

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 968 762**

51 Int. Cl.:

A23K 10/22	(2006.01)
A23K 20/158	(2006.01)
A23K 50/80	(2006.01)
B01D 3/10	(2006.01)
C11B 3/12	(2006.01)
C11C 1/02	(2006.01)
C11C 1/10	(2006.01)
C11C 3/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.01.2019 PCT/IB2019/050751**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.08.2019 WO19159027**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2019 E 19706233 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2023 EP 3554260**

54 Título: **Suministro de un componente para piensos**

30 Prioridad:

14.02.2018 US 201815896133

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

13.05.2024

73 Titular/es:

**GOLDEN OMEGA S.A. (100.0%)
Av. Comandante San Martin 3460 Lot B2
Arica, CL**

72 Inventor/es:

**MEZA ALMENDRA, JULIO CESAR;
LOPEZ CASTILLO, JOSE LUIS;
NAPOLITANO FEITO, PABLO;
DORLHIAC SILVA, GUSTAVO ADOLFO;
PINCHEIRA VARAS, LUIS TOMÁS y
MARKOVITS ROJAS, ALEJANDRO**

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 968 762 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

Suministro de un componente para piensos

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a procedimientos para obtener a partir de aceite de pescado: composiciones que comprenden colesterol, ácido eicosapentaenoico y ácido docosahexaenoico y composiciones que comprenden ésteres de colesterol de ácido eicosapentaenoico y ésteres de colesterol de ácido docosahexaenoico, y al uso de las composiciones en pienso para animales, especialmente en pienso para gambas y camarones.

AntecedentesPienso formulado para cultivo masivo de gambas y camarones y componentes para piensos.

El pienso formulado para el cultivo masivo de gambas y camarones es una mezcla muy compleja de numerosos componentes de diferentes fuentes específicamente destinados a suministrar los nutrientes y la energía que las gambas y los camarones necesitan para un mejor crecimiento. (FAO: www.fao.org/fishery). Un pienso completo es un gránulo formulado que proporciona todos los nutrientes necesarios en las proporciones adecuadas necesarios para un rápido aumento de peso, una alta eficiencia alimenticia y necesarios para la salud y calidad de las gambas y camarones.

El colesterol y los ácidos grasos ácido eicosapentaenoico (EPA), ácido docosahexaenoico (DHA), ácido linoleico (LA) y ácido alfa-linolénico (ALA) se encuentran entre los diversos nutrientes esenciales que las gambas o camarones no pueden sintetizar, por lo que una fuente alimenticia es fundamental.

También son útiles para este efecto los ésteres colesterílicos de ácidos grasos normales. Shin-ichi Teshima *et al.* han demostrado que las absorciones de colesterol libre y colesterol esterificado con ácidos grasos normales en un camarón eran muy similares (Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries 49(6) 963-966 (1983)).

Normalmente, los aceites de pescado incorporados en el gránulo formulado en del 2 al 3 por ciento proporcionan los ácidos grasos esenciales EPA y DHA, mientras que los aceites vegetales como el aceite de soja y el aceite de linaza proporcionan los ácidos grasos esenciales LA y ALA. Los requerimientos alimenticios de EPA y DHA para gambas y camarones oscilan desde el 0,5 hasta el 1,0 por ciento en el pienso. El contenido total de lípidos del gránulo formulado debe estar en el intervalo del 6 al 9 %.

El aceite de pescado también contiene, en promedio, aproximadamente el 1 % del colesterol total (libre y esterificado), pero esto no es suficiente por sí solo para satisfacer las necesidades de colesterol de las gambas o camarones porque, tal como se mencionó anteriormente, el aceite de pescado, que normalmente se incluye en del 2 al 3 % en el pienso contribuiría como máximo sólo el 0,02-0,03 % de colesterol en la dieta en lugar del 0,5 al 1,0 %, que es el intervalo de las necesidades alimenticias de colesterol de las gambas y camarones.

El documento GB 489623 divulga un procedimiento para obtener colesterol a partir de aceites de animales marinos sometiendo el aceite a fraccionamiento a través de múltiples destilaciones a vacío secuenciales a diferentes temperaturas y presiones, en donde una o más de las fracciones destiladas comprenden colesterol, tanto libre como esterificado. Tales fracciones que comprenden colesterol, si se desea, pueden purificarse adicionalmente mediante métodos tales como saponificación seguida de extracción de materia no saponificable con un disolvente inmiscible en agua, concentración y cristalización.

Hay varias desventajas del procedimiento divulgado por el documento GB 489623. En la actualidad, el aceite de pescado es un producto valioso debido a su contenido de ácidos eicosapentaenoico (EPA) y docosahexaenoico (DHA). Las destilaciones múltiples de aceite de pescado aumentan el contenido de ácidos grasos trans del aceite y promueven la polimerización de ácidos grasos insaturados, lo que a su vez disminuye el contenido de EPA y DHA. Las destilaciones múltiples también hacen que el aceite de pescado no sea apto para el consumo humano o animal.

Por otro lado, los aceites de pescado actuales contienen una gran variedad de contaminantes antropógenos tóxicos y/o dañinos como los bifenilos policlorados (PCB), el diclorodifeniltricloroetano (DDT) y sus metabolitos, las dibenzodioxinas (PCDD) y los dibenzofuranos (PCDF), hidrocarburos poliaromáticos (HAP), pesticidas y sus productos de degradación, también conocidos como contaminantes orgánicos persistentes o POP, que son resistentes a la degradación ambiental y, por tanto, se bioacumulan. Por tanto, las fracciones destiladas que comprenden colesterol del procedimiento del documento GB 489623 comprenderá también uno o más de tales contaminantes y el contenido de tales contaminantes en las fracciones destiladas será incluso mayor que en el aceite de pescado. Este hecho, aunque evidente, puede hallarse en el estado de la técnica.

El documento US 7.678.930 divulga un procedimiento para obtener un aceite de pescado reducido en colesterol

mediante separación a vacío del aceite. Por tanto, el destilado es una composición que contiene colesterol y que también contiene algo de EPA y DHA libres. Todos los contaminantes del aceite de pescado se concentran en el destilado o la composición que contiene colesterol del procedimiento del documento US 7.678.930.

5 Esto resulta evidente a partir de la técnica anterior porque el documento US 7.718.698 divulga un procedimiento para disminuir la cantidad de contaminantes ambientales en el aceite de pescado, también mediante separación a vacío del aceite. Los documentos US 7.678.930 y US 7.718.698 divulgan procedimientos similares. Por tanto, en condiciones de destilación a vacío en las que se eliminan los contaminantes ambientales, también se elimina el colesterol y viceversa. El destilado del procedimiento del documento US 7.678.930 tiene un nivel de contaminantes antropógenos tóxicos y/o dañinos superior al aceite de pescado y su contenido de colesterol no supera el 10 %, por lo que no es adecuado como fuente de colesterol en piensos formulados para gambas y camarones porque satisfaría por sí mismo los requisitos de lípidos totales en el pienso, no dejando espacio para una mayor adición de los otros dos ácidos grasos esenciales, LA y ALA, que contienen lípidos, y también daría lugar a un pienso con contaminantes por encima de los límites máximos permitidos.

15 El documento WO 2016/182452 A1 describe un método de producción una composición que comprende una alta concentración de ácidos grasos poliinsaturados de cadena muy larga (VLCPUFA) a partir de aceites naturales tales como aceite de pescado, aceite de calamar, aceite de algas y aceite de kril. Además, se prefiere una composición que comprende una alta concentración de ácidos grasos poliinsaturados de cadena muy larga aislados de tales fuentes naturales; así como también se divulga un procedimiento para aislar fracciones separadas de ácidos grasos poliinsaturados de cadena muy larga que tienen longitudes de cadena idénticas pero diferentes grados de insaturación a partir de tales composiciones altamente concentradas.

20 El documento US 4.554.107 se refiere a un producto de aceite de pescado refinado, sustancialmente inodoro, que contiene más del 20 % de ácido eicosapentaenoico como residuo de ácido graso. El producto se produce mediante un procedimiento que comprende combinaciones de etapas de preparación para el invierno del aceite, interesterificación del aceite, procedimiento de desodorización del aceite calentándolo a vacío con alcohol polihídrico y monoglicérido, y destilación molecular después del procedimiento de desodorización.

25 Un objetivo de la presente invención es obtener a partir de aceite de pescado que comprende por encima del 2 % de ácidos grasos libres, una composición que comprende al menos el 20 % de colesterol y al menos el 15 % de ácidos grasos poliinsaturados que comprenden ácido eicosapentaenoico (EPA) y ácido docosahexaenoico (DHA), u obtener una composición que comprende al menos el 50 % de ésteres de colesterol, comprendiendo los ésteres de colesterol al menos el 20 % de ésteres de colesterol de ácido eicosapentaenoico y ácido docosahexaenoico, en el que tales composiciones pueden utilizarse como componente para pienso en piensos para animales, tal como piensos formulados para gambas y camarones, para proporcionar la cantidad requerida de colesterol y los ácidos grasos poliinsaturados esenciales, es decir ácidos eicosapentaenoico o docosahexaenoico, sin la necesidad de incluir aceite de pescado o cualquier fuente adicional de colesterol en la formulación. En al menos una realización, el aceite de pescado residual o procesado divulgado es un aceite de pescado de alta calidad adecuado para consumo animal o humano o para la elaboración de concentrados de EPA y DHA.

Sumario de la invención

45 La tecnología divulgada se refiere a un procedimiento para producir una composición que comprende colesterol, ácido eicosapentaenoico y ácido docosahexaenoico, que comprende las etapas de: (a) destilar un aceite de pescado en una destilación a vacío en mezcla con un líquido auxiliar a una temperatura de evaporación de 180 a 280 °C y una presión de columna de 0,1 a 10 Pa (de 0,001 a 0,1 mbar) en la columna para obtener un primer residuo y un primer destilado, y (b) destilar el primer destilado en una columna de destilación a vacío a una temperatura de evaporación de entre 140 y 220 °C y una presión de columna de entre 0,1 y 10 Pa (0,001 y 0,1 mbar) para obtener un segundo destilado y un segundo residuo, en el que el segundo residuo comprende la composición que comprende colesterol, ácido eicosapentaenoico y ácido docosahexaenoico. En la etapa (a), el líquido auxiliar es un líquido que se destila a una temperatura de entre 150 °C y 300 °C a una presión de entre 0,01 Pa y 500 Pa (0,0001 mbar y 5 mbar), es miscible con colesterol y comprende uno o más ésteres etílicos de ácidos grasos. En una realización, la razón en peso del líquido auxiliar con respecto al aceite de pescado en la mezcla es de aproximadamente 1:100 a 10:100. En otra realización, la columna de destilación a vacío es una columna de destilación de recorrido corto. En otra realización, el aceite de pescado se alimenta en la columna de destilación a vacío en la etapa (a) a una velocidad de 1 a 150 kg/h por m² de área de evaporador. En otra realización, la mezcla se alimenta en la columna de destilación a vacío a una velocidad de 1 a 150 kg/h por m² de área de evaporador. En otra realización, el primer destilado se alimenta a una columna de destilación a vacío en la etapa (b) a una velocidad de 10 a 350 kg/h por m² de área de evaporador. El segundo residuo en la etapa (b) es una composición que comprende al menos el 20 % de colesterol y al menos el 15 % de ácidos grasos poliinsaturados, en el que los ácidos grasos poliinsaturados comprenden ácido eicosapentaenoico y ácido docosahexaenoico. El segundo residuo en la etapa (b) es una composición que tiene un contenido menor de contaminantes antropógenos que el aceite de pescado. La invención se define por las reivindicaciones adjuntas.

65 En otro aspecto, la tecnología divulgada se refiere a un procedimiento para producir una composición que

comprende ésteres de colesterol de ácido eicosapentaenoico y ácido docosahexaenoico, que comprende además las etapas de: (c) esterificar el segundo residuo para obtener una mezcla que comprende ésteres de colesterol, y (d) destilar la mezcla que comprende ésteres de colesterol en una columna de destilación a vacío para obtener un tercer destilado y un tercer residuo, en el que el tercer residuo es una composición que tiene un contenido menor de contaminantes antropógenos que el aceite de pescado y comprende al menos el 50 % en peso de ésteres colesterílicos, comprendiendo los ésteres colesterílicos al menos el 20 % en peso de ésteres colesterílicos de ácidos grasos poliinsaturados, basado en el 100 % de peso total de la composición, y en el que los ésteres colesterílicos de ácidos grasos poliinsaturados comprenden ésteres colesterílicos de ácido eicosapentaenoico y ésteres colesterílicos de ácido docosahexaenoico. En una realización, el segundo residuo en la etapa (b) se alimenta a un recipiente cerrado a una presión de menos de 25000 Pa (250 mbar) y se calienta a una temperatura de 50 a 200 °C durante un periodo de tiempo de entre 1 y 72 horas para obtener una mezcla esterificada. En otra realización, la mezcla esterificada se alimenta a la columna de destilación a vacío a una velocidad de 50 a 300 kg/h por m² de área de evaporador. En otra realización, la etapa (d) se realiza a una temperatura de evaporación de 150 a 260 °C y una presión de columna de 0,01 Pa y 50 Pa (0,0001 mbar y 0,5 mbar)

Mediante el procedimiento 1 se logra el objetivo de obtener, a partir de aceite de pescado que comprende por encima del 2 % de ácidos grasos libres, una composición que comprenda al menos el 20 % colesterol y al menos el 15 % de ácidos grasos poliinsaturados que comprenden ácido eicosapentaenoico (EPA) y ácido docosahexaenoico (DHA) en el que tal composición puede utilizarse como componente para pienso en piensos para animales, tal como piensos formulados para gambas y camarones, que proporciona la cantidad requerida de colesterol y los ácidos grasos poliinsaturados esenciales, es decir ácidos eicosapentaenoico o docosahexaenoico, sin la necesidad de incluir aceite de pescado o cualquier fuente adicional de colesterol en la formulación, y simultáneamente producir un aceite de pescado residual o procesado de alta calidad adecuado para consumo animal o humano o para la elaboración de concentrados de EPA y DHA.

Procedimiento 1.

a) destilar un aceite de pescado en mezcla con un líquido auxiliar en una columna de destilación a vacío a una temperatura de evaporación de 180 a 280 °C y una presión de columna de 0,1 a 10 Pa (de 0,001 a 0,1 mbar) para obtener un primer residuo y un primer destilado, en el que el líquido auxiliar es un líquido que se destila a una temperatura de entre 150 °C y 300 °C a una presión de entre 0,01 Pa y 500 Pa (0,0001 mbar y 5 mbar), es miscible con colesterol y comprende uno o más ésteres etílicos de ácidos grasos, y

b) destilar el primer destilado en una columna de destilación a vacío a una temperatura de evaporación de entre 140 y 220 °C y una presión de columna de 0,1 a 10 Pa (de 0,001 a 0,1 mbar) para obtener un segundo destilado y un segundo residuo, en el que el segundo residuo es una composición que tiene un contenido menor de contaminantes antropógenos que el aceite de pescado y comprende al menos el 20 % en peso de colesterol y al menos el 15 % en peso de ácidos grasos poliinsaturados, basado en el 100 % de peso total de la composición, en el que los ácidos grasos poliinsaturados comprenden ácido eicosapentaenoico y ácido docosahexaenoico.

El objetivo de obtener, a partir de aceite de pescado que comprende por encima del 2 % de ácidos grasos libres, una composición que comprenda al menos el 50 % de ésteres de colesterol, los ésteres de colesterol que comprenden al menos el 20 % de ésteres de colesterol de ácido eicosapentaenoico y ácido docosahexaenoico, en el que tales composiciones puede utilizarse como componente para pienso en piensos para animales, tal como piensos formulados para gambas y camarones, que proporciona la cantidad requerida de colesterol y los ácidos grasos poliinsaturados esenciales, es decir ácidos eicosapentaenoico o docosahexaenoico, sin la necesidad de incluir aceite de pescado o cualquier fuente adicional de colesterol en la formulación, y simultáneamente producir un aceite de pescado residual o procesado de alta calidad, adecuado para consumo animal o humano o para la elaboración de concentrados de EPA y DHA, se logra mediante el procedimiento 2 que comprende adicionalmente además de las etapas anteriores a) y b):

Procedimiento 2.

c) esterificar el segundo residuo para obtener una mezcla que comprende ésteres de colesterol, y,

d) destilar la mezcla que comprende ésteres de colesterol en una columna de destilación a vacío para obtener un tercer destilado y un tercer residuo,

en el que el tercer residuo es una composición que tiene un contenido menor de contaminantes antropógenos que el aceite de pescado y comprende al menos el 50 % en peso de ésteres colesterílicos, comprendiendo los ésteres colesterílicos al menos el 20 % en peso de ésteres colesterílicos de ácidos grasos poliinsaturados, basado en el 100 % de peso total de la composición, y

en el que los ésteres colesterílicos de ácidos grasos poliinsaturados comprenden ésteres colesterílicos de ácido eicosapentaenoico y ésteres colesterílicos de ácido docosahexaenoico.

Descripción detallada de la invención

Aceite de pescado

5 Tal como se usa en el presente documento, el término "aceite de pescado" se refiere a aceites obtenidos de peces, crustáceos y otros animales marinos silvestres y de piscifactoría. Tales aceites se obtienen de todo el cuerpo del pescado o de sus subproductos tales como hígado, cabeza, etc. Ejemplos de tales aceites comprenden aceite de anchoa, aceite de sardina, aceite de salmón, aceite de jurel, aceite de sábalo atlántico, aceite de atún, aceite de kril, aceite de calamar, aceite de colín, aceite de arenque, aceite de capelán, aceite de hígado de bacalao y aceite de calamar. Los aceites de pescado pueden derivarse de una sola especie o de mezclas de aceites de pescado.

10 El aceite de pescado también se refiere a cualquier aceite de pescado procedente de fábricas de aceite/harina de pescado, incluyendo el aceite de pescado desgomado o blanqueado, que tenga un índice de acidez de al menos 4. Tales aceites, además de los triglicéridos, su componente principal, comprenden normalmente entre un 2 y un 10 % de ácidos grasos libres y aproximadamente un 2 % o menos de materia no saponificable compuesta principalmente por colesterol, éteres de glicerilo, alcoholes grasos, escualeno e hidrocarburos saturados. (Young, F.V.K. "The Chemical & Physical Properties of Crude Fish Oils for Refiners & Hydrogenators" Fish Oil Bulletin n.º 18, 1986). El contenido promedio de colesterol del aceite de pescado es de aproximadamente el 1 %.

15 Además los aceites de pescado contienen una gran variedad de contaminantes antropógenos tóxicos y/o dañinos como bifenilos policlorados (PCB), DDT y sus metabolitos, dibenzodioxinas (PCDD) y dibenzofuranos (PCDF), hidrocarburos poliaromáticos (PAH), pesticidas y sus productos de degradación, también conocidos como contaminantes orgánicos persistentes o POP, que son resistentes a la degradación ambiental y, por tanto, se bioacumulan.

20 Es una característica sorprendente de la presente invención que las composiciones que contienen colesterol obtenidas según los procedimientos descritos en el presente documento conducen a una concentración menor de contaminantes antropógenos que el aceite de pescado del que se obtienen o incluso a composiciones con un nivel de contaminantes antropógenos por debajo del límite de cuantificación (LOQ).

25 En la presente invención una columna de destilación a vacío puede ser una columna de destilación de recorrido corto que tiene un condensador interno en la proximidad de la superficie calentada o del evaporador. La columna de destilación de recorrido corto también se conoce como columna de destilación molecular cuando la distancia entre el evaporador y el condensador es comparable al recorrido libre medio de las moléculas de destilado en las condiciones de funcionamiento. Por tanto, en la presente invención la columna de destilación a vacío puede ser una columna de destilación de recorrido corto, una columna de destilación molecular o un equivalente de las mismas.

Descripción detallada del procedimiento 1

40 a) Destilación del aceite de pescado

45 El aceite de pescado se alimenta en una columna de destilación a vacío, generalmente a una velocidad en el intervalo de 1 a 150 kg/h por m² de área de evaporador, preferiblemente a una velocidad en el intervalo de 10 a 100 kg/h por m² de área de evaporador.

50 El procedimiento de destilación da como resultado la separación de un primer destilado que comprende colesterol, otra materia no saponificable del aceite de pescado, ácidos grasos libres y contaminantes antropógenos, y un primer residuo que comprende aceite de pescado con contenido disminuido de colesterol, materia no saponificable y contaminantes antropógenos. El primer destilado se condensa en el condensador interno. El primer destilado y el primer residuo abandonan la columna por separado y se recogen a la salida de la columna. El primer residuo es un aceite de pescado de alta calidad adecuado para consumo humano o animal o para la elaboración de concentrados de EPA y DHA.

55 Si el contenido de ácidos grasos libres del aceite de pescado es de menos de aproximadamente el 6 %, el primer destilado rico en colesterol, a la temperatura del condensador que es preferiblemente menor de 60 °C, puede formar una película muy viscosa que fluye lentamente en el condensador o incluso puede solidificarse, obstruyendo así el condensador. Esto es debido al alto punto de fusión del colesterol (136 °C). Hay dos soluciones proporcionadas para este problema en el estado de la técnica, ambas recurriendo a algún líquido auxiliar (AF). En una solución, el AF se pone en contacto con el aceite de pescado para formar una mezcla y la mezcla se destila en las condiciones de temperatura y presión tal como se describieron anteriormente. La segunda solución consiste en alimentar el AF directamente sobre la superficie del condensador.

65 Un líquido auxiliar (AF) cuando se utiliza en una mezcla con aceite de pescado, incluye cualquier líquido o mezcla de líquidos que se destila en las condiciones de destilación a vacío definidas en la reivindicación 1, y también está en estado líquido a la temperatura del condensador y es miscible con colesterol, reduciendo así su concentración

en la película condensada, formando así una mezcla de líquidos que fluye libremente hacia abajo en el condensador, e impidiendo la obstrucción o ensuciamiento del condensador. El líquido auxiliar comprende uno o más ésteres etílicos de ácidos grasos. Los líquidos auxiliares preferidos para la presente invención incluyen ésteres etílicos de ácidos grasos insaturados o mezclas de ésteres etílicos de ácidos grasos compuestos principalmente por ácidos grasos insaturados, porque tales líquidos auxiliares permiten el uso de una temperatura del condensador menor que a su vez mejora el rendimiento del sistema de vacío y reduce la tasa de reevaporación de los condensados, mejorando de ese modo el rendimiento total de retirada del destilado deseado.

Si se utiliza el AF en una mezcla con el aceite de pescado, la proporción de líquido auxiliar en relación con el aceite de pescado en la mezcla es de aproximadamente el 1 al 10 %, preferiblemente desde aproximadamente el 2 hasta el 8 %. La mezcla, en base libre de líquido auxiliar, se alimenta en la columna de destilación a vacío, a la velocidad descrita anteriormente y las condiciones de destilación son las mismas que las descritas anteriormente sin líquido auxiliar, pero el primer destilado comprende adicionalmente también el líquido auxiliar.

b) Destilación del primer destilado.

El primer destilado se alimenta en una columna de destilación a vacío a una velocidad de desde 10 hasta 350 kg/h por m² de superficie de evaporación, preferiblemente desde 50 hasta 200 kg/h por m².

El procedimiento de destilación del primer destilado da como resultado la producción de un segundo destilado que se condensa en el condensador interno, y un segundo residuo que comprende colesterol y ácidos grasos libres.

El segundo destilado y el segundo residuo abandonan la columna de destilación a vacío por separado y se recogen a la salida de la columna.

El segundo residuo es una composición que comprende al menos el 20 % de colesterol y al menos el 15 % de ácidos grasos poliinsaturados, en el que los ácidos grasos poliinsaturados principales son ácido eicosapentaenoico y ácido docosahexaenoico y pueden usarse como componente que contiene colesterol para piensos para gambas y camarones que tiene la ventaja adicional de ser también un componente que contiene ácidos grasos esenciales y que tiene sorprendentemente un nivel de contaminantes antropógenos menor que el aceite de pescado.

Si se desea, el segundo residuo puede volver a destilarse una vez o más en una columna de destilación a vacío en las condiciones anteriores para aumentar el contenido de colesterol y también mejorar el color de la composición.

Descripción detallada del procedimiento 2

El procedimiento 2 comprende las etapas a) y b) anteriores, y adicionalmente comprende las siguientes etapas c) y d).

c) Esterificación del segundo residuo

El segundo residuo se alimenta a un recipiente cerrado. En una realización, la presión del recipiente cerrado es de menos de 25000 Pa (250 mbar), preferiblemente menos de 5000 Pa (50 mbar), lo más preferiblemente menos de 500 Pa (5 mbar) En una realización, la temperatura del recipiente cerrado es de entre 50 y 250 °C, preferiblemente entre 100 y 180 °C, durante un periodo de tiempo requerido para hacer reaccionar el colesterol y los ácidos grasos libres para formar una mezcla esterificada que comprende ésteres de colesterol. En una realización, la presión del recipiente cerrado es de menos de 25000 Pa (250 mbar), preferiblemente menos de 5000 Pa (50 mbar), lo más preferiblemente menos de 500 Pa (5 mbar) y la temperatura del reactor es de entre 50 y 250 °C, preferiblemente entre 100 y 180 °C durante un periodo de tiempo requerido para hacer reaccionar el colesterol y los ácidos grasos libres para formar una mezcla esterificada que comprende ésteres de colesterol. Habitualmente, un periodo de tiempo de desde aproximadamente 1 hasta 72 horas de hacer reaccionar en las condiciones anteriores bastará para completar la reacción de esterificación y para obtener una mezcla esterificada.

Si se desea, la reacción de esterificación puede acelerarse usando un catalizador tal como ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico, Amberlite, lipasa, etc. Después de la reacción de esterificación, se retira el catalizador mediante técnicas bien conocidas por un experto en la técnica, para obtener una mezcla esterificada libre de catalizador.

d) Destilación de la mezcla esterificada

La mezcla esterificada se alimenta en una columna de destilación a vacío, generalmente a una velocidad de desde 50 hasta 300 kg/h por m² de superficie de evaporación, preferiblemente desde 100 hasta 250 kg/h por m². En una realización, la temperatura de evaporación es de entre 150 °C y 260 °C, preferiblemente entre 170 °C y 240 °C. En una realización, la presión de columna es de entre 0,01 Pa y 50 Pa (0,0001 mbar y 0,5 mbar) preferiblemente entre 0,1 y 5 Pa (0,001 y 0,05 mbar). En una realización, la temperatura de evaporación es de entre 150 °C y 260 °C, preferiblemente entre 170 °C y 240 °C, y la presión de columna es de entre 0,01 Pa y 50 Pa (0,0001 mbar y 0,5 mbar) preferiblemente entre 0,1 Pa y 5 Pa (0,001 mbar y 0,05 mbar). El procedimiento de destilación da como

resultado un tercer destilado y un tercer residuo.

El tercer destilado se condensa en el condensador interno, y el tercer residuo que comprende ésteres de colesterol de ácidos grasos abandonan la columna por separado y se recogen a la salida de la columna.

5 El tercer residuo es una composición que comprende al menos el 50 % de ésteres de colesterol, comprendiendo los ésteres de colesterol al menos el 20 % de ésteres de colesterol de ácidos grasos poliinsaturados, principalmente éster de colesterol de ácido eicosapentaenoico y éster de colesterol de ácido docosahexaenoico y puede usarse como componente que contiene colesterol para piensos para gambas y camarones que tiene la
10 ventaja adicional de ser también un componente que contiene ácidos grasos esenciales y que tiene sorprendentemente un nivel de contaminantes antropógenos por debajo del límite de cuantificación (LOQ).

15 El primer destilado de ambos procedimientos es un producto de desecho con una alta concentración de contaminantes orgánicos persistentes (POP), que puede utilizarse como combustible. Por tanto, mediante los procedimientos de la presente invención, el colesterol y los ácidos grasos libres considerados como impurezas del aceite de pescado se convierten en productos de valor añadido y con un contenido de POP muy por debajo de las normas regulatorias actuales y son muy adecuados como componente para pienso para gambas y camarones.

20 Puede obtenerse una mejor comprensión de la presente invención a la luz de los siguientes ejemplos que se exponen para ilustrar, pero no deben interpretarse como que limitan la presente invención.

Ejemplo de referencia 1 (que no forma parte de la invención reivindicada).

25 Componente que contiene colesterol, EPA y DHA para piensos para gambas y camarones a partir de aceite de sardina.

30 Se alimentaron 240 kg de aceite de sardina a una columna de destilación de recorrido corto VK 83 y se destilaron a la temperatura de 253 °C y la presión de 3 Pa (0,03 mbar). Se fijó la temperatura del condensador a 50 °C. Se obtuvo un destilado D1 en la cantidad de 18,6 kg junto con un aceite de sardina residual, R1.

A continuación, se alimentaron 10 kg de destilado D1 a una columna de destilación de recorrido corto VK 83 a la temperatura de 170 °C y la presión de 1 Pa (0,01 mbar). Se fijó la temperatura del condensador a 40 °C. Se obtuvo un residuo R2 en la cantidad de 3,3 kg. La tabla 1 presenta los resultados analíticos para el ejemplo 1.

35 Tabla 1. Resultados analíticos para el ejemplo 1

	Aceite de sardina	de Destilado D1	Residuo R2
Colesterol libre, mg/g	9,3	118,6	288,4
Colesterol total, mg/g	9,6	118,9	298,5
Éster de colesterol ¹ , mg/g	0,5	0,5	17,0
Materia no saponificable, %	1,47	16,01	30,47
Índice de acidez, mg de KOH/g	14,4	171,3	133,4
(EPA + DHA) libres, %	0,5	6,8	18,2
Dioxinas, furanos y PCB similares a dioxinas, TEQ ppt (límite unido)	1,61	16,96	0,35
PCB 209, ppb (límite unido)	17,21	218,12	4,28
PAH totales, ppb	28,15	328,63	6,50
Pesticidas, ppb	21,0	248,5	<LOQ
As inorgánico, ppm	3,2	<LOQ	<LOQ
Metales pesados, ppm	0,06	<LOQ	<LOQ

¹ Como mg de oleato de colesterol/g de muestra; LOQ: Límite de cuantificación

40 Tal como puede observarse, un gránulo formulado que comprende como máximo el 3 % de residuo R2, un producto del procedimiento 1, es suficiente para cumplir el requisito de colesterol de gambas y camarones, eliminando de ese modo la necesidad de usar colesterol derivado de lanolina, y también es suficiente para cumplir los requisitos de EPA y DHA de dichos crustáceos sin la necesidad de incluir aceite de pescado en el pienso.
45 Además, dado que el contenido total de grasas o lípidos en el gránulo formulado para gambas y camarones es de desde el 6 hasta el 9 %, sigue habiendo una amplia oferta de fuentes adicionales de lípidos, tales como aceites

vegetales, para satisfacer los requisitos de dos ácidos grasos esenciales adicionales de los crustáceos, el ácido linoleico (LA) y ácido alfa-linolénico (ALA).

- 5 En R1, no hubo aumento en los ácidos grasos trans y la suma de EPA y DHA era un 2 % mayor que en el aceite de sardina utilizado; y los contaminantes antropógenos tóxicos y/o dañinos estaban por debajo de los límites regulatorios para los POP en aceites de pescado.

Ejemplo 2

- 10 Componente que contiene colesterol, EPA y DHA para piensos para gambas y camarones a partir de aceite de anchoa.

- 15 Se mezclaron 240 kg de aceite de anchoa con 14,4 kg de líquido auxiliar que tenía la composición expuesta en la tabla 2, y se alimentó la mezcla a una columna de destilación de recorrido corto VK 83 y se destiló a la temperatura de 245 °C y la presión de 1 Pa (0,01 mbar). Se fijó la temperatura del condensador a 20 °C. Se obtuvo un destilado D1 en la cantidad de 25,9 kg junto con un aceite de anchoa residual R1.

- 20 A continuación, se alimentaron 22 kg de destilado D1 a una columna de destilación de recorrido corto VK 83 a la temperatura de 164 °C y la presión de 0,5 Pa (0,005 mbar). Se fijó la temperatura del condensador a 20 °C. Se obtuvo un residuo R2 en la cantidad de 6,0 kg. La tabla 3 presenta los resultados analíticos para el ejemplo 2.

Tabla 2: Composición del líquido auxiliar en el ejemplo 2.

Éster etílico de ácidos grasos	Concentración de la composición, %
Éster etílico del ácido mirístico (C14:0).	6,6
Éster etílico del ácido palmítico (C16:0)	8,2
Éster etílico del ácido palmitoleico (C16:1)	46,4
Éster etílico del ácido esteárico (C18:0)	1,9
Éster etílico del ácido oleico (C18:1)	29,3
Éster etílico del ácido linoleico (C18:2)	4,1
Éster etílico del ácido alfa-linolénico (18:3)	3,5

- 25 Tabla 3. Resultados analíticos para el ejemplo 2

	Aceite anchoa	de Destilado D1	Residuo R2
Colesterol libre, mg/g	9,1	81,4	246,3
Colesterol total, mg/g	10,2	81,7	254,5
Éster de colesterol ¹ , mg/g	1,8	0,5	13,8
Materia no saponificable, %	1,71	12,28	26,09
Índice de acidez, mg de KOH/g	7,1	168,4	133,5
(EPA + DHA) libres, %	0,5	4,3	15,5
Dioxinas, furanos y PCB similares a dioxinas, TEQ ppt (límite unido)	2,87	18,96	0,28
PCB 209, ppb (límite unido)	24,97	168,21	2,72
PAH totales, ppb	27,3	231,2	3,4
Pesticidas, ppb	8,1	77,3	<LOQ
As inorgánico, ppm	3,5	<LOQ	<LOQ
Metales pesados, ppm	0,02	<LOQ	<LOQ

¹ Como mg de oleato de colesterol/g de muestra; LOQ: Límite de cuantificación

- 30 Tal como puede observarse, un gránulo formulado que comprende como máximo el 3 % de residuo R2, un producto del procedimiento 1, es suficiente para cumplir el requisito de colesterol de gambas y camarones, eliminando de ese modo la necesidad de usar colesterol derivado de lanolina, y también es suficiente para cumplir los requisitos de EPA y DHA de dichos crustáceos sin la necesidad de incluir aceite de pescado en el pienso. Además, dado que el contenido total de grasas o lípidos en el gránulo formulado para gambas y camarones es de

desde el 6 hasta el 9 %, sigue habiendo una amplia oferta de fuentes adicionales de lípidos, tales como aceites vegetales, para satisfacer los requisitos de dos ácidos grasos esenciales adicionales de los crustáceos, el ácido linoleico (LA) y ácido alfa-linolénico (ALA).

5 En R1, no hubo aumento en los ácidos grasos trans y la suma de EPA y DHA era un 3 % mayor que en el aceite de anchoa utilizado; y los contaminantes antropógenos tóxicos y/o dañinos estaban por debajo de los límites regulatorios para los POP en aceites de pescado.

Ejemplo 3.

10 Componente que contiene colesterol, EPA y DHA para piensos para gambas y camarones a partir de aceite de sardina.

15 Se calentaron 250 kg de aceite de sardina con 2 kg de arcilla blanqueadora a 70 °C y a un vacío de 5000 Pa (50 mbar) en un recipiente con agitación durante 30 minutos. Después de separar la arcilla mediante filtración, se obtuvieron 245 kg de aceite de sardina blanqueado.

20 Se mezclaron 240 kg de aceite de sardina blanqueado con 10 kg de líquido auxiliar de la composición mostrada en la tabla 2 anterior, y se alimentó la mezcla a una columna de destilación de recorrido corto VK 83 y se destiló a la temperatura de 245 °C y la presión de 0,8 Pa (0,008 mbar). Se fijó la temperatura del condensador a 20 °C. Se obtuvo un destilado D1 en la cantidad de 21,3 kg junto con un aceite de sardina residual R1.

25 A continuación, se alimentaron 15 kg de destilado D1 a una columna de destilación de recorrido corto VK 83 a la temperatura de 167 °C y la presión de 0,4 Pa (0,004 mbar). Se fijó la temperatura del condensador a 20 °C. Se obtuvo un residuo R2 en la cantidad de 4,4 kg. La tabla 4 presenta los resultados analíticos para el ejemplo 3.

Tabla 4. Resultados analíticos para el ejemplo 3

	Aceite de sardina	Destilado D1	Residuo R2
Colesterol libre, mg/g	7,5	82,5	224,1
Colesterol total, mg/g	8,2	83,9	239,4
Éster de colesterol ¹ , mg/g	1,2	2,4	25,7
Materia no saponificable, %	1,66	13,04	24,70
Índice de acidez, mg de KOH/g	7,3	171,0	148,6
(EPA + DHA) libres, %	0,7	7,6	26,8
Dioxinas, furanos y PCB similares a dioxinas, TEQ ppt (límite unido)	3,61	17,08	0,21
PCB 209, ppb (límite unido)	17,45	247,49	1,87
PAH totales, ppb	22,1	256,4	4,9
Pesticidas, ppb	12,9	142,7	<LOQ
As inorgánico, ppm	5,2	<LOQ	<LOQ
Metales pesados, ppm	0,04	<LOQ	<LOQ

30 ¹ Como mg de oleato de colesterol/g de muestra; LOQ: Límite de cuantificación

35 Tal como puede observarse, un gránulo formulado que comprende como máximo el 3 % de residuo R2, un producto del procedimiento 1, es suficiente para cumplir el requisito de colesterol de gambas y camarones, eliminando de ese modo la necesidad de usar colesterol derivado de lanolina, y también es suficiente para cumplir los requisitos de EPA y DHA de dichos crustáceos sin la necesidad de incluir aceite de pescado en el pienso. Los niveles de POP están muy por debajo de los límites de la regulación internacional para estos contaminantes y son incluso menores que los del aceite de sardina de partida. Más del 95 % de la materia no saponificable original diferente de colesterol se retira del aceite de sardina.

40 En R1, no hubo un aumento en ácidos grasos trans y la suma de EPA y DHA era un 3 % mayor que la del aceite de sardina utilizado; y los contaminantes antropógenos tóxicos y/o dañinos estaban por debajo de los límites regulatorios para POP en aceites de pescado.

Ejemplo 4.

Ésteres colesterílicos de aceite de caballa.

5 Se mezclaron 250 kg de aceite de caballa con 15 kg de líquido auxiliar que tenía la composición expuesta en la tabla 2, y se alimentó la mezcla a una columna de destilación de recorrido corto VK 83 y se destiló a la temperatura de 241°C y la presión de 0,6 Pa (0,006 mbar). Se fijó la temperatura del condensador a 20 °C. Se obtuvo un destilado D1 en la cantidad de 23,2 kg junto con un aceite de caballa residual R1.

10 A continuación, se alimentaron 15 kg de destilado D1 a una columna de destilación de recorrido corto VK 83 a la temperatura de 155 °C y la presión de 0,4 Pa (0,004 mbar). Se fijó la temperatura del condensador a 20 °C. Se obtuvo un residuo R2 en la cantidad de 4,1 kg. Se calentaron 3 kg de residuo R2 a 160 °C y a un vacío de 6000 Pa (60 mbar) en un recipiente con agitación durante 12 horas que produjo aproximadamente 2,9 kg de producto esterificado.

15 A continuación, se alimentaron 2 kg de producto esterificado a una columna de destilación de recorrido corto VK 83 a la temperatura de 252°C y la presión de 2 Pa (0,02 mbar). Se obtuvo un residuo de destilación R3 en la cantidad de 1,4 kg. La tabla 5 presenta los resultados analíticos para el ejemplo 4.

Tabla 5. Resultados analíticos para el ejemplo 4.

	Aceite de caballa	Residuo R3
Colesterol libre, mg/g	10,5	1,0
Colesterol total, mg/g	11,4	503,2
Éster de colesterol ¹ , mg/g	1,6	873,4
Materia no saponificable, %	1,42	51,05
Índice de acidez, mg de KOH/g	5,1	0,6
(EPA + DHA), %	0,4 (free)	26,7 (total, principalmente esterificado)
Dioxinas, furanos y PCB similares a dioxinas, ppt (límite unido)	3,09	<LOQ
PCB 209, ppb (límite unido)	16,04	<LOQ
PAH totales, ppb	14,2	<LOQ
Pesticidas, ppb	4,7	<LOQ
As inorgánico, ppm	5,7	<LOQ
Metales pesados, ppm	0,03	<LOQ

¹ Como mg de eicosapentaenoato de colesterilo/g de muestra; LOQ: Límite de cuantificación

20 Tal como puede observarse, un gránulo formulado que comprende como máximo el 3 % de residuo R3, un producto del procedimiento 2, es suficiente para cumplir el requisito de colesterol de gambas y camarones, eliminando de ese modo la necesidad de usar colesterol derivado de lanolina, y también es suficiente para cumplir los requisitos de EPA y DHA de dichos crustáceos sin la necesidad de incluir aceite de pescado en el pienso. Además, dado que el contenido total de grasas o lípidos en el gránulo formulado para gambas y camarones es de desde el 6 hasta el 9 %, sigue habiendo una amplia oferta de fuentes adicionales de lípidos, tales como aceites vegetales, para satisfacer los requisitos de dos ácidos grasos esenciales adicionales de los crustáceos, el ácido linoleico (LA) y ácido alfa-linolénico (ALA).

30 La concentración de dioxinas, furanos, dioxinas similares a PCB, PAH y arsénico inorgánico estaban por debajo del límite de detección. El contenido de materia no saponificable en el producto diferente del colesterol es de menos del 1 %.

35 En R1, no hubo un aumento en los ácidos grasos trans y la suma de EPA y DHA era un 2 % mayor que la del aceite de caballa utilizado; y los contaminantes antropógenos tóxicos y/o dañinos estaban por debajo de los límites regulatorios para los POP en aceites de pescado.

Ejemplo 5

Análisis de contaminantes de éster colesterílico de aceite de anchoa.

40 Se procesó aceite de anchoa como en el ejemplo 4 para proporcionar un producto R3 con el 51,7 % de colesterol total y el 25,3 % de EPA+DHA. El contenido de materia no saponificable libre de colesterol en R3 estaba por debajo del 1 %.

Se realizó un análisis exhaustivo de contaminantes mostrado en la siguiente tabla 6 en el destilado D1, el residuo R3 y el aceite de anchoa.

Tabla 6

5

		Aceite de anchoa	D1	R3
Dioxinas y furanos (17 PCDD/F)	WHO(2005)-PCDD/F TEQ (límite unido), pg/g	0,114	1,09	<LOQ
Bifenilos policlorados (12 WHO PCB)	WHO(2005)-PCB TEQ (límite unido), pg/g	1,87	7,87	<LOQ
Bifenilos policlorados (6 ICES PCB)	6 ndl-PCB total (límite unido), ng/g	8,58	47,3	<LOQ
TEQ-totales WHO-PCDD/F y PCB	WHO(2005)-PCDD/F + PCB TEQ (límite unido), pg/g	1,98	8,96	<LOQ
PCB 209, 209 bifenilos policlorados en total	Mono- a decaCB total (límite unido), ng/g	31,2	177,9	<LOQ
Éteres de bifenilos polibromados (24 PBDE)	suma de 24 BDE (excl. LOQ), ng/g	0,532	5,65	<LOQ
2-cloropropano-1,3-diol unido a éster (éster de 2-MCPD)	2-MCPD total (libre y unido), µg/kg	220	1100	<LOQ
3-cloropropano-1,2-diol unido a éster (éster de 3-MCPD)	3-MCPD total (libre y unido), µg/kg	160	4400	<LOQ
3-cloropropano-1,2-diol unido a éster (éster de 3-MCPD) y glicidilo (éster de glicidilo)	3-MCPD total (libre y unido), µg/kg	460	7000	<LOQ
Arsénico (As)	Arsénico (As), mg/kg	8,3	0,7	<LOQ
Benzo(a)pireno	Benzo(a)pireno, µg/kg	0,7	6,3	<LOQ
Pesticidas organoclorados y piretroides	DDT (total), mg/kg	0,01	0,077	<LOQ
Pesticidas organoclorados y piretroides	DDE, p,p', mg/kg	0,01	0,069	<LOQ
PBDE metoxilados (MeO-)	2-MeO-PBDE-68, ng/g	0,3	21,9	<LOQ
PBDE metoxilados (MeO-)	2-MeO-PBDE-47, ng/g	0,2	22,6	<LOQ

LOQ: Límite de cuantificación

2-MeO-PBDE-68 y 2-MeO-PBDE-47 son PBDE metoxilados que se producen de manera natural que se acumulan en el aceite de pescado a través de la red trófica marina, pero también pueden originarse mediante biotransformación de los PBDE.

10

El ejemplo 5 es una prueba adicional de la alta eficacia del procedimiento 2 para producir una composición de colesterol a partir de aceite de pescado libre de contaminantes antropógenos y también libre de contaminantes que se producen de manera natural, y al mismo tiempo conduce a un aceite de pescado libre de contaminantes de alta calidad adecuado para el consumo animal o humano o para la elaboración de concentrados de EPA y DHA.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir una composición, que comprende las etapas de:
 - 5 (a) destilar un aceite de pescado en mezcla con un líquido auxiliar en una columna de destilación a vacío a una temperatura de evaporación de 180 a 280 °C y una presión de columna de 0,1 a 10 Pa (de 0,001 a 0,1 mbar) para obtener un primer residuo y un primer destilado, en el que el líquido auxiliar es un líquido que se destila a una temperatura de entre 150 °C y 300 °C a una presión de entre 0,01 Pa y 500 Pa (0,0001 mbar y 5 mbar), es miscible con colesterol y comprende uno o más ésteres etílicos de ácidos grasos, y
 - 10 (b) destilar el primer destilado en una columna de destilación a vacío a una temperatura de evaporación de entre 140 y 220 °C y una presión de columna de entre 0,1 y 10 Pa (0,001 y 0,1 mbar) para obtener un segundo destilado y un segundo residuo,
 - 15 en el que el segundo residuo es una composición que tiene un contenido menor de contaminantes antropógenos que el aceite de pescado y comprende al menos el 20 % en peso de colesterol y al menos el 15 % en peso de ácidos grasos poliinsaturados, basado en el 100 % de peso total de la composición, en el que los ácidos grasos poliinsaturados comprenden ácido eicosapentaenoico y ácido docosahexaenoico.
 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la razón en peso del líquido auxiliar con respecto al aceite de pescado en la mezcla es de aproximadamente 1:100 a 10:100.
 - 25 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la columna de destilación a vacío es una columna de destilación de recorrido corto.
 4. Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que el aceite de pescado se alimenta en la columna de destilación a vacío en la etapa (a) a una velocidad de 1 a 150 kg/h por m² de área de evaporador.
 - 30 5. Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que la mezcla se alimenta en la columna de destilación a vacío a una velocidad de 1 a 150 kg/h por m² de área de evaporador.
 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el primer destilado se alimenta a una columna de destilación a vacío en la etapa (b) a una velocidad de 10 a 350 kg/h por m² de área de evaporador.
 - 35 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los ácidos grasos se seleccionan de ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido alfa-linolénico y cualquier combinación de los mismos.
 - 40 8. Procedimiento para producir una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además las etapas de:
 - 45 c) esterificar el segundo residuo para obtener una mezcla que comprende ésteres colesterílicos, y
 - 50 d) destilar la mezcla que comprende ésteres de colesterol en una columna de destilación a vacío para obtener un tercer destilado y un tercer residuo,
 - 55 en el que el tercer residuo es una composición que tiene un contenido menor de contaminantes antropógenos que el aceite de pescado y comprende al menos el 50 % en peso de ésteres colesterílicos, comprendiendo los ésteres colesterílicos al menos el 20 % en peso de ésteres colesterílicos de ácidos grasos poliinsaturados, basado en el 100 % de peso total de la composición, y
 - en el que los ésteres colesterílicos de ácidos grasos poliinsaturados comprenden ésteres colesterílicos de ácido eicosapentaenoico y ésteres colesterílicos de ácido docosahexaenoico.
 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el segundo residuo en la etapa (b) se alimenta a un recipiente cerrado a una presión de menos de 25000 Pa (250 mbar) y se calienta a una temperatura de 50 a 200 °C durante un periodo de tiempo de entre 1 y 72 horas para obtener una mezcla esterificada.
 - 60 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la mezcla esterificada se alimenta a la columna de destilación a vacío a una velocidad de 50 a 300 kg/h por m² de área de evaporador.
 - 65 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que la etapa (d) se realiza a una temperatura de evaporación de 150 a 260 °C y una presión de columna de 0,01 Pa a 50 Pa (de

0,0001 mbar a 0,5 mbar).