



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 161 616**

② Número de solicitud: 009901719

⑤ Int. Cl.⁷: A23L 1/015

A23L 1/325

C11B 1/10

⑫

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑫ Fecha de presentación: **29.07.1999**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.12.2001**

Fecha de concesión: **30.10.2002**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:
19.08.2002

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.12.2002**

⑮ Fecha de publicación del folleto de patente:
01.12.2002

⑰ Titular/es: **UNIVERSIDADE DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA**
Edificio Cactus - CITT - Campus Sur
15782 Santiago de Compostela, A Coruña, ES

⑱ Inventor/es: **Botana López, Luis Miguel;**
Rodríguez Vieytes, Mercedes;
Vieites Baptista de Sousa, Juan Manuel;
Leira Sanmartín, Francisco y
González Rodríguez, José Carlos

⑳ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Procedimiento para la eliminación de toxinas diarreas (DSP) en productos pesqueros basado en el procesamiento con dióxido de carbono supercrítico modificado.**

㉑ Resumen:
Procedimiento para la eliminación de toxinas diarreas (DSP) en productos pesqueros basado en el procesamiento con dióxido de carbono supercrítico modificado, caracterizado porque se realiza la destrucción parcial de las toxinas y reducción de actividad tóxica por exposición en una cámara hermética a una atmósfera a alta presión (150-300 bares) de CO₂ con un 5-8% de ácido acético.

ES 2 161 616 B2

DESCRIPCION

Procedimiento para la eliminación de toxinas diarreicas (DSP) en productos pesqueros basada en el procesamiento con dióxido de carbono supercrítico modificado. La eliminación de las toxinas se basa en la destrucción de la actividad tóxica con CO₂/ácido acético.

El interés del método se debe a que los episodios que provocan la contaminación de los moluscos con toxinas DSP son estacionales pero suelen extenderse durante varios meses. Actualmente el único modo de asegurar la salud del consumidor es el bloqueo total de la actividad extractiva. Las administraciones de salud pública de todo el mundo tienen programas de control para gestionar las decisiones de paralización de la extracción.

La inexistencia de tecnologías de procesado de los moluscos contaminados que permitan su aprovechamiento sin riesgos toxicológicos durante los episodios tóxicos genera pérdidas económicas y distorsiones enormes en la programación laboral del sector productor y la industria transformadora (conservera y congeladora principalmente).

Exposición del estado de la técnica

Las toxinas diarreicas (ácido okadaico, dino-fisistoxinas I, II y III, y sus derivados) son moléculas liposolubles cuyo esqueleto deriva de un ácido graso C₃₈. Su estructura química es conocida desde la década de los ochenta.

El procesado con fluidos supercríticos, principalmente CO₂, es una nueva tecnología cuya aplicación en distintos alimentos está siendo intensamente investigada. El CO₂ alcanza el estado supercrítico a temperaturas superiores a 31,1°C y presiones superiores a 72,8 bares. Este es un fluido inocuo y económico y presenta una buena miscibilidad con disolventes polares como el etanol y el ácido acético.

La bibliografía muestra que se ha logrado la extracción y fraccionamiento de componentes de distintos alimentos y materiales. (Temelli, F. et al. *Supercritical fluid extraction and chromatography: techniques and applications*. ACS Symposium Series, N° 366. pp 109-126 (1988); Udaya, K. *Supercritical fluid processing of foods and biomaterials*, pp 155-166. eds S.S.H. Rizvi. Blackie A&P. Glasgow (1994); Kamarei Admad, R. *Supercritical fluid extraction of animal derived materials*, Patent ES 2002056 A6).

También se ha demostrado la posibilidad de llevar a cabo reacciones químicas y bioquímicas (Nakamura, K. *Supercritical fluid processing of foods and biomaterials*, pp 54-61. eds S.S.H. Rizvi. Blackie A&P. Glasgow (1994)) y la inactivación de enzimas y microorganismos (Arreola,

A. G. et al. *Supercritical fluid processing of foods and biomaterials*, pp 133-153. eds S.S.H. Rizvi. Blackie A&P. Glasgow (1994)).

Hemos correlacionado la solubilidad de la toxina ácido okadaico con las condiciones de presión y temperatura del CO₂ y la concentración de etanol. Puesto que los patrones de solubilidad de los lípidos comunes son conocidos (Chrastil, J., *J. Phys. Chem*, 86: 3016 (1982); Zou, M. et al., *J. Supercritical Fluids*, 3: 23 (1990)), es posible seleccionar las condiciones más adecuadas para extraer selectivamente la toxina. El proceso requiere una reducción de la actividad de agua mediante liofilización (Bowadt, S, et al., *Journal of Chromatography A*, 675: 189 (1994)).

Hemos observado que la toxina ácido okadaico es sensible al tratamiento con CO₂ a alta presión conteniendo entre un 5 - 8 % en volumen de ácido acético. La molécula de ácido okadaico es destruida. La actividad tóxica sobre la fosfatasa intracelular PP_{2a}, el mecanismo de acción tóxica, se reduce drásticamente. La accesibilidad del CO₂/acético al interior del producto exige una deshidratación parcial mediante liofilización. Se ha observado que el efecto de inactivación del CO₂ supercrítico puede acentuarse con un incremento de temperatura (Arreola, A.G. et al., *Supercritical fluid processing of foods and biomaterials*, pp 133-153. eds S.S.H. Rizvi. Blackie A&P. Glasgow (1994)).

Explicación de la invención

Destrucción de toxinas

La exposición de las toxinas DSP a una mezcla supercrítica obtenida adicionando al CO₂ supercrítico una pequeña proporción, inferior al 8%, de ácido acético, provoca la destrucción de las toxinas. Estas condiciones de exposición al ácido acético en una atmósfera de alta presión (150 a 300 bares) y baja temperatura (40°C) provocan la inactivación de las toxinas cuya toxicidad final se reduce en más del 50%. Finalmente, tras una despresurización lenta, el CO₂ es eliminado.

Modo de realización de la invención

Destrucción de toxinas

Los moluscos tóxicos previamente desconchados son sometidos a una deshidratación parcial (pérdida del 75 % del peso fresco) mediante liofilización (20°C, 0,000131 bares, 8 horas) y se colocan en una celda de 10 mL de volumen.

La celda se llena de CO₂ con un 5 % en volumen de ácido acético a una presión de 200 bares y 40°C y se mantiene durante 30 minutos. Los extractos pierden el 55 % de la actividad tóxica y la inactivación de las toxinas alcanza porcentajes del 75 % al incrementar el tiempo y/o la presión.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la eliminación de toxinas diarreicas (DSP) en productos pesqueros basada en el procesamiento con dióxido de carbono supercrítico modificado, **caracterizado** porque

5

se realiza la destrucción parcial de las toxinas y reducción de actividad tóxica por exposición en una cámara hermética a una atmósfera a alta presión (150 - 300 bares) de CO₂ con un 5 - 8% de ácido acético.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



① ES 2 161 616

② N.º solicitud: 009901719

③ Fecha de presentación de la solicitud: 29.07.1999

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁷: A23L 1/015, 1/325, C11B 1/10

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	ES 2002056 A6 (ANGIO-MEDICAL, CORP.) 01.07.1988, todo el documento.	1
Y	EP 0826312 A2 (TEPUAL, S.A.) 04.03.1998, página 5, líneas 21-28.	1
A	JP 04-036209 A (OSAKA GAS CO. LTD) 06.02.1992, recuperado de la Base de Datos WPI, AN: 1992-092911, resumen de la Base de Datos	2
A	US 5492938 A (KYLE et al.) 20.02.1996, página 6, columna 6, líneas 1-8.	
A	JP 57-011986 A (FUJISAWA PHARM CO.) 21.01.1982, recuperado de la Base de Datos WPI, AN: 1982-16555E, resumen de la Base de Datos	

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

30.10.2001

Examinador

A. Martín-Falquina Garre

Página

1/1