, se detectó en los vinagres de maceración con pomelo, siendo el compuesto polifenólico de mayor concentración en este tipo de maceraciones. Este hecho ha sido señalado previamente por Hsu y col. (5), que describieron este compuesto como el principal en los zumos de pomelo. También se encuentra presente, pero a un nivel menor, en vinagres macerados con naranja y limón. Por último, la neohesperidina se encontró en vinagres macerados con naranja, limón y pomelo, en un alto nivel de concentración. Otros polifenoles fueron encontrados en los vinagres macerados a un menor nivel de concentración (mg/L; gentísico, ferulico, eriocitrina, entre otros).

El estudio estadístico al que se sometieron los datos polifenólicos reveló que el tipo de fruta macerada junto a cantidad de piel empleada en la maceración eran los factores a tener en cuenta como significativos. El factor "tiempo", al no demostrar significancia sobre el contenido polifenólico de los productos obtenidos, nos permite fijar éste en su menor valor, esto es, sólo tres días de maceración.

El vinagre macerado con naranja fue aquel que mostró un mayor enriquecimiento en compuestos polifenólicos y, por tanto, se convirtió en aquel del que era esperar un mayor valor en actividad antioxidante.

Así mismo, teniendo en cuenta la gran cantidad de ácido ascórbico que está presente en las frutas estudiadas (7), y que éste ha sido relacionado con la actividad antioxidante de los zumos de frutas

(8), nos propusimos comprobar si el contenido de ácido ascórbico de los vinagres macerados podría tener influencia en su actividad antioxidante. Para ello, se cuantificó éste en las muestras de vinagres macerados durante 7 días con 200 g/L de piel. Todos los vinagres macerados presentaron mayores y significativamente diferentes niveles de ácido ascórbico que el vinagre control siendo estos valores muy similares entre si.

Estudios estadísticos demostraron que, en los productos obtenidos, estos dos parámetros, la actividad antioxidante y el contenido de ácido ascórbico, no se correlacionaban. Este hecho está en concordancia con Rapisarda y col. (9), quienes señalaron que el ácido ascórbico sólo jugaba un papel menor en la actividad antioxidante de los zumos de naranja y con Tabart y col. (10), cuyo trabajo reveló que todos los compuestos fenólicos estudiados, tales como ácido gálico y hesperidina, mostraron una mayor capacidad antioxidante que el ácido ascórbico. Sin embargo, existen resultados contradictorios en este sentido. Así, Xu y col. (11) determinaron que el ácido ascórbico desempeñaba un papel de alta importancia en la capacidad antioxidante de los zumos de cítricos, más alto que el jugado por determinadas flavanonas glicosiladas. Estos autores explicaron dichos resultados contradictorios sobre la base de factores tales como la variedad de cítricos, la madurez, la preparación del material y la metodología utilizada para determinar la actividad antioxidante.

En relación a este parámetro, la actividad antioxidante, directamente relacionada con las cualidades saludables de los alimentos, se midió por el método de la actividad de captación del anión superóxido en todos los productos obtenidos. Los valores obtenidos demostraron un incremento significativo de este parámetro en todos los productos macerados con la excepción de aquellos macerados con fresas. Podemos pues decir que mediante el proceso de maceración propuesto se han desarrollado productos más saludables.

Los valores máximos se encontraron para aquellos productos macerados con una mayor cantidad de piel y durante un mayor tiempo de maceración, mostrándose los vinagres macerados con limón, como aquellos a los que correspondía la mayor actividad antioxidante.

Miller y col. (8) mostraron niveles muy altos de actividad antioxidante en zumos de fruta debido a la presencia de hesperidina, que es el principal compuesto polifenólico de los vinagres macerados con limón, como ya se comentó anteriormente.

Los estudios de correlación compuesto polifenólico-actividad antioxidante mostraron que la actividad antioxidante de los vinagres macerados estaba altamente relacionada con la presencia de varios polifenoles, especialmente con naringina, hesperidina, neohesperidina y ácido gentísico. El resto de los polifenoles, la mayoría de ellos ácidos fenólicos, mostraron una correlación no significativa con la actividad antioxidante. Xu y col. (11) encontraron que la flavanonas glicosiladas, narirutina, naringina,

hesperidina y neohesperidina, mostraban una mayor correlación con la actividad antioxidante del zumo de cítricos que ciertos ácidos fenólicos (ácido cafeico, ácido ferúlico, el ácido protocatéquico y el ácido *p*-cumárico), lo que estaría en concordancia con los resultados obtenidos en nuestro caso.

En resumen, los resultados obtenidos indican que ciertos compuestos fenólicos son extraídos de la fruta empleada durante el proceso de maceración con el vinagre, y que este enriquecimiento implica una mayor actividad antioxidante de los vinagres macerados. De la evaluación global de los resultados obtenidos, puede concluirse que las condiciones de maceración óptima son: piel de fruta, sin calentamiento y cortos periodos de maceración.

La maceración del vinagre de vino con las frutas estudiadas permite crear, por tanto, nuevos productos comerciales en los que confluyen las características sensoriales y composicionales del vinagre de vino y de las frutas maceradas convirtiéndose, por tanto, éstos, en nuevos vinagres de vino con mejores y diferentes propiedades funcionales y óptimas características organolépticas.

En cuanto al estado de la técnica anterior, cabe señalarse que la revisión bibliográfica llevada a cabo ha permitido conocer los estudios y patentes existentes en relación a la obtención de productos derivados del vinagre en los que se cuida el proceso de producción (12), se diversifica la materia prima de la que se obtienen (13), se desarrollan nuevas bebidas tomando como base vinagres de fruta (14), si bien, no se han encontrado antecedentes sobre maceraciones de fruta en vinagre de vino.

(1) Grandi, R.; Trifiro, A.; Gheradi, S.; Calza, M.; Saccani, G. Characterization of lemon juice on the basis of flavonoid content. *Fruit Proc.* 1994, 11, 355-359.

(2) Kelebek, H.; Selli, S.; Canbas, A.; Cabaroglu, T. HPLC determination of organic acids, sugars, phenolic compositions and antioxidant capacity of orange juice and orange wine made from a Turkish cv. Kozan. *Microchem. J.* 2009, 91, 187-192.

(3) Mouly, P. P.; Arzouyan, C. R.; Gaydou, E. M.; Estienne, J. M. Differentiation of citrus juices by factorial discriminant analysis using liquid chromatography of flavanone glycosides. *J. Agric. Food Chem.* 1994, 42, 70-79.

(4) Hsu, W. J.; Berhow, M.; Robertson, G. H.; Hasegawa, S. Limonoids and flavonoids in juices of Oroblanco and Melogold grapefruit hybrids. *J. Food Sci.* 1998, 63, 57-60.

(5) Alonso, A. M.; Castro, R.; Rodríguez, M. C.; Guillén, D. A.; Barroso, C. G. Study of the antioxidant power of brandies and vinegars derived from Sherry wines and correlation with their content in polyphenols. *Food Res. Int.* 2004, 37, 715-721.

(6) Jayaprakasha, G. K.; Bhimanagouda, S. P. In vitro evaluation of the antioxidant activities in fruit extracts from citron and blood orange. *Food Chem.*, 2007, 101, 410-418.

- (7) Kabasakalis, V.; Siopidou, D.; Moshatou, E. Ascorbic acid content of commercial fruit juices and its rate of loss upon storage. *J. Agric. Food Chem.* 2000, 70, 325-328.
- (8) Miller, N. J.; Rice-Evans, C. A. The relative contributions of ascorbic acid and phenolic antioxidants to the total antioxidant activity of orange and apple fruit juices and blackcurrant drink. *Food Chem.* 1997, 60, 331-337.
- (9) Rapisarda, P.; Tomaino, A.; Lo Cascio, R.; Bonina, F.; De Pasquale, A.; Saija, A. Effectiveness as influenced by phenolic content of fresh orange juices. *J. Agric. Food Chem.* 1999, 47, 4718-4723.
- (10) Tabart, J.; Kevers, C.; Pincemail, J. ; Defraigne, J. O. ; Dommès, J. Comparative antioxidant capacities of phenolic compounds measured by various tests. *Food Chem.* 2009, 113, 1226-1233.
- (11) Xu, G.; Liu, D.; Chen, J.; Ye, X.; Ma, Y.; Shi, J. Juice components and antioxidant capacity of citrus varieties cultivated in China, *Food Chem.* 2008, 106, 545-551.
- (12) X. Song. A nutritional and healthy vinegar and its preparation method. China Patent Application, (2006), CN 2005-10129837 20051203.
- (13) Wu, B.; Wang, R.; Wang, J.; Jia, Z. New-type aromatic vinegar beverage. *Zhongguo Tiaoweipin* 2007, 10, 44-47.
- (14) X. Song. A nutritional and healthy vinegar and its preparation method. China Patent Application, (2006), CN 2005-10129837 20051203.

20 MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

El objeto de esta invención es la obtención de un nuevo producto agroalimentario con base enológica mediante la maceración de diferentes frutas en vinagre de vino. Para ello se ha procedido a la optimización de las condiciones de elaboración y obtención de este nuevo producto enológico. El proceso implica el fijar aquellas condiciones que posibilitan la obtención de un nuevo producto con unas excelentes cualidades organolépticas y un mayor potencial antioxidante.

Para llevar a cabo el procedimiento propuesto, se contará con un recipiente adecuado para contener el volumen de vinagre con el que se quiera trabajar. Se utilizará como base un vinagre de vino, sin defectos. Los parámetros a considerar son: cantidad de piel de fruta, temperatura, agitación y tiempo de maceración.

A dicho volumen de vinagre se le añadirá la piel de la fruta con la que se quiere macerar, en una concentración de 200 g/L. Para ello se emplearán trozos de piel de un tamaño aproximado de 3cmx3cm.

Se empleará un sistema de agitación, de modo que se garantice un total contacto entre el medio de maceración, el vinagre de vino, y la fruta a macerar (unas 300 r.p.m). Toda la operación se realizará a temperatura ambiente (unos 20°C). Cada 12 horas se producirá una agitación total, removiendo la totalidad de la fruta en el seno del líquido con la instrumentación adecuada, para procurar la máxima exposición de los trozos de piel al medio de maceración. El proceso comprenderá un corto periodo de tiempo, unos tres días, tiempo a fijar en función de los resultados sensoriales concretos que se deseen obtener en el producto obtenido.

Transcurrido el tiempo de maceración del procedimiento propuesto, el producto obtenido se trasvasará a los recipientes en los que se desee almacenar, evitando las partes sólidas mediante la utilización de un filtro adecuado. En esas condiciones el producto obtenido estará listo para su consumo.

APLICACIÓN INDUSTRIAL

La invención propuesta tiene una clara aplicación industrial en todo el sector enológico, tanto como diversificación en el sector de elaboración de vinagres, como la alternativa al tipo de vinagre que hasta ahora se viene comercializando. El equipamiento necesario es simple y de fácil manejo en las industrias que ya elaboran vinagres, no implicando, por ello, la necesidad de grandes inversiones económicas por parte de la empresa productora, lo que sin duda, reduciría su grado de aplicación.

Su susceptibilidad de traslado al plano industrial es, por tanto, alta en un mercado saturado de productos tradicionales, y ávido de nuevas propuestas comerciales.

REIVINDICACIONES

1. Nuevo producto enológico con poder antioxidante y de óptimas condiciones organolépticas, obtenido a partir de la piel de diferentes tipos de frutas cítricas o bien fresas, maceradas en vinagre de vino, con agitación y mezcla total, a temperatura ambiente y durante varios días.
5
2. Procedimiento de obtención de nuevo producto enológico, según reivindicación 1, caracterizado porque comprende la maceración de frutas cítricas, naranja, lima, limón o pomelo, con vinagre de vino, tomando la piel de ellas, cortadas en trozos de unos 3cmx3cm, en una concentración de al menos 200 gramos por litro, con agitación a 300 r.p.m., con mezcla total cada 12 horas, a temperatura ambiente y durante cortos periodos de tiempo, comprendidos éstos entre tres y siete días.
10
3. Procedimiento de obtención de nuevo producto enológico, según reivindicación 1, caracterizado porque comprende la maceración de fresas cortadas en dos partes con vinagre de vino, en una concentración de al menos 200 g por litro, con agitación a 300 r.p.m., con mezcla total cada 12 horas, a temperatura ambiente y durante cortos periodos de tiempo, comprendidos éstos entre tres y siete días.
15
4. Uso del producto obtenido según reivindicaciones anteriores como aderezo alimentario.
20
5. Uso del producto obtenido según reivindicaciones anteriores en la industria de elaboración de salsas.
25
6. Uso del producto obtenido según reivindicaciones anteriores en la industria de higiene personal y cosmética.
30
7. Uso del producto obtenido según reivindicaciones anteriores como conservante natural y como desinfectante.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201100424

②② Fecha de presentación de la solicitud: 12.04.2011

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CEJUDO BASTANTE, M. J. et al. Study of the polyphenolic composition and Antioxidant activity of new Sherry vinegar-derived products by maceration with fruits. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010. Vol. 58, nº 22, páginas 11814-11820. ISSN 0021 8561. Doi: 10.1021/jf1029493.	1-7
A	JP 57043679 A (SANYOO KAGAKU KK et al.) 11.03.1982, (resumen) [en línea] [recuperado el 10.10.2012] Recuperado de EPO EPODOC Database.	1-5
A	US 2224059 A (HANS MOSTNY) 03.12.1940, columna 1, líneas 1-21; columna 2, líneas 16-27.	1-4
A	CN 101805706 A (ZHEJIANG ACAD AGRICULTURAL SCI) 18.08.2010, (resumen) [en línea] [recuperado el 10.10.2012] Recuperado de EPO EPODOC Database.	1,2,4
A	KR 20020000183 A (HONG JAE HOON) 05.01.2002, (resumen) [en línea] [recuperado el 10.10.2012] Recuperado de EPO EPODOC Database.	1,3,4
A	FR 2715845 A1 (L'OREAL) 11.08.1995, página 1, líneas 31-47; reivindicaciones 1,2,7.	6,7

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
11.10.2012

Examinador
A. Sukhwani

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C12J1/08 (2006.01)**A23L1/218** (2006.01)**A61K8/97** (2006.01)

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

C12J, A23L, A61K

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

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 11.10.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)

Reivindicaciones 6, 7

SI

Reivindicaciones 1 - 5

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.

Consideraciones:

La presente invención tiene por objeto un producto enológico con poder antioxidante obtenido a partir de la piel de diferentes tipos de frutas cítricas o bien fresas, maceradas en vinagre de vino, con agitación total, a temperatura ambiente y durante varios días (reivindicación 1).

También es objeto de protección el procedimiento de obtención del producto enológico que comprende la maceración de frutas cítricas, naranja, lima, limón o pomelo, con vinagre de vino, tomando la piel de ellas, cortadas en trozos de 3 x 3 cm, en una concentración de al menos 200 g por litro, con agitación a 300 r.p.m., con mezcla total cada 12 horas, a temperatura ambiente y durante cortos periodos de tiempo, comprendidos éstos entre 3 y 7 días (reiv. 2) y el procedimiento que comprende macerar fresas cortadas en las mismas condiciones de la reivindicación 2 (reiv. 3).

Por último, es objeto de protección el uso del producto obtenido como aderezo alimentario (reiv. 4), el uso en la industria de elaboración de salsas (reiv. 5), el uso en la industria de higiene personal y cosmética (reiv. 6) y el uso como conservante natural y como desinfectante (reiv. 7).

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	CEJUDO BASTANTE, M. J. et al. Study of the polyphenolic composition and antioxidant activity of new Sherry vinegar-derived products by maceration with fruits. Journal of Agricultural and Food Chemistry. Vol. 58, nº 22, páginas 11814-11820. ISSN 0021 8561. Doi: 10.1021/jf1029493	2010
D02	JP 57043679 A (SANYOO KAGAKU KK et al.)	11.03.1982
D03	US 2224059 A (HANS MOSTNY)	03.12.1940
D04	CN 101805706 A (ZHEJIANG ACAD AGRICULTURAL SCI)	18.08.2010
D05	KR 20020000183 A (HONG JAE HOON)	05.01.2002
D06	FR 2715845 A1 (L'OREAL)	11.08.1995

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 **D01** a **D06** se refieren a vinagres que llevan frutas, siendo el más relevante **D01**. En efecto,

- **D01** divulga productos derivados de vinagre de vino por maceración con frutas con propiedades funcionales y organolépticas óptimas en el que el vinagre se maceró con cítricos como naranjas, limón, lima, pomelo así como con fresas. El estudio se hizo variando la parte de la fruta, el tiempo de maceración (7 a 14 días) y la aplicación de calor, para ello se utilizó piel y pulpa, piezas de tamaño 3 x 3 cm, agitación a 300 rpm y mezcla cada 12 horas. Las cantidades variaron de 200 a 400 g (página 11815). Se concluyó que las condiciones óptimas eran utilizar la piel de cítricos sin calentar y tiempo máximo de maceración de 7 días pudiendo ser de 3 a 7. El producto resultante puede ser empleado en aderezo de alimentos (página 11819), anticipando las características técnicas de las reivindicaciones 1-5 de la solicitud en estudio.

El resto de los documentos **D02** a **D06** se refieren a la preparación de vinagres de frutas, utilizando piel o zumos de cítricos (**D02-D04**) o fresas (**D05**) que se someten a fermentación alcohólica seguida por fermentación acética pero no parten de un vinagre de vino, ni de maceración en él de piel de cítricos o de trozos de fresa.

Por ello, a la vista del documento **D01**, se puede concluir que las reivindicaciones **1 - 5** carecen de novedad de acuerdo con el Artículo 6 LP 11/86.

ACTIVIDAD INVENTIVA

El objeto de obtener un producto enológico con poder antioxidante y de óptimas condiciones organolépticas resulta evidente para el experto en la técnica a la vista de los documentos citados **D01** a **D06**. Así,

- **D01** es el documento más relevante y afecta no solo a la novedad de las reivindicaciones 1-5 sino a la actividad inventiva de todas las reivindicaciones. En efecto, para el experto en la técnica una vez descrito el producto con antioxidantes del vinagre y de los frutos sería evidente en este sector aplicarlo en la industria de elaboración de salsas, en la industria cosmética y como conservante natural y desinfectante (páginas 11815, 11819).

Esto está reforzado por el documento **D06** que divulga una composición cosmética y/o farmacéutica que contiene vinagre (página 1, líneas 31-47).

Por ello, a la vista del documento **D01**, se puede concluir que las reivindicaciones **1 - 7** carecen de actividad inventiva según el Artículo 8 LP 11/86.