

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(19) ES	(11) NÚMERO 450140	(10) A1
	(21) FECHA DE PRESENTACION	
	(22)	

(Case O.Z. 946/31)

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NÚMERO 9744/75	(32) FECHA 25 Julio 1975	(33) PAIS Suiza
---	---------------------------------	------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL A23L	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN PRODUCTO AROMATIZANTE SINTETICO PARA MATERIAS ALIMENTICIAS"
--

(71) SOLICITANTE (S) MAGGI A.G.
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE KEMPTAL (Suiza)
--

(72) INVENTOR (ES) Sven HEYLAND - Georges PHILIPPOSIAN

(73) TITULAR (ES) MAGGI A.G.

(74) REPRESENTANTE D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

**POOR
QUALITY**

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un producto aromatizante, más concretamente un producto aromatizante con sabor parecido al de la carne cocida.

5.

Se ha tratado de preparar diversos agentes aromatizantes sintéticos cuyo sabor recuerda al de la carne cocida, llevando a cabo la reacción denominada de Maillard en presencia de una sustancia que contiene azufre en estado de sulfuro. La reacción de Maillard es la del ennegrecimiento no enzimático que resulta del calentamiento de sustancias como los ácidos aminados, péptidos o proteínas con sacáridos, reacción que se distingue por el desarrollo de sustancias con carácter aromático.

10.

15.

La mayoría de los esfuerzos en este tema se han orientado hacia una elección mejor de los aminoácidos, péptidos o proteínas, así por ejemplo, se emplean fácilmente los hidrolizados de proteínas o los autolisados de levaduras, o bien se tiende a una más perfecta selección de los sacáridos y así se prefiere utilizar las pentosas, como la ribosa o la arabinosa.

20.

La presente invención pretende sobre todo la fabricación de productos aromatizantes del género llamado corrientemente "aromas de carne", de alta calidad y bajo precio, pues parte de materias vegetales disponibles fácilmente y hasta de desperdicios vegetales. Ha conseguido un procedimiento de fabricación del producto aromatizante que tiene un sabor análogo al de la carne cocida, caracterizado por el hecho de que somete a hidrólisis mediante un

25.

- ácido fuerte diluido o a hidrólisis enzimática equivalente, un polisacárido portador de grupos ácidos o fracciones vegetales ricas en polisacáridos portadores de grupos ácidos, haciéndose reaccionar después a una temperatura elevada y pH comprendido entre 5 y 7, el hidrolizado obtenido, al menos una sustancia que contiene azufre en estado de sulfuro y por lo menos una sustancia que contiene nitrógeno al estado de amina.
- 5.
- Es conveniente eliminar del hidrolizado los productos sólidos que contienen, antes de hacerlo reaccionar con las sustancias definidas anteriormente, o bien después a fin de obtener un producto aromatizante homogéneo.
- 10.
- Los polisacáridos portadores de grupos ácidos existen en estado natural: se encuentran abundantemente en todo el reino vegetal, en general como material de relleno o de mantenimiento. Son polisacáridos portadores de grupos ácidos las pectinas, alginas, alginatos, gomas por ejemplo la goma arábiga, la goma tragacanto, goma amoniaco y la goma guta. Se pueden citar como materias vegetales capaces de suministrar fracciones ricas en este tipo de polisacáridos, los frutos y tubérculos, generalmente ricos en pectinas, las algas, ricas en alginas y alginatos, plantas en donde se extraen diversas suertes de gomas, etc.
- 15.
- En vez de emplear directamente frutos y tubérculos enteros, se prefiere utilizar residuos y orujos, como orujos de manzana y otros frutos del mismo género, orujos de agrios, residuos de la fabricación de azúcar (desperdicios rajas y pulpas de remolacha) como tales o después de purificadas (entonces se llaman pectina de manzana o pectina
- 20.
- 25.

de remolacha).

Otros polisacáridos portadores de grupos ácidos son, por ejemplo, las celulosas y almidones oxidados, particularmente los obtenidos a partir de almidones y celulosas corrientes mediante oxidación con cloro o ácido nítrico.

- 5.
- Se designa por "hidrólisis enzimática equivalente" una hidrólisis enzimática que tiene el mismo efecto que la hidrólisis con un ácido fuerte diluido, por ejemplo, ácido sulfúrico o clorhídrico, es decir, rompe la mayor parte de los enlaces glicosídicos y transforma el polisacárido portador de grupos ácidos en una mezcla de monosacáridos portadores de grupos ácidos o ácidos urónicos. Se puede realizar esta hidrólisis enzimática con la ayuda de una enzima adecuada, por ejemplo, una pectinasa para la pectina. En otros términos, el hidrolizado obtenido contiene ácidos urónicos al lado de los cuales se encuentran en general otros sacáridos como pentosas y hexosas, encontrándose estas últimas en estado de monómero o polímero en la fracción vegetal inicial junto con el polisacárido portador de grupos ácidos, o bien entrando a formar parte de la cadena constitutiva del mencionado polisacárido. Así, por ejemplo, un hidrolizado de goma arábiga contiene, junto al ácido glucorónico, notables cantidades de arabinosa, ramosa y galactosa; de la misma manera, un hidrolizado de goma tragacanto contiene, al lado del ácido galacturónico, fructosa, arabinosa, xilosa y galactosa. La presencia de estas hexosas y pentosas, verbigracia la arabinosa, tiene solamente carácter secun-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- dario. Así proporciona un excelente producto aromatizante, un hidrolizado de pectina de manzana que contiene por lo menos un 85 % de ácido galaoturónico y pocas hexosas y pentosas o nada de estas últimas. Sucede lo mismo si se emplea un alginato que es prácticamente el ácido polimurónico en estado puro. El factor determinante es la presencia de estos ácidos urónicos aunque sea en pequeñas proporciones.

10. Una vez bien sabido esto, pueden elegirse las sustancias que contienen azufre en estado de sulfuro y nitrógeno en estado de amina, respectivamente, entre las sustancias minerales u orgánicas, por ejemplo :

- hidrógeno sulfurado,
- sulfuros o polisulfuros de sodio o amonio,
- 15. -- metionina, cisteína, cistina, glutatión y tiamina,
- materias vegetales ricas en derivados azufrados,
- hidrolizados alcalinos de materias vegetales ricas en derivados azufrados,
- 20. -- amoníaco o cloruro amónico,
- aminoácido, péptidos, entre ellos hidrolizados de proteínas y autolisados de levaduras,
- 25. -- proteínas,

algunas sustancias citadas pueden desempeñar el doble papel de sustancia que contiene azufre en estado de sulfuro y de sustancia que contiene nitrógeno en estado de amina. Entre las sustancias que contienen azufre en esta-

- do de sulfuro, es decir, azufre en un grado de oxidación negativo, se utilizan preferentemente sustancias orgánicas en las cuales el azufre se encuentra en estado de -SH o sustancias orgánicas capaces de formar fácilmente los grupos -SH cuando tiene lugar la reacción de Maillard.
5. Citamos particularmente la cisteína, cistina e hidrolizados alcalinos de materias vegetales ricas en derivados azufrados, por ejemplo, los obtenidos mediante hidrólisis alcalina de la col, cebolla, ajo, etc., o zumos y extractos de estas plantas.
- 10.

- Las condiciones para la hidrólisis del polisacárido portador de grupos ácidos o de la fracción vegetal rica en polisacáridos portadores de grupos ácidos, mediante un ácido fuerte diluido o bien por medio de una enzima adecuada, son las condiciones ordinarias de este tipo de hidrólisis y no serán objeto de ninguna explicación especial. Del mismo modo, las condiciones de la reacción entre el hidrolizado y la o las sustancias que contienen azufre en estado de sulfuro y nitrógeno en estado de amina,
15. son las condiciones corrientes de la reacción de Maillard. Si se desea, remitimos a la forma de ejecución preferida que se describe a continuación, para hallar los valores indicativos sobre la duración y temperaturas de la hidrólisis o de la reacción de Maillard.
- 20.

- De conformidad con la forma de ejecución preferida del procedimiento de esta invención, se hidroliza mediante ácido clorhídrico o sulfúrico del 1,5 al 30%, calentando a reflujo durante tiempos variables, un polisacárido o una fracción vegetal elegida del modo siguiente:
- 25.

	<u>Fracción vegetal</u>	<u>Duración de la hidrólisis</u>
	Pectina de manzana	de 2 a 5 h.
	pectina de remolacha	de 0,5 a 4 h.
	alginato	de 1 a 4 h.
5.	goma arábica	de 1 a 5 h.
	goma tragacanto	de 1 a 4 h.
	almidón oxidado	de 2 a 5 h.

Puede reemplazarse la hidrólisis ácida por una hidrólisis enzimática. Así por ejemplo, se puede hidrolizar la pectina mediante una pectinasa, como la (R) Spark-I-Enzyme (Miles Laboratories Inc.), La (R) Pectinex R (Schweiz. Ferment A. G., Bâle) o la (R) Ultrazyme 20 (Dr. Schubert A.G.).

Después de la hidrólisis se eliminan las materias sólidas del medio reaccional por filtración, a fin de obtener un medio homogéneo y entonces se añade el hidrolizado de proteínas vegetales, especialmente gluten de trigo (200 a 800 g/l), cisteína o hidrolizado alcalino de materias vegetales ricas en derivados azufrados (de 5 a 40 g/l) y grasa de buey (5 a 30 g/l), ajustando el pH entre 5 y 7, preferiblemente alrededor de 5,8, con la ayuda de sosa. Luego se calienta a reflujo durante 1 a 4 h, preferiblemente 2 h.; durante este tiempo si se desea, se puede mantener el pH en su valor inicial adicionando sosa.

Según una variante de esta forma de ejecución preferida, no se separan las materias sólidas hasta después de la reacción del hidrolizado de polisacáridos portadores de grupos ácidos con el hidrolizado de proteínas vegetales y la cisteína.

De conformidad con otra variante de dicha forma de ejecución preferida, se trata el hidrolizado de polisacáridos portadores de grupos ácidos, con carbón activo antes de hacerlo reaccionar.

5. El producto aromatizante obtenido se presenta como un líquido de color oscuro que tiene un intenso olor y marcado sabor a carne cocida. Se le puede concentrar o secar, por ejemplo por medio de una liofilización, para obtener una pasta o un polvo que puede redisolverse sin dificultad. Este producto es estable y puede conservarse al aire libre durante 6 meses cuando menos.

10. Es posible utilizarlo directamente para conferir sabor a carne a una materia alimenticia en cantidades que dependen de su concentración y a la vez de la naturaleza de la materia alimenticia considerada. Asimismo se puede emplear para modificar el sabor de una materia alimenticia o para reforzar el gusto a carne. Se puede emplear este producto solo o asociado a otros agentes que incrementan el sabor, como el glutamato o la inosina-5'-fosfato.

15. Finalmente se puede utilizar el producto aromatizante para reforzar o modificar el sabor de los aromas alimenticios que seguidamente se emplearán como agentes aromatizantes.

20. Los siguientes ejemplos ilustran el empleo del procedimiento de conformidad con la invención. En estos ejemplos las relaciones y porcentajes se expresan en valores ponderales, excepto si se indica lo contrario.

EJEMPLOS 1 a 5

Se suspenden 5 g de un polisacárido portador de grupos ácidos o su equivalente en forma de fracción vegetal, en 100 ml de HCl 2N, calentándose después a reflujo (104°C) como se indica seguidamente:

5.

Ejemplo	Fracción vegetal equivalencia	Polisacárido oxidado	Duración del reflujo en h.
1	15 g de orujo de manzana	5 g de pectina	4
2	15 g de pulpa de remolacha	5 g de pectina	0,5
3	-	5 g de alginato	2
4	-	5 g de goma arábiga	1
5	-	5 g de goma tragacanto	2

10.

15.

20.

25.

Se filtra el medio reaccional, después de enfriar, a fin de eliminar las materias sólidas, añadiéndose después al filtrado 100 g de un hidrolizado seco de gluten de trigo obtenido por hidrólisis ácida, sosa 20 N para ajustar el pH a 5,8, 2,5 g de cisteína y 2 g de grasa de bucy. Entonces se calienta a reflujo durante 2 h (104°C) manteniendo el pH a 5,8 mediante la adición de sosa. El líquido que se obtiene después de enfriar, constituye el producto aromatizante que posee un sabor análogo al de la carne cocida. Se presenta en forma de un líquido pardo a pardo oscuro y huele a carne cocida.

Los productos aromatizantes de los ejemplos 1 y 3 a 5 tiene más bien el carácter de "asado", mientras que el producto del ejemplo 2 tiende hacia un carácter

de "ahumado".

5. Para una primera comparación, se prepara un producto aromatizante tal como se describe después, no empleando un hidrolizado de polisacáridos portadores de grupos ácidos, sino una cantidad equivalente de arabinosa. Se observa que el producto aromatizante obtenido de esta manera, se aproxima a los productos aromatizantes preparados como se ha señalado en el cuadro anterior, juzgándose no obstante a estos últimos como "más completos".
10. Para una segunda comparación, se procede de la manera que se ha descrito, pero hidrolizando pectina de manzana, no con un ácido sino con una base (sosa 2N, reflujo durante 4 h.). Se observa que no se obtiene ningún producto aromatizante digno de este nombre.
15. Para una comparación final, se procede como se ha señalado pero utilizando no un hidrolizado ácido de orujo de manzana, sino un autolisado del orujo de manzana (autohidrólisis de la pectina a pH=8 mediante las enzimas que se hallan en el orujo). Aquí tampoco se consigue ningún producto aromatizante que sea digno de este nombre.
- 20.

EJEMPLO 6

25. Se repite el modo de operar del ejemplo 2, pero se trata el hidrolizado de pectina de remolacha obtenido, con carbón activo en la proporción del 50% en peso respecto a las materias secas del hidrolizado, durante 2 horas a 20°C. El producto aromatizante obtenido es más claro que el del ejemplo 2. Tiene un olor agradable a carne, sin el carácter de "ahumado" ni "caramelizado".

EJEMPLO 7

Se prepara un almidón oxidado a partir de un almidón de patata, del modo siguiente:

- Se suspenden 5 g de almidón de patata con el 5% de humedad residual, en 18 ml de una mezcla 2/1 de ácido nítrico fumante y agua. Se deja reaccionar durante 30 min. a 15°C, agitando, y después se añade gota a gota 1,2 ml de ácido fórmico al 80%. Entonces se agita a 15°C durante 8 h y se adicionan 5 ml de metanol. Se vierte en 50 ml de metanol, filtrándose el medio posteriormente para recuperar el precipitado. Así se obtienen, después de lavar con metanol, alrededor de 5 g de un polvo blanco de almidón de patata oxidado.

- El almidón oxidado preparado de esta manera, es hidrolizado y tratado después como se describe en el ejemplo 1, lo cual proporciona un producto aromatizante comparable al producto del ejemplo 1, pero menos intenso.

EJEMPLO 8

Se hidroliza enzimáticamente una pectina de manzana del modo que sigue:

- Se disuelven 2 g de pectina de manzana en 100 ml de agua y a la solución obtenida se le añaden 10 ml de una solución de pectinasa (R) Spark-L (Miles Laboratories Inc.). Se ajusta el pH a 5,2 mediante la adición de sosa 2N y se deja reaccionar bajo agitación durante 15 h a 20°C. Se eliminan las materias sólidas del medio reaccional y se recoge el filtrado que se trata como se describe en el ejemplo 1. Se obtiene un producto aromatizante comparable al del ejemplo 1.

EJEMPLO 9

Se suspenden 5 g de polvo de cebolla en 30 ml de NaOH 2N, después se pone la suspensión a reflujo (104°C) durante 2 h. Una vez enfriado, se filtra el medio y se recoge el filtrado.

5. Se agregan a este filtrado 25g de un hidrolizado de gluten de trigo obtenido por hidrólisis ácida, posteriormente se ajusta el pH a 5,8 mediante la adición de HCl del 37%. Se añaden entonces al medio 5g del hidrolizado de pulpa de remolacha, preparado tal como se ha descrito al principio del ejemplo 2, y 5g de grasa de buey. Se prosigue la preparación del modo que se señala al final del ejemplo 2.
10. De esta manera se obtiene un producto aromatizante comparable al del ejemplo 2.

EJEMPLO 10

15. Se repite el modo de operar del ejemplo 9, pero utilizando un polvo de col en vez de polvo de cebolla. El producto aromatizante obtenido es parecido al del ejem.9.

EJEMPLO 11

20. Se prepara una base de sopa instantánea mezclando los siguientes ingredientes:

	sal	8,6 g
	glutamato sódico	4,7 g
	azúcar	0,4 g
	especias	0,03 g
25.	monofosfato de inosina	0,03 g
	polvo de colorante caramelo	0,001 g
	grasa de buey	0,97 g
	grasa vegetal hidrogenada	
	(R) Biscuitina C)	0,97 g

copos de tomate deshidratado	0,06 g
polvo de cebolla	0,16 g
perejil seco	0,06 g

5. Después se disuelve esta mezcla en 1 litro de agua hirviente y se agregan a la misma 2 g del producto aromatizante del ejemplo 1. La sopa preparada de esta manera tiene gusto y olor intensos a carne.

EJEMPLO 12

Se prepara una salsa como sigue:

10. Se mezclan 80 g de grasa vegetal hidrogenada ((R) Biscuitina C), con 80 g de harina y se tuesta ligeramente esta mezcla en la sartén. Entonces se añade 1 litro de agua y se hierve durante 2 min. Finalmente se adicionan 2 g del producto aromatizante del ejemplo 2. La
15. salsa preparada de esta manera tiene sabor a carne.

= . =

REIVINDICACIONES

20. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de solicitud de patente suiza nº 9744/75 del 25 de Julio de 1975.

25. 1. Procedimiento de fabricación de un producto aromatizante, sintético para materias alimenticias, que presenta sabor análogo al de la carne cocida, caracterizado por el hecho de que se somete un polisacárido portador de grupos ácidos o fracciones vegetales ricas en polisacáridos portadores de grupos ácidos, a una hidrólisis mediante un ácido fuerte o a una hidrólisis enzimática equivalente, después se hace reaccionar el hidrolizado obtenido, con

una substancia por lo menos que contiene azufre en estado de sulfuro y al menos una substancia que contiene nitrógeno en estado de amina, a una temperatura alta y a un pH comprendido entre 5 y 7.

5. 2. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que, antes de hacer reaccionar el hidrolizado, se eliminan del mismo las materias sólidas que contiene.

10. 3. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se eliminan las materias sólidas del producto de la reacción del hidrolizado con la substancia que contiene azufre en estado de sulfuro y la substancia que contiene nitrógeno en estado de amina.

15. 4. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se trata el hidrolizado con carbón activo, antes de hacerlo reaccionar.

20. 5. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que los polisacáridos portadores de grupos ácidos se eligen entre las pectinas, alginas y alginatos, gomas, celulosa y almidones oxidados.

25. 6. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que las fracciones vegetales ricas en polisacáridos portadores de grupos ácidos se escogen entre los crujeos de manzana, agrios, pulpas y rajadas de remolacha.

7. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se elige la

substancia que contiene azufre en estado de sulfuro entre la cisteína y los hidrolizados alcalinos de materias vegetales ricas en derivados azufrados.

5. 8. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que los hidrolizados alcalinos son hidrolizados de col, cebolla o ajo, o bien zumos o extractos de dichas plantas.

10. 9. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la substancia que contiene nitrógeno en estado de amina es un hidrolizado de gluten de trigo.

10. Procedimiento de fabricación de un producto aromatizante sintético para materias alimenticias.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 24 JUL. 1976

p. a.

JAIME ISERM
P. P.

Firmado: JOSE L. MORA