

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 489**

51 Int. Cl.:

A23B 4/052 (2006.01)

A23L 5/20 (2006.01)

A23L 27/27 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.07.2014** **PCT/EP2014/065170**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2015** **WO15007742**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2014** **E 14741844 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017** **EP 3027034**

54 Título: **Alimento ahumado, procedimiento para ahumar alimentos y composiciones para el mismo**

30 Prioridad:

15.07.2013 GB 201312634

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.02.2018

73 Titular/es:

PURESMOKE LIMITED (100.0%)
B1 Ford Airfield Industrial Estate
Arundel, West Sussex BN18 0HY, GB

72 Inventor/es:

GRIFFITHS, HUW, DAVID;
BAINES, DAVID, ALLAN y
PARKER-GRAY, JANE, KER

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 655 489 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Alimento ahumado, procedimiento para ahumar alimentos y composiciones para el mismo

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a procedimientos para ahumar alimentos, en particular a procedimientos para producir humo para ahumar alimentos o para tratar alimentos ahumados, y alimentos producidos por estos procedimientos.

10 Antecedentes de la invención

Ahumar se ha usado históricamente para conservar alimentos, agregar color y agregar firmeza a algunos alimentos (por reticulación, por ejemplo, de proteínas). El ahumar altera el sabor de los alimentos, y existe una gran demanda de consumo de alimentos ahumados, como carne, sal, azúcar y especias, y de alimentos saborizados con aditivos ahumados tal como condensado de humo.

15 Sin embargo, los contaminantes químicos se forman durante la combustión del combustible en el proceso de ahumado, y cuando se incluyen en los alimentos ahumados pueden ingresar a la cadena alimentaria. Ejemplos de contaminantes incluyen hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), dioxinas, formaldehído, nitrógeno y óxidos de azufre.

20 Los HAP son una gran clase de compuestos orgánicos que comprenden dos o más anillos aromáticos fusionados. Se forman principalmente por combustión incompleta o pirólisis de materia orgánica y durante varios procesos industriales como el ahumado de alimentos. Los HAP generalmente ocurren en mezclas complejas. El Comité científico de la Comisión Europea sobre alimentos ha llegado a la conclusión de que 15 HAP, a saber, benz[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[ghi]perileno, benzo[a]pireno, criseno, ciclopenta[cd]pireno, dibenz[a, h]antraceno, dibenzo[a, e]pireno, dibenzo[a, h]pireno, dibenzo[a, i]pireno, dibenzo[a, l]pireno, indeno[1, 2, 3-cd]pireno y el 5-metilcreseno demuestran una clara evidencia de mutagenicidad/genotoxicidad en células somáticas en animales de experimentación *in vivo* y, a excepción del benzo[ghi]perileno, también muestran claros efectos carcinogénicos en varios tipos de bioensayos en animales experimentales.

Se cree, sin embargo, dentro de la industria alimentaria que los componentes útiles y deseables del humo están íntimamente mezclados con los HAP y que su eliminación afectaría negativamente el sabor del humo o el sabor de los alimentos ahumados.

El documento WO 99/27794 describe el tratamiento del humo antes del contacto con los alimentos. El humo se trata para eliminar sustancialmente todos los componentes que imparten sabor.

40 Se sabe que los filtros electrostáticos se usan en ciertas operaciones de ahumar; estos son para la eliminación de partículas, por ejemplo, por tiempo, hollín y no tratar el humo.

El documento CN 101019568 describe un aparato para curar productos alimenticios que usan humo y un filtro de humo. La eliminación de HAP no se revela.

45 El documento CA 700813 describe utilizar pulpa de celulosa, con el fin de retirar materiales indeseables, que incluyen benzpireno de extractos de humo acuosos.

50 Chandrasekar et al. (1985) describe utilizar filtros de malla de 0.5–1 mm para reducir 3,4-benzo(a)pireno cuando se ahúman sardinas.

Un objeto de la invención es proporcionar un procedimiento alternativo de ahumar alimentos. En realizaciones particulares, la invención tiene como objetivo proporcionar un procedimiento mejorado para ahumar alimentos y aparatos mejorados para los mismos, y humo mejorado para ahumar alimentos o para preparar aditivos e ingredientes alimentarios.

Resumen de la invención

60 Sorprendentemente, se ha descubierto que los compuestos de HAP pueden eliminarse tanto del humo como de los alimentos ahumados mientras se conserva un sabor altamente deseable en el humo, en los alimentos ahumados con los mismos y/o en el alimento ahumado.

Por consiguiente, la invención proporciona un procedimiento para preparar un alimento, que comprende:

65 (a) tratar el humo para eliminar selectivamente uno o más HAP a partir del mismo, y

(b) poner en contacto el humo tratado de (a) con un alimento,

en donde el humo tratado es generado de una composición que comprende (i) zeolita y (ii) material de combustión del cual se puede generar el humo para ahumar el alimento.

La invención también proporciona productos alimenticios obtenidos al ahumar alimento con humo filtrado, procedimientos y composiciones.

Descripción detallada de la invención

En los procedimientos de la presente invención, el tratamiento de la etapa (a) comprende generar humo tratado con una composición que comprende (i) zeolita y (ii) material de combustión del cual se puede generar el humo para ahumar alimento.

Los procedimientos comprenden eliminar el uno o más HAP del humo que usa la composición.

En una realización particularmente preferida, la zeolita es clinoptilolita. En la preparación de filtros para uso en la invención, la zeolita se puede combinar con otros componentes, por ejemplo, con material de soporte, con arena o sales de hierro.

El procedimiento de filtración para eliminar los HAP puede comprender la exclusión por tamaño, el intercambio iónico o la absorción. El procedimiento de filtración es preferiblemente exclusión por tamaño, absorción o una combinación de exclusión por tamaño y absorción. En ejemplos específicos de la invención, descritos con más detalle a continuación, se ha usado selectivamente un filtro en forma de zeolita para eliminar cantidades significativas de, y en algunos casos sustancialmente, todos los HAP particulares mediante exclusiones de tamaño y/o absorción.

Para ser útil como filtro de exclusión y/o absorción de tamaño, el filtro para usar en la invención preferiblemente debe tener un tamaño de poro diseñado selectivamente para evitar el paso de o absorber HAP mientras que permite el paso o de otra forma no retiene los constituyentes de sabor de humo deseables. Los filtros adecuados eliminan de los HAP de humo que contienen 4, 5 o más anillos de benceno, eliminando así los HAP tales como pireno, benz(a)antraceno, naftaceno, criseno, benzo(a)pireno y dibenz(a,h)antraceno. Un tamaño de poro de aproximadamente 10 Angstroms (1 nm) o más pequeño, o aproximadamente 7 Angstroms (0.7 nm) o más pequeño o aproximadamente 6 Angstroms (0.6 nm) o más pequeño puede proporcionar este filtrado. Otros filtros adecuados también eliminan los HAP que contienen 3 o más anillos, eliminando así HAP tales como antraceno, fenantreno y 2-metil antraceno. Los HAP de 3 anillos tienden a ser físicamente más pequeños y, por lo tanto, un tamaño de poro ligeramente más pequeño puede lograr este filtrado, por ejemplo, un tamaño de poro de aproximadamente 6 Angstroms (0.6 nm) o más pequeño o aproximadamente 5 Angstroms (0.5 nm) o más pequeño.

También se pueden usar filtros más adecuados para eliminar también los HAP que tienen solo 2 anillos. Como se apreciará, el tamaño de HAP está relacionado pero no es directamente proporcional al número de anillos y un filtro que elimina los HAP que tienen 2 anillos también eliminará los HAP más grandes, por ejemplo, los que tienen 3, 4, 5 o más anillos. Un tamaño de poro adecuado para los HAP de 2 anillos en general es de aproximadamente 4 Angstroms (0.4 nm) o más pequeño, y se descubre que elimina HAP con 2 anillos, tales como naftaleno y/o fenantreno y otros HAP más pequeños tales como fluoreno. Los componentes de sabor deseables también pueden tener tamaños en este rango de tamaño aproximado, siendo en general de menor tamaño pero aproximándose al tamaño de los HAP más pequeños. Por lo tanto, se prefiere no usar un tamaño de poro que sea tan pequeño que elimine esos componentes de sabor. Para retener sabores deseables, el filtro incluye preferentemente poros de tamaño no inferior a aproximadamente 1 Angstrom (0.1 nm), no inferior a aproximadamente 2 Angstroms (0.2 nm) o no inferior a aproximadamente 3 Angstroms (0.3 nm).

Típicamente, los filtros contienen poros que varían en tamaño dentro de ciertos límites. Los filtros preferidos de la invención contienen poros que se encuentran dentro de todas las combinaciones de los límites de tamaño de poro descritos en este documento. En una realización específica de la invención, expuesta con más detalle en los ejemplos a continuación, el filtro contenía poros de 3.9 a 5.4 Angstroms (0.39 nm-0.54 nm, datos proporcionados por el proveedor de material de filtro). En general, el filtro puede comprender poros de diferentes tamaños dentro de los rangos: 1 nm o menos, 0.7 nm o menos, 0.6 nm o menos, 0.5 nm o menos, 0.4 nm o menos y 0.1 nm o más, 0.2 nm o más o 0.3 nm o más. Por lo tanto, el filtro de la invención puede tener un tamaño de poro de 0.1 nm a 1 nm, preferiblemente de 0.2 a 0.7 nm, más preferiblemente de 0.3 a 0.6 nm. En otras realizaciones de la invención, el filtro tiene sustancialmente pocos o ningún poro con un tamaño superior a 1 nm, preferiblemente sustancialmente sin poros mayores que 0.7 nm, más preferiblemente sustancialmente sin poros mayores que 0.6 nm.

El pretratamiento del filtro puede emplearse para modificar y preferiblemente mejorar sus propiedades y/o actividad. En una realización de la invención, el filtro se pretrata empapando en ácido suave, que contiene preferiblemente iones de amonio, adecuadamente cloruro de amonio. Por ejemplo, el filtro puede empaparse en cloruro de amonio de aproximadamente 1 molar, por ejemplo, durante aproximadamente 24 horas antes de su uso. En general, el filtro se seca antes de su uso.

Una etapa separada, también opcional, aunque relacionada es tratar el filtro mediante intercambio iónico para intercambiar iones de sodio en la zeolita, preferiblemente clinoptilolita, con iones de litio, potasio o preferiblemente amonio. El filtro puede tratarse con KOH, KCl, LiOH, LiCl o iones de amonio para este fin, por ejemplo, usando cloruro de amonio como se describió anteriormente y con más detalle en realizaciones específicas a continuación. Nuevamente, el material de filtro generalmente se seca antes de su uso. El análisis de difracción de rayos X, descrito en los ejemplos a continuación, mostró un cambio estructural como resultado de este tratamiento.

Otro paso adicional, también opcional, es calentar el filtro antes o durante el uso. El tratamiento térmico ayuda al rendimiento del filtro abriendo canales en el material del filtro, por ejemplo, al eliminar el agua, y puede ser durante una hora o más, unas pocas horas o hasta aproximadamente 12 horas. Una realización de la invención comprende tratar previamente el filtro calentando u horneando a 150°C o más, preferiblemente a 200°C o más, típicamente a aproximadamente 270°C o más. Horneear/calentar activa el filtro porque es más capaz de eliminar los HAP del humo. El filtro también puede hornearse/calentarse entre lotes de tratamiento de humo para reactivar el filtro.

En una realización particularmente preferida, el filtro se intercambia tanto como se describe y se calienta como se describe.

Un filtro de una realización específica de la invención se puede obtener calentando una zeolita, por ejemplo, clinoptilolita, a una temperatura superior a 50 grados C, o superior a 70 grados C, o superior a 100 grados C, o superior a 150 grados C durante un período de 30 minutos o más, 40 minutos o más, 50 minutos o más o 60 minutos o más. El análisis de difracción de rayos X, descrito en los ejemplos a continuación, mostró un cambio estructural como resultado de este calentamiento. Se puede obtener un filtro específico adicional de la invención tratando la zeolita, por ejemplo, clinoptilolita, con iones de amonio calentando luego la clinoptilolita a una temperatura superior a 50 grados C, o superior a 70 grados C, o superior a 100 grados C, o superior a 150 grados C durante un período de 30 minutos o más, 40 minutos o más, 50 minutos o más o 60 minutos o más. Estos mismos pasos, calentamiento o tratamiento mediante intercambio iónico y luego calentamiento, también se pueden usar para procesar y revivir el material de filtro utilizado o parcialmente usado. En los ejemplos que se describen a continuación con más detalle, la clinoptilolita tratada con cloruro de amonio no retrocedió (o al menos no totalmente) a una forma nativa. Ese filtro tratado se activó (o reactivó) fácilmente por medio de un calentamiento adicional, por ejemplo, a las temperaturas y durante los tiempos indicados anteriormente. También se encontró que el filtro tratado retenía actividad utilizable después del contacto con agua, lo que indica que puede usarse en entornos acuosos.

Adecuadamente, el tratamiento comprende filtrar el humo selectivamente para eliminar uno o más HAP que contienen 3 o más anillos de benceno. Preferiblemente, el tratamiento comprende filtrar el humo selectivamente para eliminar uno o más HAP que contienen 4 o más anillos de benceno. Típicamente, el procedimiento elimina una pluralidad de compuestos de HAP y en realizaciones específicas de la invención descritas con más detalle a continuación en ejemplos, se ha logrado la eliminación de sustancialmente todo un gran número de HAP. En realizaciones de la invención, los uno o más HAP se seleccionan de benzo(a)pireno, benz(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, criseno, ciclopenta(c,d)pireno, dibenz(a,h)antraceno, dibenzo(a,e)pireno, dibenzo(a,h)pireno, dibenzo(a,i)pireno, dibenzo(a,l)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno o 5-metilcriseno. El procedimiento elimina cantidades significativas de uno o más de los HAP, y preferiblemente elimina cantidades significativas de una pluralidad de los HAP. En ejemplos específicos, descritos a continuación, los HAP en particular que se sabe que son carcinogénicos se eliminan sustancialmente, pero el sabor ahumado está sustancialmente intacto. Los procedimientos de la invención pueden comprender así eliminar selectivamente los HAP benzo(a)pireno, benz(a)antraceno, dibenz(a,h)antraceno, dos de esos HAP o los tres. En realizaciones particularmente preferidas, el procedimiento reduce el nivel de al menos benzo(a)pireno y/o benz(a)antraceno.

Una ventaja de las realizaciones de la invención es la retención de sabores deseables, aunque que se elimina la mayor parte, la mayoría o sustancialmente la totalidad de ciertos HAP más grandes y no deseados. El tratamiento comprende opcionalmente filtrar el humo o los alimentos de forma selectiva para eliminar los HAP que contienen 4 o más anillos de benceno en comparación con la eliminación de naftaleno y/o fenantreno del humo o alimento. En general, el tratamiento comprende filtrar el humo o los alimentos de forma selectiva para eliminar los HAP que contienen 4 o más anillos de benceno en comparación con la eliminación de los componentes con sabor a humo del humo o los alimentos. En realizaciones preferidas de la invención, ejemplificadas en ejemplos a continuación, el tratamiento comprende filtrar el humo o alimento selectivamente para eliminar los HAP que contienen 4 o más anillos de benceno sin cambiar significativamente el perfil volátil del alimento ahumado en comparación con alimentos ahumados preparados sin filtrar el humo o comida ahumada. En un ejemplo específico, el perfil volátil de productos se comparó entre alimentos ahumados no tratados, alimentos, ahumados con humo, tratados por filtración utilizando un filtro de la invención y alimentos ahumados con humo tratados por filtración con un segundo filtro de la invención. Los perfiles volátiles fueron sustancialmente los mismos en los tres, y estos resultados estuvieron de acuerdo con las pruebas subjetivas del sabor, lo que indica que el sabor ahumado no se vio afectado. Algunos probadores también informaron la ausencia de un elemento desagradable del sabor ahumado normal, en el que ciertos componentes ásperos y grasos del sabor parecían reducirse o eliminarse. Por lo tanto, desde esa perspectiva, el sabor se mejoró aún más.

En realizaciones particulares, la invención proporciona un procedimiento para producir humo para ahumar alimentos que comprende reducir el nivel de un hidrocarburo aromático policíclico (HAP) en el humo, y proporciona usos para el humo resultante.

La invención también proporciona un procedimiento para ahumar alimentos que comprende producir humo con un nivel reducido de HAP.

En particular, la invención proporciona un procedimiento para ahumar alimentos para consumo humano, que comprende:

proporcionar humo;

eliminar uno o más HAP del humo; y

poner en contacto el alimento con el humo.

Como el humo producido o utilizado en los procedimientos contiene niveles reducidos de HAP, se deposita menos HAP en o sobre el alimento, al tiempo que imparte un sabor ahumado. De hecho, el procedimiento produce un sabor ahumado que algunos consideran más agradable debido a la eliminación de aspectos subjetivamente desagradables del sabor y/o sabor impartidos por el proceso de ahumado.

En otro aspecto de la divulgación, se proporciona un procedimiento para ahumar alimentos que comprende reducir el nivel de uno o más HAP por catálisis pasando el humo a través o sobre un catalizador.

El filtro y el catalizador pueden ser del mismo material, y en una realización preferida, la catálisis se produce en el filtro.

Los procedimientos de la invención proporcionan generalmente la eliminación de compuestos cancerígenos y otros compuestos indeseables de HAP del humo. El humo resultante, limpio o filtrado es, por lo tanto, más aceptable en la preparación de alimentos para el consumo humano.

Adecuadamente, los niveles de uno o más HAP se reducen para reducir significativamente el tóxico, por ejemplo, cancerígeno, propiedades del humo o comida. Por lo tanto, el procedimiento de la invención puede reducir el nivel de uno o más HAP en más del 50% en comparación con el humo/alimento sin tratar, preferiblemente en más del 80%, más preferiblemente más del 90%, más preferiblemente más del 95%, más del 98% o más del 99%. Se prefiere además que los niveles de una pluralidad de uno o más HAP se reduzcan en estas cantidades indicadas, y aún más preferiblemente que los niveles de al menos tanto benz(a)antraceno como benz(a)pireno se reduzcan a estas proporciones.

En realizaciones particularmente preferidas, el nivel de uno o más HAP se reduce sustancialmente a cero. En este contexto, el nivel de uno o más HAP se reduce al menos por debajo de niveles detectables utilizando herramientas analíticas estándar. En algunos casos, por ejemplo, en las realizaciones específicas descritas a continuación, varios de los HAP fueron eliminados del humo en una extensión en la que ya no podrían detectarse en el humo tratado.

En realizaciones específicas de la invención, descritas con más detalle en los ejemplos siguientes, el tratamiento del humo redujo los niveles tanto de benz(a)antraceno como de benzo(a)pireno en más del 80% en comparación con el humo no tratado y redujo el nivel de benzo(a)pireno en más del 95%.

En general, el combustible para la fuente del humo no está limitado, siempre que el humo se considere utilizable para ahumar alimentos para el consumo humano. El procedimiento de la invención típicamente comprende generar humo a partir de una fuente combustible, por ejemplo, genera humo de leña. Otras fuentes de humo aparte de la madera incluyen carbón, hierbas, té y productos botánicos (opcionalmente para proporcionar sabor adicional en combinación con una o más fuentes).

Típicamente, el humo se genera a partir de un material de combustión o combustible provisto en una forma que es relativamente seca y puede quemarse para producir humo para generar sabor a humo. Los materiales comunes utilizados en la industria para generar humo son: astillas de madera, polvo de madera, virutas de madera, briquetas de madera, troncos, carbón y briquetas de carbón. En la operación de la invención, hemos utilizado con éxito madera de roble, nogal americano, cerezo, manzana y haya. Otras maderas adecuadas y otras fuentes de humo incluyen aliso, cebada, cebada malteada, nuez negra, nogal, cedro, castaño, mazorca de maíz, arce, mezquita, mora, naranja, pera, pecán y ciruela, y también mezclas de los mismos.

Los procedimientos para ahumar pueden usar una o más cámaras para ahumar en las que ahumar los alimentos. Una realización particular proporciona un procedimiento que comprende generar humo, pasar el humo a través de un filtro, eliminar el uno o más HAP del humo, y dentro de una cámara, y poner en contacto el humo filtrado con

alimentos en la cámara. El filtro se encuentra, por lo tanto, entre el generador de humo, por ejemplo, fuego de leña y la cámara en la que se ahúma.

5 También se proporciona por la invención el ahumado de alimentos de acuerdo con el procedimiento de la invención. Este alimento puede comprender cualquier tipo de alimento, incluidos los ingredientes alimentarios y los aditivos alimentarios, como los saborizantes de los alimentos.

10 El alimento puede estar en cualquier forma, por ejemplo, húmedo o seco, sólido o de flujo libre. Por ejemplo, los alimentos pueden ser queso, otros productos lácteos, carne (incluidos pescado y aves de corral), frutas o verduras, los ingredientes alimentarios pueden ser agua, sal, hierbas, grasas, edulcorantes, estabilizantes, fibras, azúcar, aceite, especias, harina, almidones, productos botánicos y extractos, y el aditivo alimentario puede ser un condensado de humo.

15 Antes del contacto con los alimentos, el humo tratado se enfría y/o se seca opcionalmente. La condensación de la humedad del humo tratado se prefiere para los alimentos que se verían afectados negativamente por un aumento en el contenido de agua.

20 Típicamente el tiempo de contacto para ahumar alimentos usando la invención es como para los procesos de ahumado existentes. En ejemplos específicos llevados a cabo hasta la fecha, ahumar durante aproximadamente 3 minutos ha producido jugo ahumado, salsa y agua para propósitos de degustación inmediata y ahumar agua durante aproximadamente 60 minutos ha producido agua ahumada adecuada como saborizante de alimentos. En general, los tiempos de ahumado utilizados en la industria no se alteran significativamente mediante el uso del humo tratado de la invención, y muchos procesos de ahumar toman mucho más tiempo, por ejemplo, horas y días, aunque si el humo tratado reduce la intensidad del sabor del humo, en algunos casos se puede emplear una mayor duración del ahumado.

30 Las realizaciones específicas de la invención incluyen alimentos con sabor a humo, con contenido reducido de HAP, obtenible de acuerdo con la invención, aceite aromatizado ahumado, saborizante de humo, sal saborizada con humo y azúcar con sabor a humo, todos obtenibles de acuerdo con los procedimientos de la invención

Otro procedimiento de la invención proporciona un procedimiento para preparar un aditivo alimentario, por ejemplo, un saborizante de alimentos, en forma líquida para el consumo humano, que comprende:

35 proporcionar humo;

reduciendo los niveles de uno o más HAP del humo; y extraer un componente líquido soluble del humo para formar un extracto utilizable como aditivo alimentario.

40 Un procedimiento relacionado de la invención proporciona un procedimiento para preparar un aditivo alimentario, por ejemplo, un saborizante de humo, en forma líquida para el consumo humano, que comprende:

proporcionar humo;

45 reducir los niveles de uno o más HAP en el humo; y

condensar el humo que tiene contenido reducido de HAP para formar un saborizante de alimentos.

50 El procedimiento para preparar un aditivo alimentario puede comprender eliminar el uno o más HAP del humo usando un filtro, preferiblemente según cualquiera y todos los procedimientos de eliminación de HAP opcionales y preferidos descritos en este documento.

55 En una realización, el procedimiento para preparar un aditivo alimentario comprende disolver el componente líquido soluble en (i) un líquido tal como agua o un líquido acuoso, preferiblemente agua, o (ii) un disolvente no acuoso, un aceite o una grasa.

60 Dentro de la invención, los alimentos incluyen un material alimenticio o producto alimenticio (que es un alimento listo para el consumo con o sin un procesamiento adicional mínimo), un aditivo alimentario, un saborizante alimenticio y/o un ingrediente alimenticio. Por lo tanto, el alimento puede ser un solvente o solución aceptable en la industria alimentaria. Puede ser sal, azúcar, aceite o carne. El aceite puede ser o comprender en general cualquier aceite comestible, como aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de maní (aceite de nuez molida), aceite de colza, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de mostaza, aceite de nuez, aceite de cítricos, otros aceites comestibles, cualquier otro aceite adecuado para el consumo humano, o mezclas de los mismos. Los aceites también se pueden considerar como disolventes en el contexto de la invención.

65

Al llevar a cabo la invención, los solventes adecuados, que son solventes que pueden tratarse con humo filtrado o que pueden ahumarse y luego tratarse con un filtro, incluyen aceites como se menciona anteriormente y solventes permitidos para uso con saborizantes como agua, alcohol etílico, bencil alcohol, triacetato de glicerilo, diacetato de glicerilo, citrato de trietilo y propano-1,2-diol. Los disolventes adecuados también abarcan disolventes que pueden usarse solo en cantidades reducidas en el producto alimenticio final, pero pueden usarse en etapas de procesamiento iniciales, por ejemplo, atrapar el sabor del humo, y luego eliminarlo o reducirlo durante la preparación del producto alimenticio. Dichos disolventes incluyen disolventes de extracción de gmp tales como acetato de etilo y acetona. Otros conocidos solventes de gmp incluyen propano, butano, dióxido de carbono, óxido nitroso y 1,1,1,2-tetrafluoroetano, aunque como estos gases son a temperatura y presión ambiente, su uso puede requerir un equipo especial o ser poco práctico en instalaciones más comunes. Aún más disolventes que pueden usarse, pero de nuevo generalmente requieren ser eliminados o reducidos en un producto alimenticio final incluyen hexano, acetato de metilo, etilmetilcetona, diclorometano, metanol, propan-2-ol, éter dietílico, ciclohexano, acetato de metilo, butan-1-ol, butan-2-ol y propan-1-ol. También se pueden usar mezclas de disolventes. Las realizaciones de la invención comprenden, por lo tanto, el uso de un disolvente para la concentración inicial de aroma de humo con contenido de HAP reducido y luego un procesamiento adicional para preparar o derivar un producto alimenticio en el que se elimina parte o la mayoría de dicho disolvente.

Una ventaja de la invención es que se facilita la producción de saborizantes de humo con niveles de ciertos HAP dentro de los límites establecidos por las autoridades de concesión de licencias de alimentos. El uso de la invención hace que sea más fácil proporcionar alimentos ahumados, por ejemplo 10 ppb o menos de benzo(a)pireno y 20 ppb o menos de benz[a]antraceno.

La referencia al saborizante de alimentos en la presente memoria incluye la referencia al saborizante de humo, especialmente el saborizante de humo líquido.

“Saborizante ahumado” en la presente memoria incluye un producto obtenido por fraccionamiento y purificación de un humo condensado que produce condensados de humo primario, fracciones de alquitrán primarias y/o saborizantes derivados del humo. Una definición preferida aparece en los puntos (1), (2) y (4) del Artículo 3 del Reglamento (CE) No 2065/2003. Un “condensado de humo primario” puede referirse a la parte purificada a base de agua del humo condensado y cae dentro de la definición de “saborizantes de humo”. Una “fracción de alquitrán primaria” puede referirse a la fracción purificada de la fase de alquitrán de alta densidad insoluble en agua del humo condensado y también cae dentro de la definición de “saborizantes de humo”. Un “producto primario” puede referirse a condensados de humo primario y fracciones primarias de alquitrán. Un “saborizante de humo derivado” puede referirse a los saborizantes producidos como resultado de la elaboración posterior de productos primarios y que se usan o están destinados a ser utilizados en o sobre alimentos para impartir sabor a humo a esos alimentos.

En los procesos típicos de ahumado, las astillas de madera arden en hornos rotatorios especialmente diseñados que permiten controlar el oxígeno, la humedad y la temperatura. El humo producido se pasa luego al agua fría en una torre de condensación para producir un humo líquido crudo y el condensado se mantiene durante un período, digamos un mínimo de 10 días, para permitir que los materiales insolubles se sedimenten. La fracción primaria de alquitrán se purifica para producir sabores de humo solubles en aceite. Las realizaciones de la invención comprenden tales fracciones, tratadas según la invención. La fracción líquida se pasa a través de un proceso de filtración de múltiples etapas para producir sabores de humo solubles en agua. Estos sabores pueden denominarse condensados de humo primario, y otras realizaciones de la invención comprenden tales condensados, tratados como se describe.

Más específicamente, en procesos conocidos, la fracción de alquitrán es la fracción no acuosa que se deposita en el fondo del tanque de almacenamiento cuando el condensado de humo se deja asentar durante un período de, digamos, 10 días. El proceso para obtener esa fracción implica pasar humo hacia arriba a través de una torre de condensación contra una contracorriente de agua. Esto se pasa a un tanque de almacenamiento y el agua de este que contiene el primer paso de humo condensado se bombea hacia atrás a través de la torre de condensación para recibir un segundo paso de humo. Esto puede continuar hasta que el pH de la solución de humo acuoso en el tanque de almacenamiento caiga al nivel correcto, generalmente alrededor de pH 4.2. Esto luego se pasa a un tanque de almacenamiento donde se mantiene hasta que las fracciones acuosa y de alquitrán se separan. El alquitrán se hunde hasta el fondo y muestra que es más pesado que el agua. En ejemplos específicos de la invención descritos con más detalle a continuación, hemos encontrado que este alquitrán es eliminado por los filtros de la invención. Se encontró que el aceite de girasol ahumado no tratado era de color marrón, mientras que el aceite ahumado tratado con filtro era de color amarillo, lo que representa una eliminación total o parcial del alquitrán. Se cree que el alquitrán comprende polímeros de alto peso molecular derivados de la pirólisis de lignina, celulosa y hemicelulosa de la madera y estos pueden quedar atrapados por el filtro. Por lo tanto, una ventaja adicional de la invención radica en la eliminación de alquitrán adicional a la eliminación selectiva de componentes de humo cancerígenos.

Realizaciones adicionales de las invenciones comprenden aromas de humo líquidos, basados en agua o en aceite. Los polvos secados por pulverización pueden producirse o derivarse de los mismos. Todo se puede aplicar a la

superficie de los productos mediante frotación en seco o pulverización en aerosol, agregar a la salmuera de productos curados o mezclar en condimentos secos, adobos y salsas.

5 Un procedimiento particularmente preferido para preparar un aditivo alimentario comprende condensar el humo en o con vapor de agua o vapor para producir una preparación acuosa que comprende extracto de humo.

10 En una realización adicional, el procedimiento para preparar un saborizante alimentario comprende disolver el componente líquido soluble en un aceite, grasa o lípido, tal como un aceite comestible, grasa comestible o similar, por ejemplo, mantequilla.

10 Por consiguiente, la invención también proporciona un saborizante de humo preparado de acuerdo con el procedimiento de preparación de un aditivo alimentario.

15 Los saborizantes de la invención también pueden secarse por pulverización, ya sea por sí mismos o en combinación con o sobre otro constituyente de alimentos. Los saborizantes líquidos de alimentos pueden, por ejemplo, secarse por pulverización para usar como saborizantes secos para refrigerios, por ejemplo, patatas fritas, o secadas por pulverización sobre almidón para formar polvos.

20 Aún más, la divulgación proporciona un aparato para ahumar alimentos para consumo humano, que comprende:

20 un generador de humo;

una cámara en la cual ahumar comida; y

25 un filtro para eliminar uno o más HAP del humo y dispuestos entre el generador de humo y la cámara.

30 El aparato puede comprender adecuadamente una cámara de combustión, un filtro y una cámara de ahumado en conexión de gas secuencial, en donde el filtro comprende zeolita. El aparato puede comprender una bomba para generar un diferencial de presión para empujar o aspirar humo a través del filtro hacia la cámara. El filtro del aparato es preferiblemente tal como se define con respecto a los procedimientos opcionales y preferidos de la invención en otra parte de este documento. Por ejemplo, el filtro del aparato es preferiblemente un filtro de exclusión de tamaño/absorción. Preferiblemente, el filtro comprende clinoptilolita.

35 Además, la invención proporciona un filtro *per se* para su uso en la eliminación de uno o más HAP del humo que se utilizará para ahumar alimentos para el consumo humano. El filtro puede usarse (como se describe en cualquier otra parte aquí para eliminar los HAP del humo en el aparato existente para ahumar alimentos. En particular, el filtro elimina selectivamente uno o más HAP que contienen 4 o más anillos de benceno de un fluido.

40 El filtro puede eliminar selectivamente los HAP que contienen 4 o más anillos de benceno en comparación con la eliminación de naftaleno y/o fenantreno. Puede eliminar selectivamente los HAP que contienen 4 o más anillos de benceno en comparación con la eliminación de los componentes saborizados con humo provenientes del humo o alimentos. Muy preferiblemente, el filtro elimina selectivamente los HAP que contienen 4 o más anillos de benceno sin cambiar significativamente el perfil volátil del alimento ahumado en comparación con los alimentos ahumados preparados sin filtrar el humo o los alimentos. El filtro preferiblemente elimina selectivamente benzo(a)pireno, benz(a)antraceno, dibenz(a,h)antraceno, dos de estos o los tres. Otras características opcionales y preferidas del filtro *per se* son como se describen en otra parte de este documento en relación con el filtro o usos del mismo.

45 Las realizaciones de la divulgación comprenden material de filtro, o el uso del mismo, que se ha tratado para resistir el daño por agua, por ejemplo, para resistir la reversión a una forma de absorción/filtración de HAP relativamente baja por exposición al agua. En un ejemplo específico, la clinoptilolita tratada con amoníaco no vuelve a su forma nativa previa y puede exponerse y usarse en un entorno acuoso. Por lo tanto, la invención, y estas realizaciones en particular, se pueden usar para eliminar los HAP de soluciones acuosas u otras soluciones con un alto contenido de agua. Algunas mezclas de disolventes pueden comprender agua y algunos líquidos que se ahuman de acuerdo con la invención pueden tener un alto contenido de agua, tal como ciertos aceites que contienen naturalmente una cierta cantidad de agua. Como ejemplos específicos, los condensados de humo se pueden tratar como los saborizantes de humo acuosos conocidos, por ejemplo, producidos por terceros. La divulgación también proporciona la eliminación de HAP de residuos acuosos en general, por ejemplo, de plantas comerciales.

50 En aun realizaciones adicionales de la invención se suministra una composición, que comprende (i) clinoptilolita para uso en la preparación de alimentos ahumados y (ii) material de combustión del cual se puede generar humo para ahumar alimentos para el consumo humano. Aun adicionalmente, se suministra una composición que comprende (i) zeolita para uso en la preparación de alimento ahumado y(ii) madera de la cual se puede generar humo para ahumar alimento.

65 De esta manera, la zeolita y la fuente de humo se pueden suministrar juntas e combinacion. Por ejemplo, la zeolita puede estar íntimamente mezclada con la madera (la cual puede ser como se definió en cualquier otra parte aquí).

Aquellos con un aparato ahumado existente no requieren modificación de este - solo es necesario usar la composición en lugar del material de combustión anterior, astillas de madera, etc. La eliminación selectiva de HAP puede ocurrir en la fuente. La composición se puede suministrar en la forma de un paquete o kit.

5 Como se describió anteriormente, los procedimientos relacionados de la invención comprenden ahumar alimentos generando humo de una composición que comprende tanto material de combustión como zeolita. El alimento se puede entonces ahumar usando el humo filtrado generado, es decir, con niveles selectivamente reducidos de HAP.

10 Todavía adicionalmente, la divulgación proporciona un procedimiento para modificar un aparato para ahumar alimentos para consumo humano, que comprende añadir el filtro de la invención al aparato; el aparato modificado puede operarse entonces con el filtro para eliminar los HAP del humo antes del contacto con el alimento.

Ahora se describirán realizaciones específicas de la invención en los siguientes ejemplos con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

15 La Figura 1 muestra una comparación de perfiles volátiles de aceite ahumado sin filtro, con un primer filtro de la invención y con un segundo filtro de la invención, como se describe en el Ejemplo 7, los resultados (1=2-furfural, 2=guaiaicol, 3=4-metilguaiaicol, A=clinoptilolita nativa, B=clinoptilolita calentada, C=sin clinoptilolita) lo que indica que los perfiles volátiles no se modifican significativamente;

20 La Figura 2 muestra un diagrama esquemático de la plataforma utilizada para experimentos de ahumar que incorpora filtros de la invención;

25 La Figura 3 a 7 muestra resultados seleccionados de la eliminación de HAP de la solución usando filtros de la invención;

La Figura 8 muestra una comparación de difracción de rayos X del filtro nativo frente al filtro calentado a 270°C; y

30 La Figura 9 muestra una comparación de difracción de rayos X del filtro nativo frente al filtro que fue tratado con cloruro de amonio y luego se calentó a 270°C.

Ejemplo 1 - Análisis del nivel de HAP en el humo

35 El humo fue producido, tratado y recogido en un aparato presurizado. El humo no tratado se produjo calentando sobre un quemador de gas un matraz cónico estándar, que comprendía una entrada ubicada en un tapón y una salida de manguera ubicada en el costado del matraz, que contenía 20 g de roble astillado (el reporte cita 20, 40 y 100 g) Se bombeó aire a la entrada llevando humo desde el matraz a través de una manguera en la salida a un condensador formado por un segundo matraz cónico estándar, que comprendía una entrada situada en un tapón y una salida de manguera situada en el lado del matraz, refrigerado por un baño de hielo.

40 El humo no condensado fue llevado por un flujo de aire bajo la presión de bombeo del condensador y se dividió en las entradas de dos columnas de cromatografía idénticas, una primera columna de tratamiento que contenía 10 g de clinoptilolita granular (tamaño de grano 1-2.5 mm, tamaño de poro 0.39-0.54 nm) y una segunda columna de control que contiene 70 g de gránulos cerámicos "antigolpes" y 4 g de arena. Al cargar las columnas de esta manera se proporcionó un flujo equilibrado de aire/humo a través de cada columna. Antes de su uso, la clinoptilolita se activó mediante horneado a 270°C durante aproximadamente 12 horas.

45 El aire/humo de la salida de cada columna se burbujeó en 40 ml de agua para producir dos muestras para su análisis. Las muestras se analizaron mediante cromatografía de gases-espectroscopía de masas (GC-MS) después de la extracción en fase sólida (SPE).

50 SPE se llevó a cabo en cada muestra utilizando columnas Bond Elut CH SPE. Antes de cargar las muestras, el sorbente en las columnas SPE se acondicionó con 10 ml de metanol seguido de 10 ml de agua-metanol (65:35 v/v).

55 21.5 ml de metanol fue agregado a cada muestra y las muestras se cargaron en las columnas. Las columnas se lavaron luego tres veces con 10 ml de agua seguido de 10 ml de agua-metanol. Después de secar la columna SPE a aproximadamente 70 kPa de vacío durante 30 minutos, los HAP se eluyeron con 4 ml de ciclohexano para obtener una muestra para el análisis GC-MS. La SPE recuperó un mínimo del 69% de HAP.

60 La Tabla 1 muestra los niveles de seis HAP tratando el humo usando el procedimiento de la invención.

65

Tabla 1

PAH	Nivel de Control (ng)	Nivel Tratado (ng)
Benzo(a)pireno	0.4	0
Benz(a)antraceno	1.6	0.2
Criseno	1.6	0.2
Benzo(b)fluoranteno	0.2	0
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.2	0
Dibenz(a,h)antraceno	0.2	0

- 5 Para los compuestos que no estaban presentes en el humo tratado pero que estaban presentes en el control, se eliminaron completamente por el tratamiento o estaban a una concentración por debajo del límite de detección.

La Tabla 2 muestra el porcentaje de reducción en los niveles de once HAP por tratamiento del humo utilizando el procedimiento de la invención.

10

HAP	Tabla 2	
	Run 1 (% reducción)	Run 2 (% reducción)
Fenantreno	81.1	93.4
Antraceno	87.5	95.6
Fluoranteno	80.1	92.1
Pireno	82.5	92.8
Benz(a)antraceno	87.9	94.0
Criseno	86.5	92.4
Benzo(b)fluoranteno	100*	100*
Benzo(k)fluoranteno	100*	100*
Benzo(a)pireno	100*	100*
indeno(1,2,3-cd)pireno	100*	100*
Dibenz(a,h)antraceno	100*	100*
100* = HAP detectado en la muestra control pero no tratada		

En consecuencia, el humo tratado tenía niveles significativamente más bajos de HAP, y en algunos casos, la eliminación de HAP por debajo del límite de detección actual.

15

Ejemplo 2 - Nivel de HAP en muestras de alimentos ahumados

Se burbujearon alícuotas de agua y de salsa de tomate y jugo de tomate (comercialmente disponibles) con humo filtrado tratado con el filtro de clinoptilolita como se describe en el Ejemplo 1, todo durante aproximadamente 3 minutos de duración.

20

Las alícuotas se analizaron en cuanto a sabor y se compararon con controles que se habían burbujeados con humo no filtrado en paralelo durante la misma duración.

25

El efecto del uso de humo filtrado se evaluó probando las alícuotas en la lengua y bebiendo el agua y el jugo. El humo tratado arrojó muestras que tenían un sabor ahumado distintivo, similar en sus componentes ahumados, aunque ligeramente menos intenso que el sabor logrado con el humo no tratado. El humo no tratado arrojó muestras que transmitían una sensación notablemente astringente, alternativamente descrita como ácida o ardiente, en la boca, especialmente alrededor de la papada. Esta sensación estaba ausente en las muestras ahumadas con humo tratado.

30

Ejemplo 3 - Preparación de materiales de filtro

Se preparó un filtro de la invención siguiendo este protocolo, refiriéndose el material resultante como filtro tratado o clinoptilolita tratada:

Para la preparación de 600 g de material filtrante de Clinoptilolita

• Disuelva 636 g de cloruro de amonio en 6 litros de agua desionizada.

• Agregue 600 g de clinoptilolita.

• Remoje durante 24 horas.

• Agite la mezcla a intervalos oportunos.

• Cuele la mezcla y coloque la clinoptilolita recuperada en una bandeja.

• Secar a 270 grados C durante 3 horas.

Se preparó un filtro alternativo de la invención siguiendo solo el elemento de calentamiento del protocolo, es decir, omitiendo el pretratamiento con cloruro de amonio, refiriéndose el material resultante como filtro calentado o clinoptilolita calentada.

Ejemplo 4 - Eliminación de HAP antes de ahumar aceite

Materiales

Las astillas de madera de nogal americano suministradas por Ashwood Smoking Chips Ltd se calentaron durante 3 horas a 130°C para reducir el contenido de humedad. La pérdida de peso después de 1 hora fue 10.8%, 2 horas 12.0% y 3 horas 12.2%.

La clinoptilolita fue suministrada por R. S. Minerals Ltd., Guisborough, Reino Unido, de grado medio (tamaño de partícula: 1.4 mm, malla de tamiz No. 14) y preacondicionada a 265-285°C durante 3 horas en un horno de pizza de base doble de piedra Lincat. Se remojó una muestra adicional de clinoptilolita en una solución acuosa de cloruro de amonio (1 M) durante 24 horas y después se calentó a 265-285°C durante 3 horas. Se utilizó una muestra control de clinoptilolita tal como se suministró sin calentamiento.

Aceite de colza, refinado y desodorizado, no GM suministrado por BFP Wholesale.

Metodología

Se colocó una plataforma de humo de acero inoxidable 1 con una columna de filtro 2 unida directamente a un horno de humo 4, como se muestra esquemáticamente en la Figura 2. Una manguera 5 de caucho de silicona se unió a la columna de filtro con la salida 6 arrastrada a través de una bandeja de aceite de colza 7, volumen de 2.5 litros. La fuente de calor 8 quemó las astillas de madera 9, generando humo 10 por encima de las astillas, que fluía en la dirección de las flechas impulsadas por el aire que entraba a través del conducto 11 unido a la unidad de compresor 12. El humo pasó a través de la columna de filtro 2 y a través de la manguera 5 para burbujear a través del aceite, ahumando el aceite en el proceso.

Cuatro experimentos fueron realizados

1) Columna de filtro de control vacío

2) columna de filtro que contiene clinoptilolita nativa (600 g)

3) columna de filtro que contiene clinoptilolita calentada (600 g)

4) columna de filtro que contiene clinoptilolita tratada con cloruro de amonio (600 g).

Se usó lana de acero en la base de la columna de filtro para mantener la clinoptilolita en su lugar. El horno de humo se cargó con trozos de madera de nogal (1 kg) y se aplicó calor para quemar la madera y una vez que el flujo de humo estaba bien establecido, se colocó la manguera de humo en la bandeja de aceite de colza y se burbujeó humo a través del aceite.

Cada experimento se realizó durante 6 horas. A intervalos de una hora, se extrajo una muestra de aceite de colza (50 ml) de la bandeja de aceite para pruebas sensoriales y se tomó una muestra de clinoptilolita (30 g de los experimentos 2, 3 y 4) de la columna de filtro para análisis de HAP.

En cada intervalo, la madera se verificó, se agitó y, si era necesario, se añadió más madera para mantener un flujo de humo constante. Al finalizar cada experimento, se recolectó el aceite de colza ahumado restante de 6 horas para pruebas sensoriales y análisis de HAP.

5 Extracción de muestras de aceite ahumado

Se pusieron diez gramos de aceite en un matraz de fondo redondo, y se añadieron 12 g de hidróxido de potasio y 100 ml de etanol. La mezcla se sometió a un tratamiento alcalino con hidróxido de potasio y etanol calentando durante 1 h (78°C) a reflujo y se filtró. Después de enfriar a temperatura ambiente, la solución se transfirió a un embudo de separación de 500 ml y se añadieron 100 ml de agua y 100 ml de ciclohexano. El embudo se agitó y las capas se dejaron separar. La fase de etanol/agua se transfirió a un embudo de separación de 250 ml y se agitó con otros 50 ml de ciclohexano. La fase de etanol/agua se descartó y las fases de ciclohexano se combinaron. El ciclohexano se lavó sucesivamente con 50 ml (2 veces), 50 ml de metanol/agua (4:1) y 50 ml de agua (2 veces). El extracto de ciclohexano se agitó con 50 ml de solución de N, N-dimetilformamida/agua (9:1). La capa de solución de N, N-dimetilformamida/agua se transfirió a un embudo de separación de 250 ml, se añadieron 50 ml de solución de NaCl al 1% y se extrajeron HAP con 75 ml de ciclohexano. La fase de ciclohexano se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se concentró mediante un evaporador rotatorio a presión reducida (40°C). El extracto se aplicó a una columna SPE previamente acondicionada con ciclohexano (5 ml). El matraz se enjuagó con ciclohexano (3 ml) y los HAP se eluyeron con 6 ml de ciclohexano. La fracción recogida se evaporó a aproximadamente 1 ml bajo una corriente ligera de nitrógeno. El extracto concentrado se transfirió a frascos de automuestreador listos para el análisis por GC/MS.

Contenido de HAP de muestras de aceite

25 Los resultados se muestran en la tabla de abajo.

Material Filtrado					
HAP	Control	Nativo	Reducción	Calentado	Reducción
Naftaleno	200533	265411	-32%*	110099	45%
acenaftileno	9455	11111	-18% *	13689	-45% *
acenafteno	8197	7870	4%	3206	61%
Fluoreno	24035	21612	10%	7253	70%
fenantreno	48410	43607	10%	15193	69%
Antraceno	10964	6032	45%	2654	76%
fluoranteno	11896	10331	13%	5135	57%
Pireno	11052	8249	25%	4170	62%
benz[a]antraceno	1514	711	53%	373	75%
Criseno	4276	2936	31%	974	77%
benzo[b]fluoranteno	696	660	5%	200	71%
benzo[k]fluoranteno	256	450	-76% *	133	48%
benzo [a]pireno	520	0	100% *	0	100%
indeno[1,2,3-cd]pireno	288	771	-168% *	94	67%
dibenz[a,h]antraceno	245	606	-147% *	0	100%
benzo [ghi]perileno	337	710	-111% *	173	49%

NB* los resultados de unos 2 HAP que contienen anillos de benceno y para HAP más grandes que usan material de filtro nativo (no calentado y no tratado) son consistentes con observaciones de otros sobre el efecto de clinoptilolita cruda sobre extractos crudos que contienen mezclas de HAP. Los resultados que usan material de filtro tratado (no mostrado) son muy similares a los que usan calentados.

30 El experimento muestra que el benzo[a]pireno se eliminó completamente por debajo del nivel de detección por clinoptilolita (nativa y calentada).

Existe un patrón significativo de reducción de HAP en todo el espectro cuando se usa clinoptilolita calentada como filtro de humo en el ahumado de aceite.

35 Los resultados confirman además que parece haber una afinidad adicional entre el benzo[a]pireno y la clinoptilolita en comparación con otros HAP. El benzo[a]pireno es absorbido por la clinoptilolita calentada y tratada/tratada más eficientemente en el experimento de diclorometano a continuación y en este experimento la clinoptilolita nativa y la clinoptilolita calentada redujeron el nivel de benzo[a]pireno por debajo del nivel de detección.

40 Los HAP más tóxicos (Grupos 1 y 2A), benzo[a]pireno (Grupo 1), benz[a] antraceno (Grupo 2A) y dibenzo[a,h]antraceno (Grupo 2A) se eliminaron por debajo del nivel de detección o en el caso de benz[a]antraceno reducido en un 75% por clinoptilolita calentada.

Por lo tanto, el filtro calentado de la invención reduce selectivamente los niveles de los HAP que contienen 4 o más anillos de benceno.

Ejemplo 5 - Eliminación de HAP de la solución que contiene HAP

Se llevó a cabo un experimento para medir la eliminación selectiva de HAP por filtros de la invención a partir de una solución de diclorometano.

Procedimiento:

Tratamiento con cloruro de amonio: la clinoptilolita nativa se agitó con 10 veces su peso de una solución 1 M (53,5 g/L) durante 18 h, tiempo durante el cual la solución de cloruro de amonio se renovó dos veces.

El diclorometano que contenía 200 microgramos por kg de patrones de 16 HAP (coctel de 20 ppm en diclorometano diluido con disolvente 1:100) se agitó a temperatura ambiente en presencia de material de control y filtros calentados y tratados de la invención. Después de períodos de tiempo definidos, la solución se separó por decantación, los HAP se extrajeron y se midieron por GC-MS en una columna EZfaast usando monitorización de iones individuales, específica para cada uno de los HAP.

Materiales:

Los estándares utilizados fueron naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benz[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenz(a,h)antraceno, benzo[ghi]perileno. Nonadecano se usó como estándar interno.

La clinoptilolita (malla de tamiz de grado medio No. 14) utilizada era a) nativa, b) calentada a 270°C en una capa fina durante 1 h o c) tratada con cloruro de amonio y calentada a 270 °C en una capa fina durante 1 h y d) fue un control sin clinoptilolita.

Resultados

Los resultados están en la tabla a continuación. Figuras. 3-7 muestran gráficamente los resultados para naftaleno, fenantreno y tres carcinógenos conocidos relevantes benzo(a)pireno, benz(a)antraceno y dibenz(a,h)antraceno.

Tabla

Resultados (áreas pico) de control, nativa (MU), calentada (MH) y clinoptilolita tratada con NH₄Cl (MT) en una solución enriquecida con 20 ppb de HAP adicionada de diclorometano con muestras tomadas a intervalos de 1, 5 y 60 minutos.

	Contro l	MU1	MU5	MU60	MH1	MH5	MH60	MT1	MT5	MT60
Estándar interno (Nonadecano)	15221 2	18327 6	17823 2	17138 8	15444 4	17123 1	16104 2	15319 0	15561 1	15906 7
Naftaleno	23040	27368	26575	25712	23063	25461	23374	22098	22754	23282
acenaftileno	17523	23110	22327	21460	17327	16368	7590	15907	14016	6929
acenafteno	12599	16685	16243	15219	12361	12351	8387	11813	10648	7050
fluoreno	13030	17296	16610	15936	13829	14935	13162	13244	13692	13549
fenantreno	17854	22566	21542	20543	17696	19186	17389	16524	17265	17090
antraceno	15346	19970	19282	18347	14113	13376	8335	13210	12035	7730
fluoranteno	14616	19333	19053	18158	15088	14742	12673	13935	14582	14188
pireno	14700	18935	18578	17932	12990	11185	6299	11715	10408	5602
benz[a]antraceno	5158	5560	5038	4243	2365	1670	1072	1425	1380	982
criseno	7197	8636	8207	7430	4808	3723	2473	3126	3361	2253
benzo[b]fluoranten o	1836	1398	1166	1018	663	583	442	447	467	376
benzo[k]fluoranten o	3873	3802	3368	2845	1347	974	474	620	715	507
benzo[a]pireno	1430	1326	1127	970	325	125	39	150	74	5
indeno[1,2,3- cd]pireno	323	240	222	210	159	108	56	100	71	39
dibenz[a,h]antraceno	354	249	214	206	149	112	93	90	79	71
benzo[ghi]perileno	515	428	325	371	181	93	28	93	78	11

Los datos muestran que los HAP más grandes están siendo absorbidos por la estructura de poro de la clinoptilolita calentada y la calentada/tratada cuando están en solución, lo que da como resultado su eliminación selectiva de la solución.

5 Ejemplo 6 - Eliminación de HAP del aceite ahumado

El aceite derivado de aceite de coco (desodorizado, también denominado aceite de triglicéridos de cadena media de aceite MCT) se ahumó durante 72 horas utilizando humo de astillas de roble. El aceite resultante se agitó con material de filtro calentado durante 18 horas y se ensayó el contenido de HAP del aceite y se comparó con el contenido de HAP de aceite ahumado similar que no se puso en contacto con el filtro. Los HAP se extrajeron utilizando saponificación y SPE y se analizaron mediante GC-MS. Los resultados (expresados como áreas pico) están en la tabla a continuación.

HAP	Control (sin filtro)	Agitado con material filtrado calentado	% de reducción de HPA
Naftaleno	90246	59291	34
acenaftileno	3514	2591	26
acenafteno	5297	3080	42
fluoreno	16137	7384	54
fenantreno	35921	30036	16
antraceno	4403	3611	18
fluoranteno	5674	3738	34
pireno	6908	4444	36
benz[a]antraceno	907	529	42
criseno	2115	1516	28
benzo[b]fluoranteno	651	95	85
benzo[k]fluoranteno	268	128	52
benzo[a]pireno	347	68	80
dibenz[a,h]antraceno	169	86	49
benzo[ghi]perileno	330	124	62

15 Ejemplo 7 - Eliminación de HAP del aceite ahumado

Se ahumó aceite de colza (desodorizado) en el equipo utilizando clinoptilolita nativa o calentada para filtrar los HAP, con un control de ahumar utilizando un lecho de filtro vacío. El filtro nativo y calentado se comparó con el filtro vacío. Los HAP se extrajeron del aceite mediante saponificación y SPE y se analizaron mediante GC-MS. Los resultados (expresados como áreas pico) están en la tabla a continuación.

HAP	vacío	Nativo	% de reducción de HAP	Calentado	% de reducción de HAP
Naftaleno	218368	285181	-31	118213	46
acenaftileno	9065	11446	-26	13483	-49
acenafteno	8045	8492	-6	3523	56
Fluoreno	23266	21464	8	7012	70
fenantreno	48328	43595	10	15309	68
antraceno	10282	5622	45	2443	76
fluoranteno	12678	10298	19	5122	60
Pireno	10936	8401	23	3921	64
benz[a]antraceno	1581	645	59	283	82
criseno	3762	2587	31	722	81
benzo[b]fluoranteno	595	565	5	171	71
benzo[k]fluoranteno	443	383	14	126	72
benzo[a]pireno	731	466	36	112	85
indeno[1,2,3-cd]pireno	497	488	2	143	71
dibenz[a,h]antraceno	388	333	14	86	78
benzo[ghi]perileno	550	537	2	205	63

Nuevamente, se logró la eliminación selectiva de los 4 o más anillos de benceno que contenían HAP. Estos aceites se sometieron a análisis de perfil volátil; véanse los resultados presentados en la Figura 1. Estos indicaron que no hubo sustancialmente ningún cambio en el perfil volátil, con las correspondientes alturas pico y áreas pico vistas a través de todas las trazas, por lo tanto, que el sabor ahumado no se modificó.

Ejemplo 8 - Análisis de difracción de rayos X del material de filtro

Todo el trabajo de difracción de rayos X se llevó a cabo en un difractómetro Bruker AXS D8 Advance que funciona en modo capilar de transmisión, equipado con un tubo de rayos X de ánodo de cobre de 2 kW que funciona a 40 kV/40 mA y un monocromador de enfoque Ge (111) para proporcionar un haz de rayos X Cu K α 1 incidente, $\lambda=1.54056$ Å. El detector de rayos X era un detector sensible a la posición del ojo Bruker Lynx.

Clinoptilolita (nativa y calentada)

Se cargó una muestra de clinoptilolita en un capilar de vidrio de borosilicato de 0.7 mm y se alineó en una cabeza de goniómetro antes de montarla en el difractómetro para la alineación final. El capilar montado se hizo rotar durante la recolección de datos para minimizar cualquier orientación preferida presente. Un Oxford Cryosystems Cryostream Compact, montado coaxialmente con la muestra, permitió el control de la temperatura de la muestra en la temperatura ambiente del rango a 220°C.

El siguiente esquema general se usó para todas las recolecciones de datos: Rango de recolección de datos: 4°-45° 2 θ

Tamaño del paso: 0.017° 2 θ

Tiempo de conteo por paso: 0.6 segundos

La temperatura del Cryostream se aumentó de 20°C a 220°C en incrementos de 10°C, luego se enfrió a 20°C, permitiendo que la muestra se equilibrara a cada temperatura durante 5 minutos antes de que se iniciara la recolección de datos de difracción.

Resultados

La exploración inicial a 20 grados C se comparó con la exploración a 220 grados C. Hubo diferencias significativas, particularmente con respecto a las intensidades a bajo ángulo entre los dos, mostrando un cambio estructural como resultado de la eliminación de agua por calentamiento.

Cuando se superpusieron conjuntos de datos a todas las temperaturas, se observó que, si bien los cambios totales son significativos, no hay transiciones importantes a ninguna temperatura dada. Más bien, los cambios parecían continuos.

Después de reposar durante horas, la muestra apareció de forma muy similar a lo que ocurría a 220°C o a 20°C después del calentamiento, por lo que hubo poco cambio en ese momento. Sin embargo, después de permanecer de pie durante días, las muestras calentadas volvieron a verse mucho más cerca de su estado original de precalentamiento.

El material de filtro separado se calentó a 270°C durante aproximadamente 6 horas. La Figura 8 muestra una comparación de filtro nativo frente a este filtro calentado. Hay cambios significativos en la estructura de clinoptilolita calentada a 270°C en comparación con la muestra de control no calentada.

Trabajo térmico

Se llevó a cabo una medición termogravimétrica en un analizador termogravimétrico TA Instruments Q50. 53.55 mg de clinoptilolita se pesaron con precisión en un recipiente de muestra y se colocaron en el instrumento. La muestra se equilibró primero a 30°C y luego se elevó a 270°C a una velocidad de 5°C/min, luego se mantuvo a 270°C para dar una duración total del experimento de 12 horas. El peso de la muestra se registró en el transcurso del experimento.

Resultados

Los resultados mostraron que la muestra sufre una pérdida de agua de aprox. 11.5%, con la mayoría de la pérdida de agua en el momento en que la muestra alcanza 270°C. La pérdida de agua es esencialmente completa después de 2 horas.

Clinoptilolita tratada con cloruro de amonio

Estos datos fueron recolectados en un Difractómetro de Polvo Bruker D8 Advance

Longitud de onda = Cu K alfa 1

Geometría = Reflejo de placa plana

Presentación de muestra = Soporte de muestra de placa plana Bruker estándar que contiene polvo

Rango de escaneo = 4 a 45 grados 2θ

Tamaño de paso = 0.017 grados

5

Tiempo de conteo = 5 s/paso

Tiempo de ejecución por muestra = aprox. 3.5 horas

10 Información adicional sobre la preparación de la muestra: Las muestras tal como se suministraron se presentaron en forma de gránulos grandes que eran extremadamente duros y, de hecho, demasiado difíciles de moler fácilmente con una mano de mortero. Como tal, cada muestra se molió con bolas en un recipiente de 5 ml que contenía dos bolas de acero inoxidable durante 2 minutos a 30 Hz. Esto redujo el tamaño de partícula lo suficiente como para que las muestras se puedan empaquetar en el soporte de muestra de placa plana.

15

Resultados

20 El tratamiento de clinoptilolita con una solución de cloruro de amonio seguido de calentamiento a 270°C durante 1 hora dio como resultado cambios estructurales significativos en la matriz de clinoptilolita, como se evidencia por los datos de difracción de rayos X mostrados en la Figura 9 (frente a "nativo").

25 Hubo una marcada diferencia entre la clinoptilolita nativa y la clinoptilolita tratada y, aunque las muestras tratadas con cloruro de amonio mostraron algunas de las características de las muestras de clinoptilolita puramente tratadas, hubo cambios pico adicionales en otras secciones del perfil de rayos X, especialmente alrededor de los 22 grados dos teta y 30 grados 2θ. Por lo tanto, el filtro tratado con amonio exhibió cambios estructurales claros y detectables.

30 Una muestra de clinoptilolita tratada con cloruro de amonio añadida al agua y luego secada a 90°C no mostró tendencia a absorber la humedad y revertir a su estado original. Por lo tanto, algunos de esos cambios no fueron revertidos por la exposición al agua.

Conclusiones del trabajo por rayos X

35 • El secado (logrado en este caso por calentamiento) produjo cambios estructurales significativos, que fueron continuos sin cambios bruscos de fase.

• Una temperatura de 270°C produjo una pérdida completa de agua en 6 horas.

• La pérdida de agua libre y consolidada representó los cambios observados.

40 • La eliminación de agua mejoró la actividad de la clinoptilolita como filtro de HAP.

• La clinoptilolita seca revirtió a su estado original en 19 horas almacenada a temperatura ambiente en un recipiente abierto.

45 • La clinoptilolita seca no absorbió agua rápidamente cuando se almacenó en un ambiente sellado o se mantuvo en un capilar abierto.

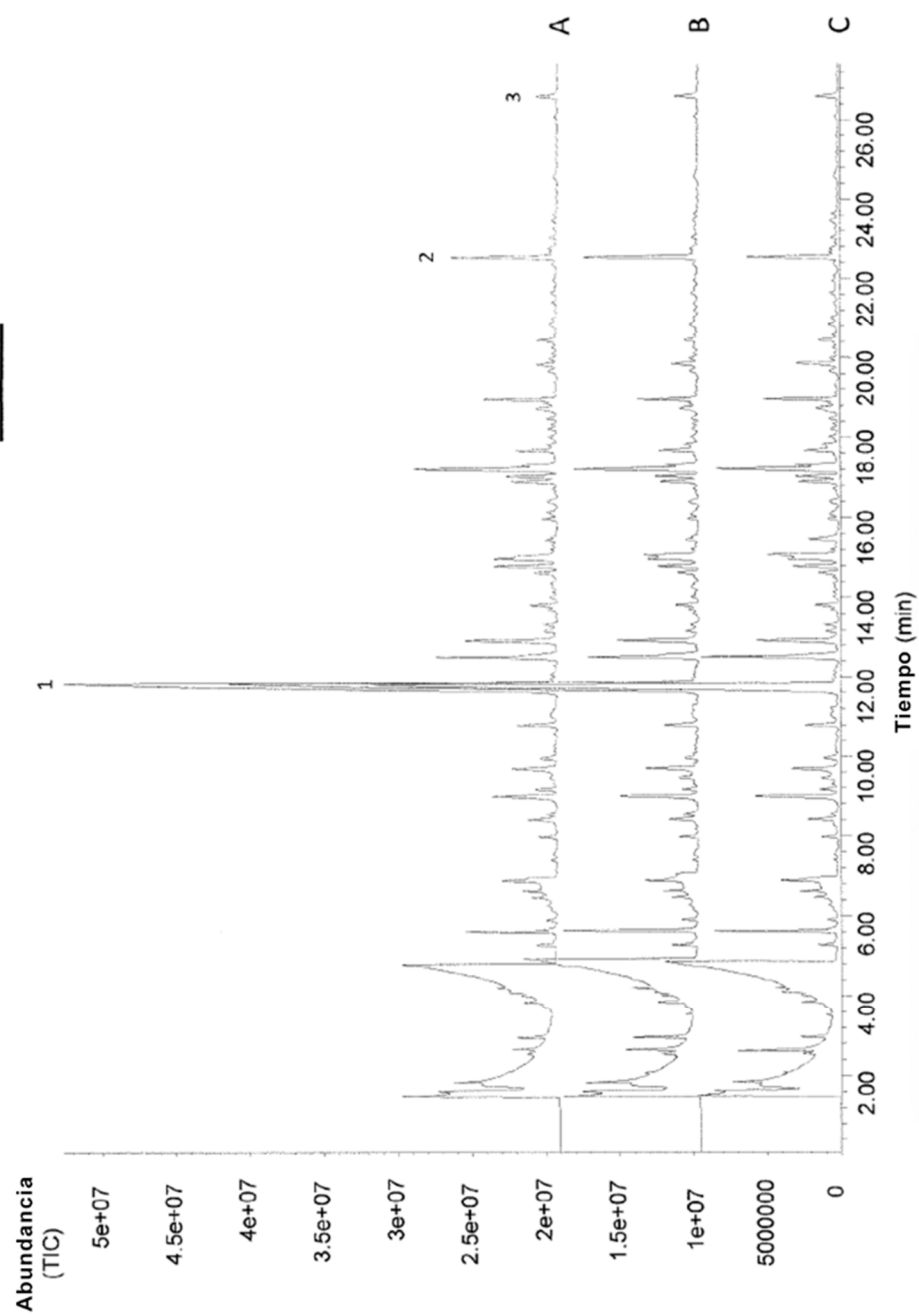
50 • El tratamiento de clinoptilolita con cloruro de amonio produjo cambios adicionales en la estructura en comparación con el calentamiento, cambios que fueron irreversibles, de modo que se evitó o inhibió la absorción posterior de agua, mejorando la vida útil y mejorando la eficacia del filtro de HAP.

En consecuencia, la invención proporciona un procedimiento para producir humo para ahumar alimentos, composición para estos, y alimento producido mediante estos procedimientos.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un alimento que comprende:
 - 5 (a) Tratar humo para eliminar selectivamente uno o más HAP de estos, y
 - (b) Poner en contacto el humo tratado de (a) con un alimento,en el que el humo tratado se genera de una composición que comprende (i) zeolita (ii) material de combustión del
10 cual se puede generar humo para ahumar alimento.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material de combustión comprende madera.
3. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación previa, en donde la zeolita comprende clinoptilolita
15
4. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación previa, en el que el alimento es un disolvente o solución aceptable en la industria alimenticia.
5. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación previa, que comprende eliminar selectivamente los HAP
20 benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, dibenzo(a,h)antraceno, dos de aquellos HAP o todos los tres.
6. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación previa, en donde tratar comprende
25 filtrar el humo selectivamente para eliminar los HAP que contienen 4 o más anillos de benceno comparados con la remoción de naftaleno y/o fenantreno del humo.
7. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación previa, en donde el tratar comprende
30 filtrar el humo selectivamente para eliminar los HAP que contienen 4 o más anillos de benceno sin cambiar significativamente el perfil volátil del alimento ahumado comparado con alimento ahumado preparado sin filtrar el humo.
8. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación previa, en el que la zeolita comprende poros de tamaño
35 no mayor de 1 nm o poros de tamaño no mayor de 0.7 nm.
9. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación previa, en el que el nivel de 1 o más de los HAP se reduce en más de 50 por ciento comparado con jumo no tratado.
10. Alimento saborizado con humo, tal como aceite, sal, azúcar, y saborizante de humo, con un contenido de HAP
40 reducido, obtenible de acuerdo con la reivindicación 6.
11. Alimento saborizado con humo de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el alimento es un solvente o solución aceptable en la industria alimenticia.
- 45 12. Una composición, que comprende (i) clinoptilolita para uso en la preparación de alimento ahumado y (ii) material de combustión del cual se puede generar humo para ahumar alimento.
13. Una composición, que comprende (i) zeolita para uso en la preparación de alimento ahumado y (ii) madera de la
50 cual se puede generar humo para ahumar alimento.
14. Una composición de acuerdo a la reivindicación 13, en donde la zeolita comprende clinoptilolita.

Fig. 1



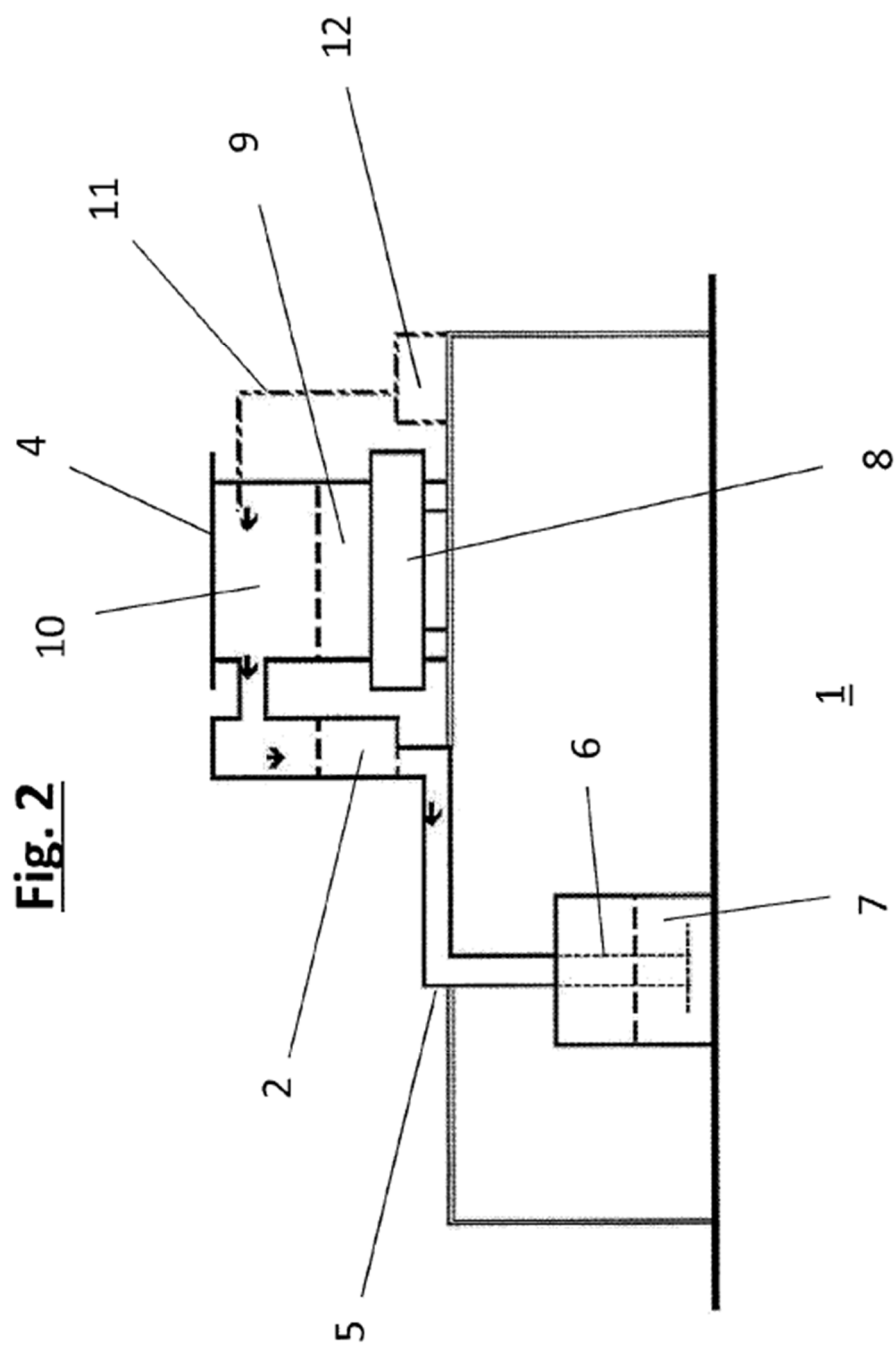
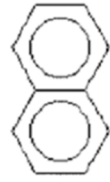


Fig. 3



naftaleno

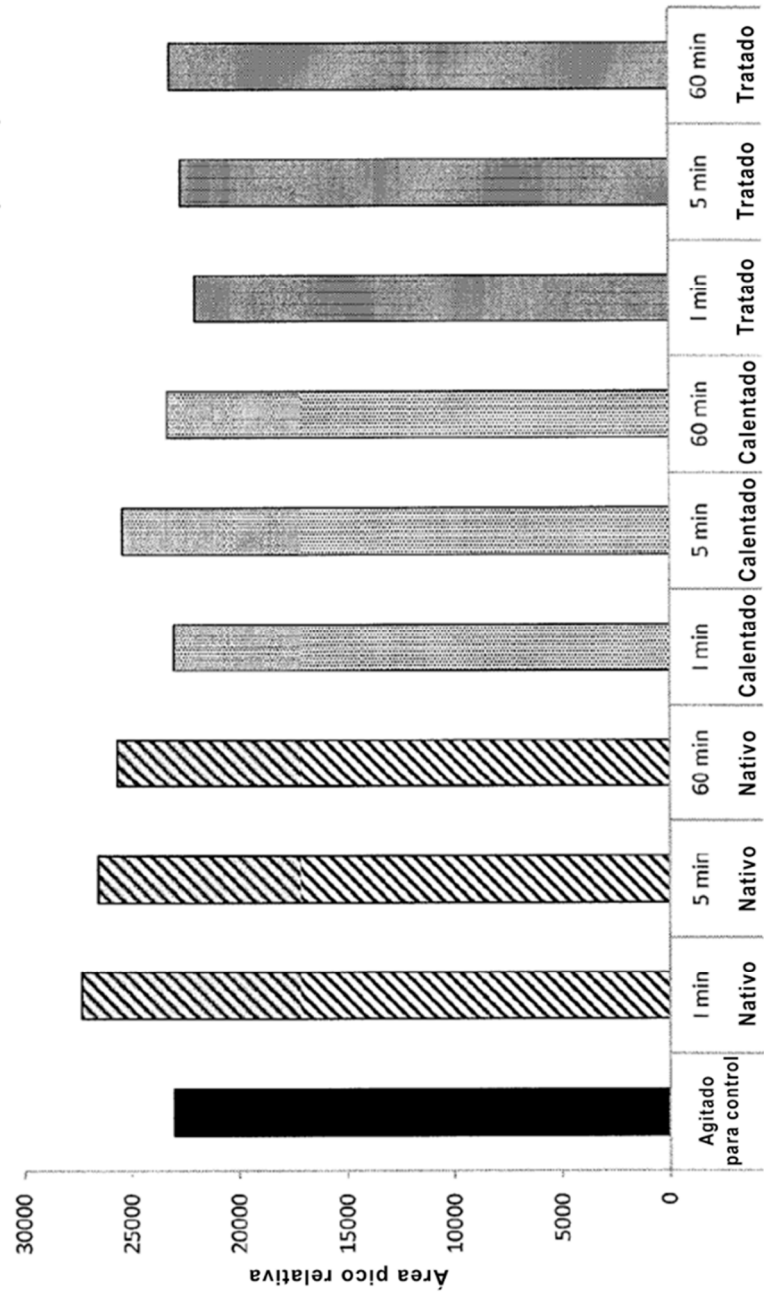


Fig. 4

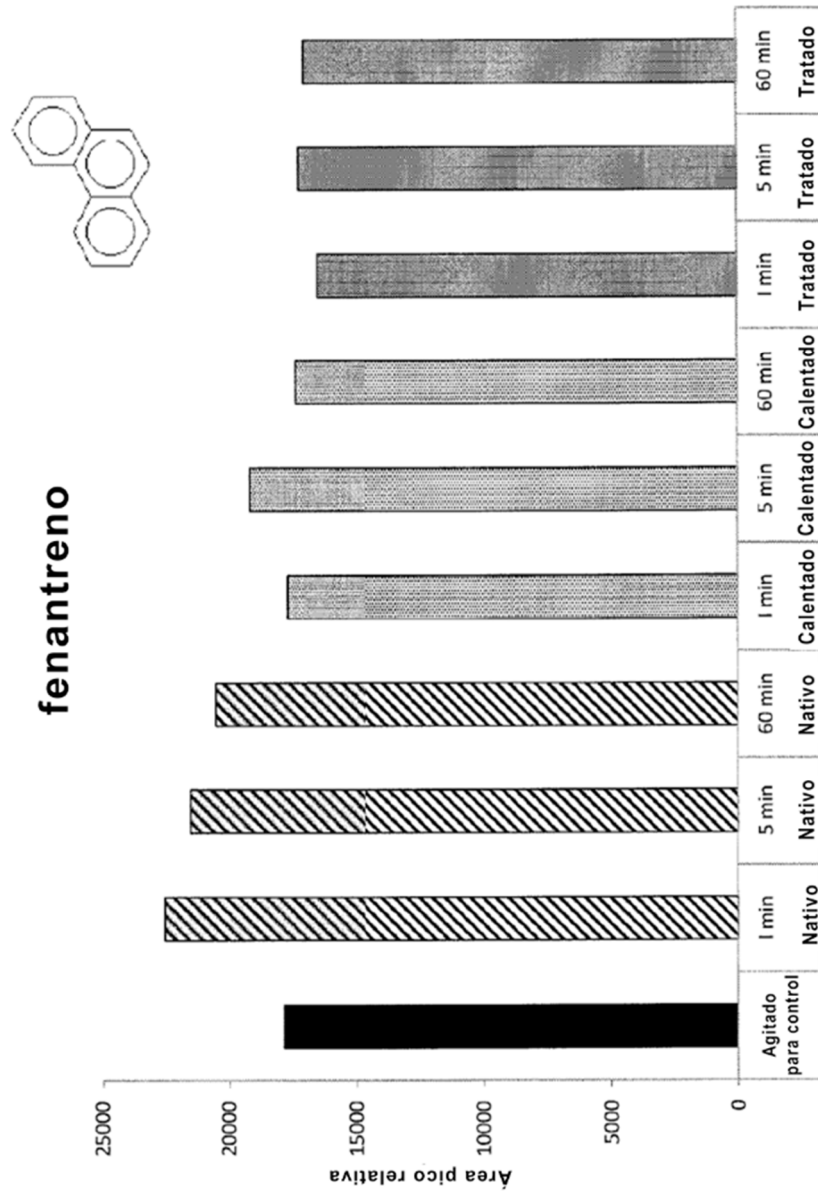


Fig. 5

benzo(a)pireno

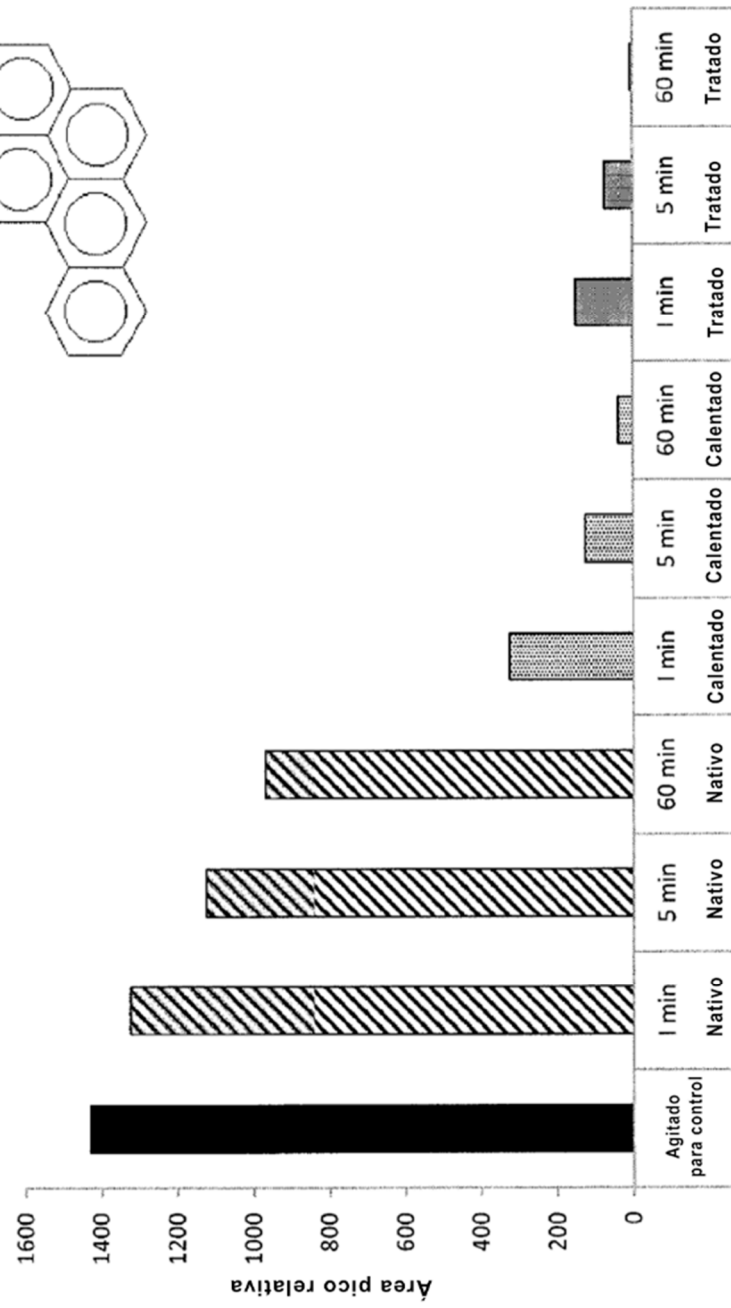


Fig. 6

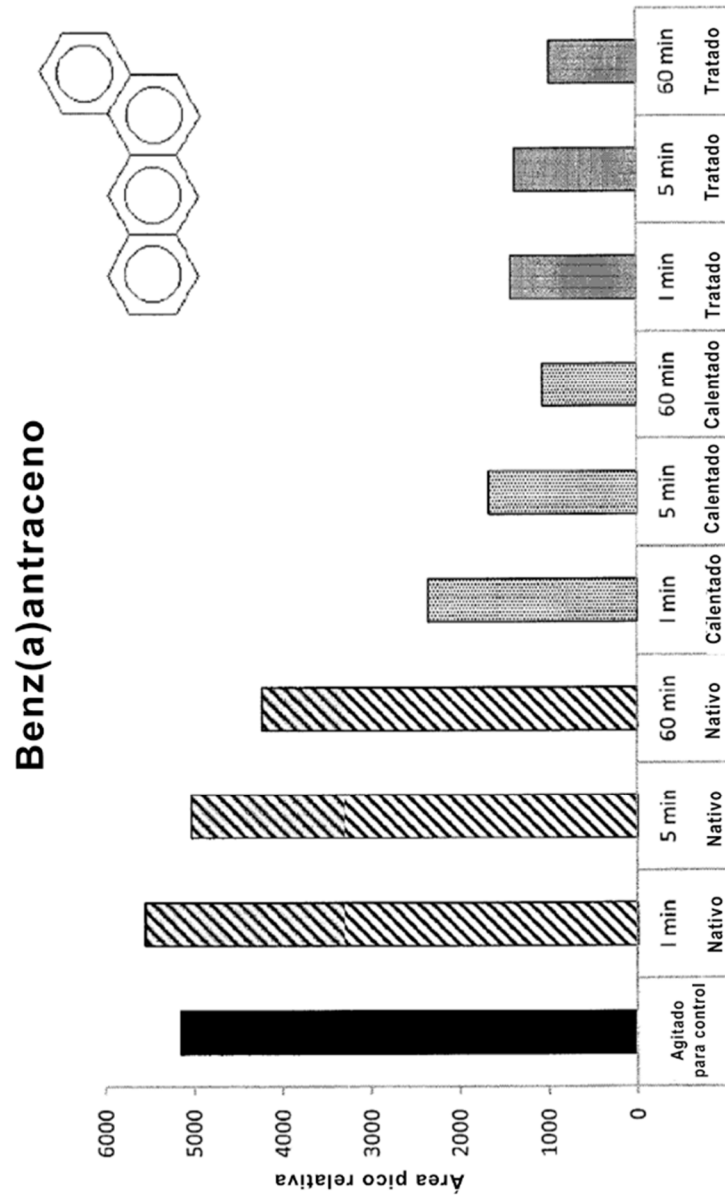


Fig. 7

Benz(a)antraceno

