

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 757 998**

51 Int. Cl.:

A23L 27/10 (2006.01)

A23L 2/00 (2006.01)

A23L 2/06 (2006.01)

A23L 2/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2016 PCT/JP2016/058181**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2016 WO16148149**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2016 E 16764979 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 3272231**

54 Título: **Composición líquida que contiene aceite esencial de cáscara de cítrico**

30 Prioridad:

16.03.2015 ES 201530335

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

04.05.2020

73 Titular/es:

**SUNTORY HOLDINGS LIMITED (100.0%)
1-40, Dojimahama 2-chome Kita-ku, Osaka-shi
Osaka 530-8203, JP**

72 Inventor/es:

**IBUSUKI, DAIGO;
FUJIWARA, MASARU y
YOKOO, YOSHIKI**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 757 998 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

Composición líquida que contiene aceite esencial de cáscara de cítrico

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a composiciones líquidas que contienen aceites esenciales de cítricos. Más particularmente, la presente invención se refiere a composiciones líquidas que comprenden aceites esenciales de la cáscara y cantidades específicas de citropteno y hesperidina y que se pueden incluir en las bebidas. La invención se refiere a las reivindicaciones adjuntas.

Técnica antecedente

Algunos cítricos tienen un alto grado de acidez y son inadecuadas para su consumo en bruto, pero se aprecia la fragancia característica de los componentes de aceite esencial contenidos en la cáscara. En particular, el zumo de cítricos que tienen un alto grado de acidez y un aroma intenso de su aceite esencial (cítricos ácido de sabor intenso), incluyendo limones y limas, se añade a los sazonadores y a las bebidas. El zumo de cítricos se suele producir en el método en línea. Dicho método es conocido por proporcionar un zumo que tiene un aroma agradable y fresco, característico de los cítricos, ya que se incluye el aceite esencial de la cáscara en el zumo en una cantidad de aproximadamente 0,01-0,03 %, y se separan del zumo cuando se exprime las cáscaras sobrantes, las membranas de segmento y las pepitas que imparten un aroma y un sabor no deseables al zumo. Sin embargo, los componentes de aroma de los cítricos no son estables y su calidad decae significativamente durante la pasteurización térmica, el almacenamiento o la distribución: el aroma fresco y agradable disminuye y se producen olores deteriorados como puedan ser un olor de tipo químico u oxidado. Para tratar este problema, se ha propuesto un método para retener de forma estable el aroma de los zumos de cítricos ácidos de sabor intenso que comprende exprimir los cítricos y añadir inmediatamente un ajustador del pH para controlar el pH del zumo a entre 3,5 y 7.0 (Documento de patente 1).

En el caso de producir bebidas a partir de frutas muy ácidas, como cítricos ácidos de un intenso sabor, no se puede incluir su zumo en grandes cantidades, ya que los productos resultantes quedan tan ácidos que no se pueden consumir cómodamente. Para tratar este problema, se ha propuesto reducir la acidez o amargor por adición de glucósido de hesperidina o la mezcla de un glucósido de hesperidina con hesperidina al zumo de cítrico (Documento de patente 2). Asimismo, se ha propuesto un método para aumentar el aroma y el sabor como el del zumo de fruta añadiendo citropteno a las bebidas (Documento de patente 3).

Lista de citas

Documentos de patente

Documento de patente 1: JP 2000-308475A

Documento de patente 2: JP HI 1-318379 A

Documento de patente 3: JP 2011-55797 A

Sumario de la invención

Problema técnico

Un objeto de la presente invención es proporcionar composiciones líquidas que tienen abundantes aromas que recuerdan a los cítricos naturales y que retienen establemente los aromas tras un almacenamiento a largo plazo.

Solución del problema

Los autores de la presente invención han realizado un exhaustivo estudio centrándose en las concentraciones de citropteno y hesperidina en un zumo de fruta y han observado que un efecto de citropteno de potenciar el aroma y sabor como el del zumo de frutas aumenta más aún al combinar hesperidina con citropteno. Sin embargo, en el caso de zumo con una alta acidez, resultó que tendió a producirse un olor deteriorado en ciertas concentraciones de citropteno y hesperidina y tendió a perderse el aroma característico de los cítricos tras el almacenamiento a largo plazo. Como resultado de una exhaustiva investigación para resolver el problema, los autores de la invención observaron que una composición líquida obtenida por triturado de la cáscara dentro de agua tenía una fragancia fresca y agradable, característica de los cítricos, incluso aunque no tuviera contenido en zumo. Los autores de la invención han observado además que, al controlar con mayor precisión el contenido en aceites esenciales, la acidez y las concentraciones de citropteno y hesperidina de los cítricos de ácido de sabor intenso y otros cítricos, se puede evitar un cambio del aroma en un alto nivel incluso en el caso de un almacenamiento a largo plazo, con lo cual han completado la presente invención.

Específicamente, la composición líquida:

comprende un aceite esencial de cáscara de uno o más cítricos, citropteno y hesperidina; donde el contenido del aceite esencial de la cáscara se encuentra en el intervalo de 0,2-3,5 % en volumen sobre la base de la cantidad total de la composición; la concentración del citropteno con respecto a la acidez está en el intervalo de 5-20 mg/kg/ácido; y la concentración de la hesperidina con respecto a acidez es 300 mg/kg/ácido o más; y donde la composición líquida comprende 1 % en peso o menos de etanol.

El citropteno y la hesperidina descritos pueden derivarse de uno o más cítricos. La composición líquida descrita puede comprender el aceite esencial y el citropteno y la hesperidina derivados de uno o más cítricos. En comparación con los tipos convencionales de zumos de fruta (incluyendo zumo triturado), la composición líquida tiene concentraciones más altas de citropteno y hesperidina. Debe señalarse en el presente documento que en la presente invención "mg/kg/ácido" como unidad de las concentraciones se obtiene dividiendo la concentración de cada componente en la composición (mg/kg) por la acidez de la composición. La acidez, tal como se utiliza en el presente documento se determina midiendo primero el contenido de ácidos orgánicos en un líquido por titulación de neutralización con hidróxido sódico, calculándolo por lo que respecta al ácido cítrico y expresando el valor convertido en porcentaje. Los autores de la presente invención han observado que al incorporar citropteno y hesperidina en la composición líquida en ciertos intervalos de concentración, se potenció significativamente el aroma y el sabor reminiscente de las frutas naturales y se retuvo establemente tras el almacenamiento a largo plazo.

La composición líquida preferentemente tiene una acidez de 2,0 o menos y tiene una acidez bastante menor que los tipos convencionales de zumos de fruta. Al limitar la acidez a un nivel más bajo, se puede suprimir la disminución o deterioro del aroma que tiene lugar durante el proceso de pasteurización térmica o un almacenamiento a largo plazo. Los tipos convencionales de zumo están limitados en la cantidad en que se incluye en las bebidas, ya que dicho zumo tiene una alta acidez y, si se incluye en una gran cantidad, los productos resultantes quedarán tan agrios que no se podrán consumir cómodamente. Por otro lado, se puede incorporar una composición líquida con una baja acidez en las bebidas en una gran cantidad sin aumentar excesivamente la acidez de las bebidas.

La composición líquida mencionada, tiene preferentemente una concentración de rutina con respecto a la acidez de 50 mg/kg/ácido o menos. Al limitar la concentración de rutina para que se encuentre dentro de determinado intervalo, se puede suprimir el amargor irritante y permanente y resulta más perceptible el aroma y el sabor de tipo fruta natural del citropteno.

35 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una sección transversal de un cítrico.

40 Descripción de realizaciones

<Aceites esenciales de cáscara>

La composición de la presente invención contiene aceites esenciales de la cáscara de cítricos en cantidades comprendidas entre 0,2 y 3,5 % en volumen sobre la base de la cantidad total de la composición. Los aceites esenciales constituyen una clase de compuestos de fragancia que se recogen principalmente de las cáscaras de cítricos. Los aceites esenciales se basan en compuestos terpeno, tales como mono-terpenos y sesqui-terpenos y difieren de los aceites y las grasas que son a base de glicéridos. Aunque los aceites esenciales de la cáscara que se utilicen en la presente invención se pueden obtener a través de cualquier método conocido, preferentemente, se utilizan componentes de aceite esencial que se obtienen por expresión.

El término "expresión" tal como se emplea en el presente documento, se refiere a un método en el que se aplica una fuerza física sobre la cáscara de una fruta para obtener un aceite esencial de las células oleosas presentes en la porción de color de la cáscara. En un ejemplo conocido del proceso de expresión, se magulla mecánicamente la cáscara para romper los sacos de aceite, de los que se extrae el aceite esencial (Florida Citrus Oils, Kesterson, et al., Technical Bulletin 749, diciembre 1971, pp 15-20). Tal como se describe más adelante, la cáscara que contiene aceite esencial puede emulsionarse por triturado en agua y este método también se incluye en el proceso de expresión. La cáscara de cítrico incluye una porción flavado de color oscuro y una porción albedo fibrosa blanca, conteniendo el flavado multitud de sacos de aceite que contienen una gran cantidad de aceite esencial (véase Fig. 1 citado de "Kajitsu no Jiten (Dictionary de Fruits)", publicado por Asakura Shoten, 2008, p. 198). En la presente invención, se recoge la cáscara, o el flavado en particular y se puede obtener una composición líquida que contiene el aceite esencial de la cáscara emulsionando la cáscara que contiene sacos de aceite cuando se tritura en agua. En el proceso, se recoge preferentemente la piel o flavado de tal modo que los sacos de aceite se mantienen intactos en la mayor medida de lo posible hasta que se rompen dentro del agua. Al mantener los sacos de aceite intactos hasta que se emulsionan en agua, se puede evitar que el aceite esencial en los sacos de aceite entre directamente en contacto con oxígeno para reducir la posibilidad de que los componentes de aroma en el aceite esencial puedan deteriorarse por oxidación. El aceite esencial así obtenido es ventajoso ya que es menos susceptible al calor y al

oxígeno y por tanto, los componentes de aroma experimentarán un menor deterioro. Cuando se emplea el método de prensado en frío u otra técnica convencional para obtener un aceite esencial, es necesario sacar el aceite esencial de los sacos de aceite antes de completar el proceso, ya que sus componentes de aroma pueden deteriorarse por acción directa del oxígeno.

5 Entre los ejemplos de cítricos que se utilicen para la obtención de aceites esenciales de la cáscara se incluyen aquellos que tienen zumo con una acidez de al menos 0,40 %. Los frutos que son ventajosos para la presente invención incluyen no solamente lo que se conoce como "cítricos ácidos de sabor intenso", como *Citrus limon*, *Citrus aurantifolia*, *Citrus sudachi*, *Citrus sphaerocarpa*, *Citrus depressa* y *Citrus Junos*, sino también naranjas (*Citrus sinensis*) (naranja de Valencia, naranja Navel, naranja sanguina, etc.); pomelos (*Citrus paradisi*) (marsh, ruby, etc.); otros cítricos (*Citrus natsudaidai*, *Citrus hassaku*, *Citrus tamurana*, *Citrus grandis x paradisi* (Oroblanco), *Citrus reticulata* cv. Dekopon, etc.); tangor (*Citrus iyo*, *Citrus tankan*, *Citrus unshiu x sinensis*, *Citrus sinensis* (Harumi), etc.); tangelos (*Citrus x tangelo* cv. Seminole, *Citrus sinensis* (Minneola), etc.); bután (*Citrus maxima*, *Citrus grandis* (*Banpeiyu*), etc.); y mandarinas Satsuma (mandarina naranja, *Citrus kinokuni*, *Citrus unshiu*, *Citrus reticulata* cv. Ponkan, *Citrus tachibana*, etc.). El género *Fortunella* incluye *Fortunella crassifolia*, *Fortunella japonica*, *Fortunella margarita*, etc.

20 La concentración del aceite esencial de la cáscara de la composición líquida oscila entre 0,2 y 3,5 % en volumen sobre la base de la cantidad total de la composición. Preferentemente, oscila entre 0,3 y 3,0 % en volumen, más preferentemente entre 0,4 y 2,5 % en volumen, incluso más preferentemente entre 0,4 y 2,0 % en volumen, y particularmente preferentemente entre 0,4 y 1,5 % en volumen. La concentración del aceite esencial de la cáscara en la composición se puede medir con un aparato de análisis de aceite esencial, o un sistema de destilación utilizando un dispositivo de cuantificación de aceite esencial, tal como se describe más adelante en los ejemplos.

25 <Citropteno>

La composición de la presente invención comprende citropteno además del aceite esencial de la cáscara. Citropteno (5,7-dimetoxicumarina, fórmula molecular $C_{11}H_{10}O_4$) es un componente que tiene un ligero amargor propio de la cáscara o el aceite de la cáscara de los cítricos.

30 La concentración de citropteno en la composición se encuentra en el intervalo de 5-20 mg/kg/ácido, preferentemente en el intervalo de 8-18 mg/kg/ácido. Debe señalarse en este punto que la unidad "mg/kg/ácido" se refiere a una concentración de citropteno con respecto a la acidez y se deriva de la concentración de citropteno en la composición (mg/kg) como resultado de su división por la acidez de la composición. La acidez, tal como se utiliza en el presente documento se determina midiendo primero el contenido de ácidos orgánicos en la composición por titulación de neutralización con hidróxido sódico, calculándola por lo que respecta al ácido cítrico y expresando el valor convertido en porcentaje. La concentración de citropteno en la composición líquida de la presente invención es generalmente más alta que la de los tipos de zumos de frutas convencionales (incluyendo el zumo triturado).

40 El citropteno contenido en la composición líquida de la presente invención se deriva preferentemente de cítricos, particularmente preferentemente de cítricos ácidos de sabor intenso, si bien no es el único ejemplo de citropteno que se puede utilizar en la presente invención. Al utilizar el citropteno derivado de cáscara y combinarlo con el aceite esencial de la cáscara, se obtendría una composición cuyo aroma es aún más cercano al de los cítricos naturales y que tiene una alta estabilidad en almacenamiento.

45 La concentración de citropteno que se utilice en la presente invención puede ajustarse añadiendo un citropteno disponible en el mercado a la composición. Alternativamente, tal como se podrá deducir del método que se describe más adelante, es posible obtener el mismo resultado emulsionando la cáscara que contiene aceite esencial o flavedo cuando se tritura dentro de agua de modo que se extrae el citropteno derivado de la cáscara en la composición líquida. La concentración de citropteno en la composición líquida puede medirse mediante el uso de CL-EM, tal como se describe más adelante en los Ejemplos.

<Hesperidina>

55 La composición de la presente invención comprende hesperidina además del aceite esencial de la cáscara y citropteno. Hesperidina (fórmula molecular $C_{28}H_{34}O_{15}$) es un tipo de glucósidos de flavanona y es un componente que se encuentra en la cáscara, la membrana de segmento o similares de los cítricos.

60 La concentración de hesperidina en la composición es preferentemente 300 mg/kg/ácido o más, más preferentemente en el intervalo de 300-800 mg/kg/ácido, incluso más preferentemente 350-700 mg/kg/ácido. Los autores de la presente invención han observado que al ajustar las concentraciones de citropteno y hesperidina en lo que respecta a la acidez, es posible impartir el aroma y el sabor como el de la fruta natural a la composición y mejorar la estabilidad en almacenamiento. Se sabe ya que el citropteno tiene un amargor y una astringencia moderada y que al añadirse a las bebidas que no contienen o contienen un bajo contenido de zumo de fruta, el citropteno imparte un aroma y un sabor como el del zumo de fruta a las bebidas (documento JP 2011-55795 A); sin embargo, nunca se ha sabido que pueda potenciarse esta acción combinando hesperidina contenida en un

determinado intervalo de concentración con el citropteno. Hesperidina no tiene ni sabor ni olor y, por tanto, resulta sorprendente que la acción de citropteno se pueda potenciar con hesperidina.

5 La hesperidina contenida en la composición líquida de la presente invención se deriva preferentemente de uno o más cítricos, particularmente preferentemente, de uno o más cítricos ácidos de sabor intenso, si bien no es el único ejemplo de hesperidina que se puede utilizar en la presente invención. Al utilizar la hesperidina derivada de cáscara y combinarla con el aceite esencial de la cáscara, se podría obtener una composición cuyo aroma es incluso más cercano al de los cítricos naturales.

10 La concentración de hesperidina utilizada en la presente invención se puede ajustar añadiendo una hesperidina disponible en el mercado en la composición. Alternativamente, tal como se entenderá a partir del método descrito más adelante, se puede obtener el mismo resultado emulsionando la peladura que contiene aceite esencial o flavedo cuando se tritura dentro del agua, de tal modo que se extrae la hesperidina derivada de la cáscara en la composición líquida. La concentración de hesperidina en la composición líquida puede medirse mediante el uso de
15 CL-EM, tal como se describirá más adelante en los Ejemplos.

<Rutina>

20 La concentración de rutina en la composición de la presente invención es preferentemente 50 mg/kg/ácido o menos, más preferentemente 5-50 mg/kg/ácido, incluso más preferentemente en el intervalo de 10-40 mg/kg/ácido. Al incorporar rutina en la composición líquida en un intervalo de concentración determinado, se puede aumentar la acción de hesperidina de potenciar el aroma y el sabor de citropteno sinérgicamente. Rutina (quercetin-3-glucósido, fórmula molecular $C_{27}H_{30}O_{16}$) es un tipo de glucósidos de flavona y se sabe que está contenido en trigo sarraceno (*Fagopyrum esculentum*), los espárragos, etc., y se sabe que está contenido en la cáscara y otros cítricos. Los
25 autores de la presente invención han observado que al ajustar la concentración de rutina en la composición que contiene aceite esencial de la cáscara, citropteno y hesperidina para que se encuentren en un intervalo determinado, se puede suprimir el amargor intenso, persistente e irritante específico de los cítricos ácidos con un sabor intenso. La rutina no tiene gusto ni olor y por tanto, resulta sorprendente que se pueda suprimir el amargor al limitar la cantidad de rutina.

30 La rutina contenida en la composición líquida de la presente invención se deriva preferentemente de uno o más cítricos aunque no es el único ejemplo de rutina que se puede utilizar en la presente invención. La concentración de rutina se puede ajustar añadiendo una cantidad determinada de una rutina disponible en el mercado en la composición que contiene aceite esencial de la cáscara, citropteno y hesperidina, o se puede ajustar por adición o
35 eliminación de la rutina de la composición líquida obtenida mediante el uso de cítricos. Tal como se podrá entender a partir del método descrito más adelante, la composición líquida puede obtenerse por emulsión de cáscara que contiene aceite esencial o flavedo, cuando se tritura dentro del agua, de modo que se extraen el aceite esencial derivado de cáscara, citropteno y hesperidina en la composición líquida. En este caso, normalmente, se extrae también una gran cantidad de rutina en la composición líquida, de manera que es necesario separar una cantidad apropiada de rutina para limitar la concentración de rutina para que se encuentre dentro de los intervalos
40 mencionados. A este respecto, los autores de la presente invención han encontrado un método conveniente para limitar la concentración de rutina en la composición para que se encuentre dentro de los intervalos que se han mencionado, concretamente, han observado que se puede reducir la concentración de rutina separando la capa superficial superior de la cáscara muy finalmente (en un espesor tal para que los sacos de aceite se mantengan intactos) antes de triturar la cáscara o flavedo dentro de agua. Si bien ya se sabe que la rutina está contenida en la cáscara de los cítricos, los autores de la presente invención han observado por primera vez que el contenido de rutina es alto, en particular, cerca de la superficie exterior de la cáscara. La concentración de rutina en la composición líquida puede medirse mediante el uso de CL-EM, tal como se describirá en los Ejemplos más
45 adelante.

50 <Acidez >

Si se ponen los aceites esenciales de cítricos en condiciones de alta acidez, disminuirá su aroma fresco y agradable enseguida para dar un olor deteriorado de tipo químico. La composición de la presente invención en la que se
55 reduce la acidez, puede utilizarse como composición de aroma que es más natural y fresca y con menos deterioro. La composición de la presente invención tiene una acidez (tal como se calcula para ácido cítrico) de 2,0 % o menos, preferentemente 0,1-1,5 %, más preferentemente 0,2-1,2 %, e incluso más preferentemente 0,2-1,0 %. A diferencia de los tipos de zumo convencionales (incluyendo zumo de fruta triturada), la composición de la presente invención no contiene componentes del zumo de fruta, de modo que aunque se utilicen frutas con alta acidez, la acidez de la
60 composición puede reducirse a niveles más bajos.

Asimismo, si la composición de la presente invención tiene un grado Brix más bajo, puede obtenerse una composición de aroma que experimentará un deterioro incluso menor. La composición de la presente invención tiene preferentemente un ° Brix de 25 % o menos, más preferentemente 20 % o menos, incluso más preferentemente
65 15 % o menos, y particularmente preferentemente 1-10 %.

<Composición líquida>

La composición de la presente invención está en un estado líquido a temperatura ambiente, a presión atmosférica. Preferentemente, comprende agua como disolvente principal. La composición comprende 1 % en peso o menos de etanol, más preferentemente no contiene etanol.

La composición líquida de la presente invención tiene preferentemente un pH de menos de 5, más preferentemente, menos de 4, incluso más preferentemente menos de 3,5. Las condiciones de pH bajo son ventajosas para suprimir el crecimiento de microorganismos de descomposición.

Tal como se describirá más adelante de forma más específica, un posible método para producir la composición líquida de la presente invención comprende el siguiente procedimiento: se emulsiona la cáscara o flavedo que tiene sacos de aceite que contienen un aceite esencial cuando se tritura en agua, tras lo cual se extrae el aceite esencial de los sacos de aceite en el agua y se extraen citropteno y hesperidina de la cáscara en el agua. Como resultado, se puede producir un líquido aromatizante caracterizado por producirse "sin uso de aditivos". La expresión "sin uso de aditivos" significa que no se ha añadido "externamente" ninguno de los aditivos de la "Lista de Productos en el Registro de Aditivos Existentes" especificados en la Ley de Saneamiento de Alimentos de Japón. La composición líquida que consiste solamente en los componentes derivados de la fruta y agua tiene un aroma y un sabor como el de la fruta natural y es preferente, ya que los efectos de la presente invención se desarrollan de forma más marcada.

La composición líquida de la presente invención puede incorporarse en los alimentos y las bebidas con el fin de aromatizarlas. En el caso de las bebidas, por ejemplo, se puede incorporar la composición a concentraciones que varían de 0,1 a 15 % en peso, preferentemente de 0,5 a 10 % en peso, dependiendo del aroma y el sabor que se vaya a impartir. Al ser una composición acuosa que es baja tanto en acidez solamente como tanto en acidez como grados Brix y que es relativamente alta en cuanto al contenido de aceite esencial de la cáscara, la composición líquida de la presente invención tiene la ventaja de que se puede incorporar en las bebidas en cantidades suficientemente grandes para asegurar que quedan contenidos ampliamente en las bebidas los componentes de aroma del aceite esencial de la cáscara. Particularmente, en el caso de producir bebidas con el sabor de los cítricos con alta acidez, se puede reproducir el aroma de la fruta en las bebidas. La composición líquida de la presente invención se puede utilizar para impartir el aroma de la fruta al té negro u otras bebidas de té. Las bebidas en las que se puede utilizar la composición líquida de la presente invención no están limitadas en particular y pueden incluir diversos tipos de bebidas, tales como bebidas alcohólicas, bebidas sin alcohol, bebidas carbonatadas, bebidas que contienen zumo y bebidas a base de té. Cabe mencionar que si la composición líquida no contiene alcohol (etanol), se puede utilizar ventajosamente para aromatizar bebidas sin alcohol. En particular, se puede utilizar ventajosamente para aromatizar bebidas (bebidas sin alcohol) de bajo contenido en zumo, que está en el intervalo de aproximadamente 1-30 % en peso, preferentemente 1-20 % en peso y más preferentemente 1-10 % en peso, y esto permite la fabricación de bebidas que reproducen la fragancia de las frutas naturales. Al utilizar la composición líquida de la presente invención, es posible fabricar bebidas que no contienen aditivos sintéticos como aromas sintéticos y tensioactivos.

<Método de producción>

La composición líquida de la presente invención puede producirse ajustando el aceite esencial de la cáscara, las cantidades de citropteno y hesperidina, así como la acidez. Si se desea, se puede producir la composición utilizando solamente frutas o frutas y agua de acuerdo con el método que se describe más adelante, que se ofrece en el presente documento con fines ilustrativos únicamente y no es el único ejemplo que se puede emplear. La composición líquida que consiste únicamente en componentes derivados de la fruta y agua presenta un aroma más parecido a la fruta natural y, por tanto, es preferente.

En primer lugar, se recoge la cáscara de un cítrico a través de una técnica comúnmente empleada. La cáscara recogida consiste en una porción flavedo de color oscuro que tiene sacos de aceite y una porción albedo fibrosa y blanca. Al no contener sacos de aceite, la porción albedo de la cáscara tiene menos componentes de aroma que la porción flavedo; además, dependiendo de la fruta de la que se derive, la porción albedo puede presentar un gusto amargo, de modo que la porción flavedo puede recogerse después de que se haya retirado de la cáscara la mayor parte de la porción albedo. En este proceso puede quedar incluida una pequeña cantidad de la porción albedo en la porción flavedo. En el proceso de recogida de la cáscara o flavedo, preferentemente se toman precauciones para asegurar que la destrucción de los sacos de aceite en el flavedo es mínima. Al no destruir los sacos de aceite, es posible proteger el aceite esencial contenido en los sacos de aceite del deterioro oxidante.

La cáscara recogida o flavedo se mezcla después con agua. La relación de mezclado entre agua y cáscara (en peso) se encuentra preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 2,5:1, más preferentemente de aproximadamente 0,6:1 a aproximadamente 1,8:1, incluso más preferentemente de aproximadamente 0,7:1 a aproximadamente 1,5:1 y, particularmente preferentemente de aproximadamente 0,7:1 a aproximadamente 1:1. Después del mezclado de la cáscara con agua, se puede utilizar un aparato, como pueda ser una mezcladora o una homogeneizadora, que sea capaz de dispersar la cáscara en agua al mismo tiempo que se pela en piezas para formar una emulsión en agua del aceite esencial contenido en los sacos de aceite de la cáscara

y extraer el citropteno y la hesperidina de la cáscara en el agua. Si se mezcla la cáscara, o flavedo recogida, con cuidado para mantener intactos los sacos de aceite en la mayor medida de lo posible, con agua y para que el aceite esencial se emulsione al mismo tiempo que se rompen los sacos de aceite dentro del agua, es posible evitar el contacto directo del aceite esencial con la atmósfera para reducir el deterioro. A partir de la mezcla resultante de agua y la cáscara alterada, se centrifuga el contenido sólido o se separa de otra forma para dar una composición líquida. La composición líquida así obtenida consiste únicamente en agua y los componentes de la fruta y, en ausencia de cualquier aroma desagradable debido a componentes que no sean la fruta, presenta un aroma y un sabor que se parece al de la fruta natural. Como una ventaja más, durante la producción de la composición líquida, dado que los aceites esenciales de la cáscara no entran en contacto directamente con la atmósfera (oxígeno), los componentes de aroma experimentarán un menor deterioro oxidativo y la composición producida presentará un aroma y un sabor frescos.

Tras la recogida de la cáscara o flavedo, antes del mezclado con agua, se puede separar la capa superficial superior de la cáscara o flavedo pelando la cáscara de manera suficientemente fina para no romper los sacos de aceite en el flavedo. El flavedo tiene un tejido de sacos de aceite que recoge el aceite esencial y existe una cantidad incontable de puntos rebajados sobre la superficie de la fruta del flavedo. La capa superficial superior de flavedo se refiere a una capa superficial extrema que tiene un espesor tal que la superficie de la fruta con los puntos rebajados se alisaría si se retirara esta capa, lo cual significa que el espesor está normalmente dentro de 1 mm desde la superficie exterior de la cáscara, preferentemente dentro de 0,7 mm, si bien variará según el tipo de fruta. Los autores de la invención han observado que al eliminar la capa superficial superior de la cáscara y triturar después la cáscara dentro de agua, se puede reducir significativamente el contenido en rutina en comparación con el caso en el que no se separa la capa superficial superior. Una composición líquida en la que se limita la concentración de rutina para que se encuentre dentro de cierto intervalo no solamente tiene un aroma y un sabor que recuerdan a los de la fruta natural potenciados por citropteno y hesperidina, sino que también tiene un menor amargor persistente e irritante, por tanto es preferente.

Ejemplos

En las siguientes páginas, se ofrecen algunos ejemplos de la presente invención, pero debe entenderse que la presente invención no queda limitada en absoluto con estos ejemplos.

(1) Medición de grados Brix

Se realizó la medición de los grados Brix (%) ($^{\circ}$ Brix: %) con un refractómetro digital (fabricado por ATAGO CO., LTD.; Modelo No. RX-5000 α) a 20 °C.

(2) Medición de la acidez

Se diluyeron 10 g de una composición líquida a un volumen prescrito, preparando así una solución de ensayo. Se tituló una cantidad determinada de la solución de ensayo con 0,1 mol/l de solución patrón de hidróxido sódico, utilizando fenolftaleína como indicador de pH y se calculó la acidez titulable según la siguiente fórmula:

$$\text{Acidez (\%)} = K \times (T - B) \times F \times (100/A) \times (1/W) \times 100$$

K: calculado para ácido cítrico = 0,0064

T: la cantidad de 0,1 mol/l de solución de hidróxido sódico utilizada para titulación (ml)

B: la cantidad de 0,1 mol/l de solución de hidróxido sódico utilizada para titulación en la misma cantidad de agua (ml)

F: el factor de 0,1 mol/l de solución de hidróxido sódico

A: el volumen de la muestra tomada para titulación (ml)

W: el peso de la muestra tomada para la preparación (g).

(3) Medición del contenido en aceite esencial:

Para medir el contenido en aceite esencial en la composición, se utilizó un aparato para cuantificar el aceite esencial. Se cargó un matraz de fondo redondo equipado con un condensador capaz de atrapar el aceite esencial con 100 ml de la composición líquida, 2 l de agua destilada y piedras de ebullición; se llevó a cabo la destilación atmosférica con calentamiento a aproximadamente 100 °C durante una hora y se midió la cantidad de aceite esencial (ml) recogida en el tubo trampilla para calcular el contenido de aceite esencial.

(4) Medición de citropteno

(Preparación de muestras para análisis)

Se prepararon las muestras para análisis según los siguientes métodos. En primer lugar, se pesaron 10 g de la composición líquida en un tubo de vidrio centrífugo (A). Debe advertirse que cuando la composición líquida tuvo un

10 % de grados Brix o más, se pesaron 5 g; en el caso de un 20 % o más, se pesaron 2,5 g; y en el caso de 30 % o más, se pesó 1 g; en cada uno de estos casos, se diluyó la composición líquida pesada a 10 ml con agua destilada para cromatografía de líquidos. A continuación, se añadieron 20 ml de etanol para cromatografía de líquidos y se agitó vigorosamente la mezcla con una mezcladora de vórtice durante un minuto o más. Cuando la alta viscosidad impidió un mezclado eficaz, se realizó opcionalmente una vigorosa agitación manual. Se sometió la mezcla a fondo a una centrifuga (1620 G x 30 min a 20 °C) y se transfirió el sobrenadante a otro tubo de vidrio de centrifuga (B). Se añadieron al precipitado 20 ml de etanol para cromatografía de líquidos y después de la ruptura de los sólidos suficientemente sueltos con un dispositivo adecuado, como por ejemplo una cuchara de dispensadora, se agitó vigorosamente la mezcla con una mezcladora con vórtice durante un minuto o más. Tras la centrifugación con una centrifuga (1620 G x 30 min a 20 °C), se cargó el sobrenadante en el tubo de centrifuga (B). Se siguieron centrifugando los sobrenadantes recogidos en el tubo de centrifuga (B) (1620 G x 30 min a 20 °C) y se transfirió el sobrenadante resultante en un matraz de medición de 50 ml y se diluyó con etanol a la línea marcada. Se siguió diluyendo el sobrenadante mezclado a fondo 10 veces con etanol para cromatografía de líquidos y se pasó a través de un filtro PTFE lavado con etanol previamente (producto de Toyo Roshi Kaisha, LTD; ADVANTEC DISMIC-25HP 25HP020AN, con un tamaño de poro de 0,20 µm y un diámetro de 25 mm) para preparar muestras para análisis.

(Condiciones para la separación de CL)

Aparato de HPLC: Agilent 1290 Serie (producto de Agilent technologies Inc.; equipado con una bomba de alimentación, G4220A; auto-muestreador, G4226A (con termostato G1330B); horno de columna, G1316C; y DAD detector, G4212A)
 Columna: Phenomenex KINETEX C18 100 Å (tamaño de partícula, 1,3 µm; diámetro interior, 2,1 mm x 50 mm x dos columnas acopladas en serie (producto de Phenomenex Company)
 Fase móvil A: 0,1 % solución acuosa de ácido fórmico
 Fase móvil B: acetonitrilo
 Caudal: 0,4 ml/min
 Condiciones de gradiente de densidad: 0,0-1,0 min (5 % B)→29,5-31,5 min (100 % B), con equilibrio de 4,5 min según la fase móvil inicial
 Temperatura de columna: 40°C
 Inyección de muestra: inyectada a un volumen de 1,0 µl
 Carga de muestra en espectrómetro de masas: 2,0-31,99 min

(Condiciones para la espectroscopia de masas)

Espectrómetro de masas: Q Exactive (producto de Thermo Fisher Scientific Company)
 Método de ionización: HESI, modo positivo

Condiciones de cámara de ionización:

Caudal de gas de envoltura, 50;
 Caudal de gas aux, 10;
 Caudal de gas de barrido, 0;
 Voltaje pulverización, 2,50 kV;
 Temp. capilar, 350°C;
 Temperatura calentador gas aux, 300°C

Condiciones de detección:

Resolución, 70000;
 Objetivo AGC, 1e6;
 Máximo IT, 100 ms;
 Alcance exploración, 100 a 1000 m/z

Condiciones de análisis:

El tiempo de detección máximo de citropteno fue 10,37 min en un cromatograma de ion extraído para 207.0647-207.0667 m/z. Para cada muestra, se debió confirmar un tiempo de elusión utilizando una muestra patrón.

(Método de cuantificación)

Se adquirieron muestras patrón de Alfa Aesar Company. Se utilizaron al menos tres soluciones de muestra patrón de diferentes concentraciones y se llevó a cabo la cuantificación a través del método de calibración absoluta sobre la base de las áreas pico obtenidas. En el caso de las mediciones que tuvieron como resultado los valores dados que se salieron de los intervalos de las curvas de calibración, se ajustó apropiadamente el factor de dilución con etanol en la fase final de la preparación de muestra de análisis para llevar a cabo otra medición.

(5) Medición de hesperidina

Se midieron las muestras para el análisis que se prepararon según los mismos métodos que los utilizados para citropteno en las siguientes condiciones.

5

(Condiciones para la separación de CL)

Aparato de HPLC: Nexera Serie XR (producto de Shimadzu Corporation; equipado con un controlador de sistema, CBM-20A; bomba de alimentación, LC-20ADXR; desgasificador on line, DGU-20A3; auto-muestreador SIL-20ACXR; horno de columna, CTO-20A; y Detector UV/VIS, SPD-20A) Columna: CAPCELL CORE AQ (tamaño de partícula, 2,7 µm; diámetro interior, 2,1 mm x 150 mm; producto de Shiseido Company, Limited)

10

Fase móvil A: 0,1 % solución acuosa de ácido fórmico

Fase móvil B: acetonitrilo

15

Caudal: 0,6 ml/min

Condiciones de gradiente de densidad: 0,0-0,5 min (15 % B)→6,0 min (25 % B), con 10,0 min (75 % B) → 10,1-11,0 min (100 % B), con equilibrio de 3,0 min según la fase móvil inicial

Temperatura de columna: 40°C

Muestra de inyección: inyectado en un volumen de 2,0 µl

Carga de muestra en espectrómetro de masas: 1,8-11,0 min

20

(Condiciones para espectroscopia de masas)

Espectrómetro de masas: 4000 Q TRAP (producto de AB Sciex)

Método de ionización: ESI (Turbo Spray), modo negativo

25

Condiciones de la cámara de ionización: CUR, 10; IS, -4500; TEM, 650; GS1, 80; GS2, 60; ihe, ON; CAD, Medio

Método de detección: modo MRM

Condiciones de detección: (Q1→Q3, DP, CE, CXP, EP): Hesperidina (609,2→301,1, 1, -76, -50, -11, -10)

Tiempo de detección máximo: Sujetos a confirmación con muestras patrón, se pueden proporcionar los siguientes datos como guía.

30

Hesperidina (4,67 min)

(Método de cuantificación)

35

Se adquirieron muestras patrón de Wako Pure Chemical Industries, Ltd. Se utilizaron al menos tres soluciones de muestra patrón de diferentes concentraciones y se llevó a cabo la cuantificación según el método de calibración absoluta sobre la base de las áreas pico obtenidas. En el caso de las mediciones que tuvieron como resultado dar valores que se salieron de los intervalos de las curvas de calibración, se ajustó apropiadamente el factor de dilución con etanol en la etapa final de la preparación de la muestra de análisis para llevar a cabo otra medición.

40

(6) Medición de rutina

Se midieron las muestras para análisis preparadas según los mismos métodos que los utilizados para hesperidina en las siguientes condiciones:

45

(Condiciones para la separación CL): Son aplicables las mismas que para hesperidina.

(Condiciones para espectroscopia de masas)

Espectrómetro de masas: 4000 Q TRAP (producto de AB Sciex)

Método de ionización: ESI (Turbo Spray), modo positivo

50

Condiciones para la cámara de ionización: CUR, 10; IS, 5500; TEM, 650; GS1, 80; GS2, 60; ihe, ON; CAD, Medio

Método de detección: modo MRM

55

Condiciones de detección: (Q1→Q3, DP, CE, CXP, EP): Rutina (611,2→303,1, 76, 25, 12, 10)

Tiempo de detección máximo: Sujetos a confirmación con muestras patrón, se pueden proporcionar los siguientes datos como guía.

60

Rutina (3,01 min)

(Método de cuantificación)

65

Se adquirieron muestras patrón de Wako Pure Chemical Industries, Ltd. Se utilizaron al menos tres soluciones de muestra patrón de diferentes concentraciones y se llevó a cabo la cuantificación según el método de calibración absoluta sobre la base de las áreas pico obtenidas. En el caso de que las mediciones tuvieran como resultado dar valores que se salieran de los intervalos de las curvas de calibración, se ajustó apropiadamente el factor de dilución

con etanol en la fase final de la preparación de muestra de análisis para realizar otra medición.

<Ejemplo 1>

5 (1) Producción de composición de aroma de limón.

Se recogió la cáscara de limones (FINO) y se separó la mayor parte del albedo de la cáscara. Durante la recogida de la cáscara y la separación del albedo, se tuvo cuidado de reducir al mínimo posible el daño de los sacos de aceite en la cáscara. Se mezcló el resto del flavedo del limón restante con agua a una relación de peso de 1:1 y se molió la mezcla con una mezcladora de zumo comercial teniendo cuidado de asegurar que la mezcla no tuviera una consistencia de tipo pasta; después de agitar a temperatura ambiente durante 30 minutos, se pasó la mezcla a través de un filtro de malla 40 para llevar a efecto la separación sólido-líquido. A continuación, se homogeneizó la fase líquida a 0,2 MPa y se separaron los sólidos insolubles de la suspensión resultante por centrifugación (6000 G x 5 min) y a continuación, se pasteurizó por calentamiento a 90 °C durante un minuto para preparar así una composición líquida (Producto de la invención 1). Se comparó el producto de la invención 1 con tres tipos de zumos de limón triturado comerciales (Ejemplos comparativos 1-3) y los resultados se muestran en la Tabla 2 a continuación. Se midieron varios componentes según los métodos descritos anteriormente.

20 (2) Evaluación sensorial

Se añadió a las soluciones ajustadas con sacarosa y anhídrido de ácido cítrico a 10 ° Brix y acidez 0,15 %, el producto de la invención 1 preparado en (1) anterior a una concentración de 10 g/l y a continuación, se cargó en una botella y se pasteurizó por calentamiento a 85 °C durante 5 minutos para producir una bebida embotellada con gusto a limón. Asimismo, se produjeron las siguientes bebidas: una bebida que contenía el Ejemplo comparativo 1 a una concentración de 2,4 g/l, una bebida que contenía el Ejemplo comparativo 2 a una concentración de 2,5 g/l y una bebida que contenía el Ejemplo comparativo 3 a una concentración de 10 g/l. Se evaluaron las bebidas obtenidas en cuanto a su sabor. Los sabores evaluados fueron la intensidad del aroma fresco natural y la intensidad del olor deteriorado y el sistema de gradación fue una escala de 5 puntos utilizando los criterios que se muestran en la Tabla 1 a continuación. En la Tabla 2 se muestran los resultados. El producto de la invención 1, aunque se sometiera a tratamiento de pasteurización térmica tuvo un aroma fresco y agradable parecido al que tenía antes del calentamiento. El aroma recordaba al de la fruta natural incluso aunque la muestra no contuviera zumo de fruta. Por otro lado, en el zumo triturado comercial (Ejemplos comparativos 1-3), se redujo y se deterioró el aroma característico de los cítricos. Asimismo, al utilizar el Producto de la Invención 1, almacenado en un refrigerador durante un mes, se produjo una bebida con sabor a limón producida según el mismo método y se evaluó en cuanto al sabor. La bebida retuvo establemente las características del aroma de los cítricos tras el almacenamiento apenas emitió un olor deteriorado perceptible.

[Tabla 1]

Puntuación	Grado
4	Percibido intensamente
3	Percibido considerablemente
2	Percibido moderadamente
1	Percibido ligeramente
0	No percibido

40

[Tabla 2]

	Producto de la invención 1	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Grados Brix (%)	5,7	23,9	22,8	5,7
Acidez (%)	0,67	11,5	8,6	2,4
Contenido en aceite esencial (%)	1,10	1,1	1,2	0,8
Concentración de citropteno por acidez (mg/kg/ácido)	11,2	1,1	2,0	6,1
Concentración de hesperidina por acidez (mg/kg/ácido)	430,3	59,0	63,3	278,9
Concentración de rutina por acidez (mg/kg/ácido)	92,7	3,4	4,9	9,8
Evaluación de sabor (intensidad del aroma fresco)	4	2	2	1
Evaluación del sabor (intensidad del olor deteriorado)	0	2	1	
Evaluación sabor tras almacenamiento (intensidad del aroma fresco)	4			
Evaluación del sabor después del almacenamiento (intensidad del olor deteriorado)	1			

<Ejemplo 2>

Se obtuvo una composición líquida (Producto de la invención 2) mediante el uso del flavedo del mismo limón y el mismo método que el utilizado para producir el Producto de la invención 1 que el Ejemplo 1, con la excepción de que antes del mezclado del flavedo con agua, se separó la capa superficial superior por pelado del flavedo suficientemente fina como para no romper los sacos de aceite. Según los mismos métodos que los descritos en el Ejemplo 1, se sometió la composición líquida obtenida a la medición de los componentes y se evaluó el sabor de la bebida con gusto a limón producida. En la Tabla 3 se muestran los resultados. El resultado fue que al separar la capa superficial superior de la cáscara y triturar después la cáscara con agua (Producto de la Invención 2), se pudo reducir significativamente el contenido en rutina en comparación con el caso en el que no se separó la capa superficial superior (Producto de la invención 1). La composición líquida en la que se había limitado la concentración de rutina para que se encontrara dentro de un intervalo determinado, no solamente tuvo un aroma y un sabor que recordaba a la fruta natural potenciados por citropteno y hesperidina, sino que también se redujo el amargor irritante que permanece como regusto y, por tanto, fue preferente. Dichos aroma y sabor preferentes se retuvieron después del almacenamiento.

[Tabla 3]

	Producto de la invención 1	Producto de la invención 2
Grados Brix (%)	5,7	4,2
Acidez (%)	0,67	0,38
Contenido en aceite esencial (%)	1,10	0,45
Concentración de citropteno por acidez (mg/kg/ácido)	11,2	8,7
Concentración de hesperidina por acidez (mg/kg/ácido)	430,3	602,0
Concentración de rutina por acidez (mg/kg/ácido)	92,7	47,1

<Ejemplo 3>

Se produjeron composiciones de aroma de limón mediante el uso de una variedad de limones siguiendo el mismo método que el utilizado para producir el Producto de la invención 2, en el Ejemplo 2. Siguiendo los mismos métodos que se ha descrito en el Ejemplo 1, se sometieron las composiciones líquidas obtenidas a la medición de los componentes y se evaluaron las bebidas con gusto a limón producidas en cuanto a su sabor. En la Tabla 4 se muestran los resultados. Los productos de la invención 3-12 en los que se ajustaron la acidez y las concentraciones de citropteno, hesperidina y rutina para que se encontraran dentro de determinados intervalos, tuvieron un aroma fresco y agradable característico de los cítricos ácidos de sabor intenso.

[Tabla 4]

	Producto de la invención 3	Producto de la invención 4	Producto de la invención 5	Producto de la invención 6	Producto de la invención 7
Grados Brix (%)	4,8	4,6	4,1	4,5	4,5
Acidez (%)	0,63	0,63	0,57	0,67	0,57
Contenido en aceite esencial (%)	0,70	0,65	0,45	0,55	0,80
Concentración citropteno por acidez (mg/kg/ácido)	15,0	13,2	11,1	5,5	7,9
Concentración hesperidina por acidez (mg/kg/ácido)	482,8	451,9	447,8	350,4	494,4
Concentración de rutina por acidez (mg/kg/ácido)	20,7	19,8	18,6	11,4	18,4

	Producto de la invención 8	Producto de la invención 9	Producto de la invención 10	Producto de la invención 11	Producto de la invención 12
Grados Brix (%)	4,1	3,9	4,1	3,9	4,2
Acidez (%)	0,52	0,36	0,60	0,58	0,60
Contenido en aceite esencial (%)	0,45	0,45	0,40	0,38	0,50
Concentración citropteno por acidez (mg/kg/ácido)	7,4	7,9	8,7	9,2	7,1
Concentración hesperidina por acidez (mg/kg/ácido)	588,2	486,4	602,0	577,6	545,6
Concentración de rutina por acidez (mg/kg/ácido)	17,3	39,0	47,1	17,2	13,9

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición líquida que comprende un aceite esencial de la cáscara de un cítrico, citropteno y hesperidina, donde un contenido en aceite esencial de la cáscara está en el intervalo de 0,2-3,5 % en volumen de la cantidad total de la composición;
donde una concentración del citropteno con respecto a acidez está en el intervalo de 5-20 mg/kg/ácido;
donde una concentración de la hesperidina con respecto a acidez es 300 mg/kg/ácido o más; y
donde la composición líquida comprende 1 % en peso o menos de etanol.
- 10 2. La composición líquida de acuerdo con la reivindicación 1, donde el citropteno y la hesperidina se derivan de la cáscara de uno o más cítricos.
- 15 3. La composición líquida de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende además rutina, donde la concentración de rutina con respecto a acidez es 50 mg/kg/ácido o menos.
4. La composición líquida de acuerdo con la reivindicación 3, donde la rutina se deriva de cáscara de uno o más cítricos.
- 20 5. La composición líquida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que tiene una acidez de 2,0 % o menos.
6. Una bebida que contiene la composición líquida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 a una concentración en el intervalo de 0,1-15 % en peso sobre la base del peso total de la bebida.

Fig. 1

