

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 447856	(10) AT
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 12-5-76	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
20031/75 5031/76	13-5-75 9-2-76	Inglaterra Inglaterra

6 ABR. 1977

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL A 23 B	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA BLANQUEAR EL PESCADO.

(71) SOLICITANTE (S)
INTEROX CHEMICALS LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Hamover House, 14 Hanover Square, London W1R OBE INGLATERRA

(72) INVENTOR (ES)
Allan Ricahrd Hughes, Joseph Edmund McCrudden, Barry James Richard Mayes y John Edwin Braid, todos ellos de nacionalidad britanica los cuales han cedido sus derechos a la compania solicitante.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

TF.

1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

10

Esta invención se refiere a un procedimiento de blanqueo de carne de pescado oscura, tal como recortes esqueléticos del bacalao. El pescado se blanquea en estado no disuelto a la temperatura ambiente con una solución acuosa diluída de peróxido de hidrógeno (conteniendo opcionalmente un polifosfato), a un pH de 10,5 a 11,5. El peróxido de hidrógeno residual se elimina posteriormente de la carne blanqueada separada, por ejemplo por tratamiento con una solución acuosa de catalasa a un pH de 7,5 a 8,0. El pH del pescado se ajusta finalmente a un valor de 6 a 7, es decir, el pH del pescado natural, lavándolo con una solución acuosa de un ácido alimentario, por ejemplo ácido cítrico.

15

COMPENDIO DE LA INVENCION

20

25

30

Esta invención se refiere a un procedimiento de blanqueo del pescado. Después de formar los filetes de pescado blanco como bacalao, queda carne de pescado oscura y músculos próximos al esqueleto que habitualmente no son útiles para el consumo humano en la actualidad. En segundo lugar, a la vista de la escasez general de pescado blanco, existe un creciente deseo de utilizar el pescado de mares profundos, tales como merluza azul o cóleo que tienen la carne oscura. Sin embargo, la aceptabilidad de este pescado por el público en alimentos manufacturados como bastoncitos de pescado depende en alto grado del color y de la textura de los trozos de pescado. Así, es comercialmente interesante un procedimiento de blanqueo de la carne de pescado oscura para obtener un producto con un color y una textura aceptables.

En la patente británica 1.108.188, Libenson y Pirosky

1 describen un procedimiento para la extracción de proteínas
de pescado por tratamiento de este último durante 2 horas,
a un pH de 13 aproximadamente y a una temperatura de 50°C
y después de las operaciones de purificación, la solución
5 se desodoriza con una solución de peróxido a una concentra-
ción de 0,015 % en peso y a un pH de 8,5, a una temperatu-
ra mantenida a 80°C durante 2 horas. Este procedimiento es
extraordinariamente lento y requiere una instalación y un
gasto de energía considerable.

10 Una de las dificultades inherentes al empleo de una
solución acuosa de peróxido de hidrógeno a valores altos
del pH, del orden de 13 ó más, es que se extraen del pesca-
do sus valiosas proteínas, reduciendo con ello su valor nu-
tritivo.

15 En la patente británica 1.409.876, Astra Nutrition AB
describe el uso de peróxido de hidrógeno para decolorar la
carne de pescado a un pH no superior a 9,5 y a una tempera-
tura comprendida entre 30 y 70°C, preferiblemente entre 40
y 60°C. En un ejemplo comparativo, describen un tratamien-
20 to en el que los desperdicios de pescado se mezclan con so-
lución acuosa de hidróxido sódico, se maceran y calientan
(probablemente extrayendo así la proteína de pescado a la
solución) y después se mezclan con peróxido de hidrógeno y
posteriormente se calientan a 50°C, siendo el pH final de
25 10,5. Como la solución de peróxido de hidrógeno agregada
debe ser ácida, el pH inicial debe haber sido superior a
10,5. Se afirma que la proteína recuperada de la solución
es inadecuada como sucedáneo o complemento de las proteí-
nas animales que son utilizadas para el consumo humano, de-
30 bido a que su calidad nutritiva es inadecuada.

1 De acuerdo con esta invención, se proporciona un pro-
cedimiento de blanqueo del pescado que comprende las opera-
ciones de poner en contacto la carne oscura de pescado, en
5 estado no disuelto, con una solución acuosa diluida de pe-
róxido de hidrógeno, a un pH inicial de 10,5 a 11,5, sepa-
rar la carne de pescado de la solución cuando la carne ha
sido blanqueada hasta el grado deseado, eliminar cualquier
peróxido de hidrógeno residual del pescado y ajustar el pH
del mismo a un valor inferior o aproximadamente igual a
10 la neutralidad.

Aunque pueden emplearse temperaturas más altas de has-
ta unos 100°C, v.g. de 30 a 60°C, el blanqueo es convenien-
temente efectuado a una temperatura de 10 a 30°C y preferi-
blemente alrededor de la temperatura ambiente.

15 Durante el blanqueo, hemos observado que, sin la adi-
ción de cantidades adicionales de álcali, tal como hidróxi-
do sódico o carbonato sódico, el pH de la solución tiende
a desplazarse hacia abajo, por ejemplo un pH inicial de
10,5 puede descender hasta 10,2 aproximadamente. La inven-
20 ción incluye realizaciones en las que el pH se mantiene
prácticamente constante y también realizaciones donde se de-
ja que disminuya el pH.

Empleando un pH inicial de 10,5 a 11,6, hemos encon-
trado que el blanqueo requiere tiempos de reacción mucho
25 más cortos que si se emplea un pH inferior a 10. En espe-
cial, hemos encontrado que la velocidad de blanqueo a un pH
de 10,5 a 11,5 es por lo menos diez veces mayor que a un
pH de 9,5 ó menos. Son inherentemente interesantes unos
tiempos de reacción cortos ya que permiten una mayor produc-
30 ción utilizando el mismo equipo o permiten que un proceso

1 forme más fácilmente parte de una serie de procesos ligados
y además reduce al mínimo la cantidad de proteínas extraídas
a la solución y reduce al mínimo la posibilidad de que se
descompongan el pescado o las proteínas. Preferiblemente el
5 pH se mantiene entre 10,5 y 11,0.

Hemos encontrado que la incorporación de polifosfatos
a la solución de peróxido de hidrógeno puede dar lugar a un
producto con una textura mejorada o a un procedimiento mejo-
rado. Adecuadamente el polifosfato es un tripolifosfato alcal-
10 lino o alcalino-térreo, convenientemente tripolifosfato só-
dico.

En la práctica, la solución contiene preferiblemente
por lo menos 0,1 % de polifosfato, ventajosamente por lo menos
0,5 % de polifosfato y convenientemente hasta 10 % de poli-
15 fosfato, estando basados los porcentajes en el peso de la so-
lución. Mediante el uso de peróxido de hidrógeno acuoso con-
teniendo polifosfato, especialmente a una concentración de
0,9 a 10 % en peso de polifosfato, por lo menos bajo algunas
condiciones, puede obtenerse un blanqueo mejorado del pesca-
do, como demuestra una mayor velocidad de blanqueo o una ma-
yor blancura final. Asimismo, controlando el pH de la solu-
20 ción en presencia de polifosfato, podemos obtener un produc-
to con una textura más atractiva.

En la práctica, es importante que la carne de pes-
25 cado se ponga en contacto con un volumen suficiente de lí-
quido de manera que, por lo menos durante la mayor parte
del tiempo, la carne de pescado esté en contacto con la solu-
ción de peróxido de hidrógeno. Adecuadamente, la relación pon-
deral de pescado a solución debe estar comprendida entre
30 1:3 y 1:30, preferiblemente entre 1:4 a 1:8. Sin embargo,

1 mediante el uso de dispositivos mezcladores eficaces, tam-
bién pueden emplearse relaciones ponderales inferiores a 1:3
pero, en términos generales, a medida que aumenta la rela-
ción de solución a pescado, también aumenta la velocidad de
5 blanqueo.

La concentración de peróxido de hidrógeno en la solu-
ción puede variar entre amplios límites. Hemos encontrado
que son aceptables unas concentraciones comprendidas entre
0,5 y 1,0 % en peso, ya que en combinación con una relación
10 de pescado a solución de 1:4 a 1:8, estas concentraciones
permiten que se produzca el blanqueo superficial del pescado
a la temperatura ambiente en periodos del orden de 10 a 20
minutos. Sin embargo, también son aceptables las concentra-
ciones altas, por ejemplo de 1 a 5 % en peso, especialmente
15 si la solución ha de ser reutilizada de nuevo. En general,
cuanto mayor sea la concentración de peróxido de hidrógeno,
mayor es la velocidad de blanqueo de forma que las concen-
traciones de 0,05 % a 0,5 % en peso de peróxido de hidrógeno
son menos preferidas cuando se requiere un blanqueo rápido.
20 Hasta cierto punto, la disminución de las concentraciones de
peróxido de hidrógeno puede ser compensada por un aumento en
la relación de solución a pescado. Pueden emplearse con éxi-
to unas relaciones ponderales de pescado a peróxido de hi-
drógeno de 10:1 a 1000:1 y en la práctica es conveniente em-
25 plear proporciones no superiores a 50:1 aproximadamente, y
de preferencia entre 25:1 y 50:1, porque permiten que el
blanqueo se produzca a mayor velocidad que cuando se utilizan
relaciones mayores. Pueden utilizarse unas relaciones ponde-
rales de pescado a peróxido de hidrógeno inferiores a 10:1,
30 por ejemplo de 1:1 a 10:1, especialmente si ha de tratarse

1 más de un lote de pescado con la misma solución de peróxido de hidrógeno.

5 Convenientemente, el blanqueo a un pH mantenido a 10,5 aproximadamente, empleando peróxido de hidrógeno acuoso que contiene de 0,5 a 10 % en peso de tripolifosfato y de 0,5 a 1,0 % en peso de peróxido de hidrógeno, en una relación ponderal de carne de pescado a solución de 1:4 a 1:8, produce una carne de pescado blanqueada con una textura aceptable después de no más de unos 20 minutos, generalmente entre 10 y 20 minutos, a la temperatura ambiente.

10 Hemos encontrado que una forma conveniente de obtener un pH entre 10,5 y 11,5 es utilizar carbonato sódico o hidróxido sódico. De acuerdo con una modificación del procedimiento, el peróxido de hidrógeno se proporciona in situ por disolución de percarbonato sódico (calidad para alimentos y drogas). Por percarbonato sódico entendemos el producto de adición de peróxido de hidrógeno y carbonato sódico con la composición estequiométrica $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}_2$. En términos generales, el blanqueo utilizando una cantidad equivalente de percarbonato sódico tiene la ventaja de que la adición del carbonato para regular el pH se produce simultáneamente con la adición del peróxido de hidrógeno y, en consecuencia, simplifica el proceso.

25 Pueden utilizarse otros peróxihidratos siempre que los iones residuales puedan ser separados por lavado o sean aceptables.

30 Además del peróxido de hidrógeno y/o el percarbonato sódico, pueden emplearse pequeñas cantidades de peroxosulfatos de sodio, potasio o amonio. Una relación molar adecuada de peróxido de hidrógeno o percarbonato sódico al peroxosul-

1 fato es de 1:1 a 10:1.

5 Hemos encontrado que aunque el blanqueo superficial del pescado transcurre muy rápidamente a un pH de 10,5 a 11,5, el blanqueo es considerablemente más lento a medida que la solución de blanqueo tiene que penetrar lejos de la superficie. En consecuencia, para obtener una carne de pescado blanqueada de manera esencialmente uniforme, preferimos utilizar trozos relativamente pequeños tales como laminillas o carne macerada debido a la gran relación de superficie específica a volumen. La carne de pescado especialmente adecuada para el blanqueo siguiendo un procedimiento de acuerdo con esta invención es el material de desecho obtenido después de formar los filetes de pescado blanco como el bacalao. El material de desecho puede ser rebañado de los esqueletos de pescado por métodos mecánicos convencionales y tiene mal color, lo que lo hace menos aceptable para el consumo humano. Otro pescado adecuado es el pescado de mares profundos tales como cóleo y merluza azul, preferiblemente desmenuzado o macerado antes del tratamiento.

10

15

20 El pescado puede ser blanqueado en una sola etapa o en una serie de etapas. Un método apropiado consiste en emplear una técnica en contracorriente. Mediante este método puede hacerse un uso más eficiente del peróxido de hidrógeno. En general, a no ser que la relación de pescado a peróxido de hidrógeno sea inicialmente muy alta, por ejemplo alrededor de 1000:1, queda una cierta cantidad de peróxido en el pescado después de que se ha retirado la mayor parte de la solución. Este peróxido de hidrógeno residual puede ser eliminado por cualquier técnica habitual que no produzca residuos perjudiciales en o sobre el pescado. Así, parte puede

25

30

1 ser separada por lavado con agua o comprimiendo ligeramente
para escurrir el exceso de líquido. Un método preferido con-
siste en poner en contacto el pescado con una solución di-
5 luída de catalasa o ácido L-ascórbico o un agente reductor,
tal como sulfito sódico, preferiblemente a una concentra-
ción de 0,5 a 2,5 % en peso, o calentando el pescado rápi-
damente durante un periodo de algunos segundos hasta unos
10 100°C. También puede utilizarse una combinación de estos mé-
todos. Sin embargo, cuando se emplea catalasa, es preferible
ajustar el pH antes de separar el peróxido residual a un va-
lor ligeramente alcalino, v.g. a pH 7,5 a 8,0.

15 Para el consumo humano, el pescado, en general, no de-
be ser excesivamente ácido ni alcalino. Esto puede conse-
guirse lavando el pescado después de eliminar el peróxido
residual con un ácido tal como ácido acético, ácido cítrico,
ácido málico o ácido L-ascórbico, a un pH de 6 a 7, que es
el pH del pescado natural. Pueden utilizarse, en adición o
en sustitución, otros ácidos alimentarios aceptables.

20 Habiendo descrito ahora la invención en general, des-
cribiremos algunas realizaciones con más detalle, a título
de ejemplo.

EJEMPLO 1

25 En este ejemplo, se ponen en contacto 100 g de recor-
tes esqueléticos de bacalao, a la temperatura ambiente, con
400 ml de una solución acuosa que contiene 0,7 % en peso de
peróxido de hidrógeno, 0,4 % en peso de una mezcla de 40 %
en peso de carbonato sódico anhidro y 60 % en peso de hi-
dróxido cálcico. La solución tiene un pH de 11,0 aproxima-
30 damente. Los recortes de pescado se sumergen durante 10 minu-
tos, a una temperatura de 18°C y después se sacan, se fil-

1 tran, se comprimen ligeramente para separar la solución y
después se lavan con una solución que contiene 2,5 % en peso
de sulfito sódico. Mediante el ensayo de formación de comple-
5 jo de titanio se encuentra que el pescado resultante está
exento de peróxido de hidrógeno. Después el pescado se lava
con una solución al 0,1 % en peso de ácido L-ascórbico has-
ta que una suspensión del pescado tiene un pH de 7. Visual-
mente los recortes de pescado han cambiado de pardos a blan-
cos. Se realizaron medidas cuantitativas confirmatorias com-
10 parando el pescado con una serie de 12 baldosines para la
medida de la blancura, contruidos por Ciba-Geigy. Cada bal-
dosín presentaba una reflectancia predeterminada comprendida
entre 75 % y 98 %, medida utilizando una luz de una longitud
de onda de 494×10^{-9} m, comparándose la medida con un pa-
15 trón de sulfato bórico. Se eligió este método porque el pes-
cado suele presentarse con una superficie áspera más que li-
sa. La reflectancia del pescado aumentó desde un valor muy
inferior al 75 % hasta 82 % después del blanqueo.

EJEMPLO 2

20 En este ejemplo se siguió el procedimiento del Ejem-
plo 1 a excepción de que el pescado era merluza azul desme-
nuzada y la solución de peróxido de hidrógeno tenía una con-
centración de 0,3 % en peso. El pescado, antes de blanque-
arlo, tenía una reflectancia muy inferior al 75 % y después
25 de 18 horas de blanqueo, una reflectancia del 79 %.

EJEMPLO 3

30 Se ponen en contacto 100 g de recortes esqueléticos
pardos de bacalao, a la temperatura ambiente, con una solu-
ción alcalina acuosa de 418 g de peróxido de hidrógeno con-
teniendo 0,38 % en peso de carbonato sódico anhidro, 0,81 %

1 en peso de peróxido de hidrógeno y respectivamente 1 %, 4 %
y 7,5 % en peso de tripolifosfato sódico (calidad alimenta-
ria), habiéndose ajustado el pH de esta solución a 10,5 me-
5 diante la adición de hidróxido sódico acuoso (20 %). Los re-
cortes de pescado se agitan suavemente durante 15 minutos
a una temperatura de 21°C en la solución de peróxido de hi-
drógeno, cuyo pH se mantiene en 10,5 por adición de nuevas
cantidades de la solución acuosa de hidróxido sódico. Se
10 cuelean los recortes de pescado para separar la solución y
se comprimen ligeramente para extraer nuevas cantidades de
solución. Después los recortes se agitan con 300 ml de agua
durante 2 minutos y se repite el proceso de lavado dos ve-
ces más. Los recortes de pescado se suspenden en 400 ml de
15 agua, se ajustan a pH 7,5-8,0 con una solución de ácido cí-
trico al 10 % en peso/volumen y se tratan con 20 ml de una
solución acuosa reciente de catalasa conteniendo 0,2 mg
del reactivo sólido. La mezcla se agita suavemente durante
15 minutos, después de los cuales se encuentra, por el en-
sayo de formación del complejo de titanio, que está exenta
20 de peróxido de hidrógeno. Después el pH de la mezcla se
ajusta a 6,5 con una solución de ácido cítrico al 10 % en
peso/volumen. Se deja pasar tiempo suficiente para alcanzar
el equilibrio durante los ajustes de pH. Después se separa
25 el pescado y se lava como antes, se lava de nuevo con dos
porciones de agua (50 ml cada una) utilizando un filtro de
vacío y por ensayo con el papel indicador Universal se en-
cuentra que tiene un pH de 6.

30 Los productos se comparan con los recortes de bacalao
que han sido blanqueados, utilizando un método idéntico a
excepción de que la solución de blanqueo no contiene fosfa-

1 to. A simple vista los productos de acuerdo con este ejemplo son claramente más blancos y presentan una textura más aceptable.

5 El ensayo de formación del complejo de titanio para el peróxido de hidrógeno citado en los Ejemplos 1 y 3 es el siguiente:

10 Se agrega una muestra del agua de lavado o de la solución de lavado a una solución acuosa (al 5 % en peso/volumen) de oxalato de potasio y titanio, acidulada con ácido sulfúrico. La presencia de peróxido de hidrógeno se pone de manifiesto por la aparición de un color amarillo debido a la formación de ácido pertitánico.

15 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

20 1. Un procedimiento para blanquear el pescado que comprende las operaciones de poner en contacto la carne de pescado oscura, en estado no disuelto, con una solución acuosa diluída alcalina de peróxido de hidrógeno, separar la carne de pescado blanqueada de la solución y eliminar cualquier peróxido de hidrógeno residual del pescado, caracterizado porque el pH inicial de la solución es de 10,5 a 11,5 y, después de separar el peróxido de hidrógeno residual, el pH del pescado se ajusta finalmente a un valor inferior o
25 aproximadamente igual a la neutralidad.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el pH es inicialmente de 10,5 a 11.

30 3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el blanqueo se efectúa a una temperatura comprendida entre 10° y 30°C.

1 4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la carne de pescado se encuentra en forma subdividida, por ejemplo en forma de laminillas o es carne desmenuzada o macerada.

5 5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la solución contiene un polifosfato, por ejemplo un tripolifosfato alcalino o alcalino-térreo, preferiblemente tripolifosfato sódico.

10 6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, caracterizado porque la concentración de polifosfato es de 0,1 a 10,0 %, preferiblemente de 0,5 a 10,0 % en peso, calculado sobre el peso de la solución.

15 7. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la relación ponderal de pescado a solución está comprendida entre 1:3 y 1:30, preferiblemente entre 1:4 y 1:8.

20 8. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la concentración de peróxido de hidrógeno en la solución está comprendida entre 0,5 y 5,0 % en peso, preferiblemente entre 0,5 y 1,0 % en peso.

25 9. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la relación ponderal de pescado a peróxido de hidrógeno está comprendida entre 1:1 y 50:1, preferiblemente entre 10:1 y 25:1.

30 10. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el peróxido de hidrógeno residual se elimina por contacto de la carne de pescado blanqueada con una solución diluída de catalasa a un pH de 7,5 a 8,0.

1

11. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el ajuste final del pH del pescado por debajo o aproximadamente igual a la neutralidad, se realiza lavando el pescado con un ácido seleccionado entre el grupo formado por ácido acético, ácido cítrico, ácido málico o ácido L-ascórbico.

5

12. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA BLANQUEAR EL PESCADO.

10

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de catorce páginas mecanografiadas.

Madrid, 12 de Mayo de 1976
BERNARDO LUNGRÍA
P.P.

15

20

25

30