RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 459 618**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 79 16053**

(54) **Procédé de conservation de produits de la mer, composition pour la mise en œuvre de ce procédé et produits de la mer obtenus.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). **A 23 B 4/06.**

(22) Date de dépôt..... 22 juin 1979, à 14 h 52 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 3 du 16-1-1981.

(71) Déposant : DUTHEIL Didier, résidant en France.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Michel Lemoine,
1, rue de Stockholm, 75008 Paris.

2459618

La présente invention a trait à un procédé de conservation de produits de la mer, notamment de poissons et de crustacés. L'invention a également trait à une composition permettant la mise en oeuvre de ce procédé ainsi qu'aux produits de la mer et notamment aux poissons et crustacés obtenus.

Il existe actuellement un certain nombre de procédés de conservation du poisson. Certains de ces procédés, tels que la salaison ou le fumage, modifient considérablement les caractéristiques de la chair du poisson. D'autres se proposent de maintenir le poisson dans un état dit "naturel" et le plus utilisé d'entre eux consiste simplement à conserver le poisson dans la glace.

La conservation du poisson dans la glace peut théoriquement être relativement longue et efficace. Cependant, elle ne permet pas de remédier aux phénomènes qui se sont produits entre la mort du poisson et la mise en glace. En outre, l'expérience montre que, très fréquemment, cette conservation n'est pas effectuée avec tout le soin nécessaire; la quantité de glace est insuffisante et les caisses de poisson avec adjonction de glace sont souvent soumises à des pressions élevées lorsqu'on les empile les unes sur les autres, ce qui provoque une fusion plus rapide de la glace.

La présente invention se propose de remédier à ces différents inconvénients et de fournir un procédé permettant de traiter les produits de la mer et notamment le poisson pour leur conservation, en réduisant considérablement les pertes en poids et en matières nutritives et en permettant de conserver leur fraîcheur beaucoup plus longtemps. En outre, le procédé selon l'invention est peu onéreux, facile à mettre en oeuvre et ne présente aucune toxicité, le produit conservé possédant au contraire une teneur beaucoup plus réduite en substances toxiques et bactériennes.

L'invention a pour objet un procédé de conservation de produits de la mer et notamment de poissons et de crustacés, caractérisé par le fait que l'on compense au moins partiellement les pertes dues à la glycolyse et à la décomposition des triphosphates naturels, que l'on élimine le gellinogène et que l'on refroidit la chair à une température inférieure à +4°C.

Conformément à une caractéristique particulièrement avantageuse de l'invention, ces différentes étapes sont conduites

simultanément et se renforcent les unes les autres.

Ainsi selon un mode de mise en oeuvre particulièrement préféré de l'invention, on immerge le produit de la mer dans une solution aqueuse contenant des polyphosphates anorganiques peu ou moyennement condensés, tels que par exemple les diphosphates à longue chaîne, ainsi que des sucres réducteurs convenablement dissous ou mis en suspension, la solution contenant également une quantité suffisante de sel, tandis que simultanément, par l'adjonction de glace ou par d'autres moyens, on apporte à la chair les frigories nécessaires pour abaisser sa température à la valeur requise.

Ainsi l'invention permet de compenser l'effet de la glycolyse qui suit immédiatement la mort du poisson et se traduit par une formation d'acide lactique qui provoque une acidification croissante de la chair du poisson, une déshydratation et une expulsion de jus contenant des sucs chargés de substances minérales hautement nutritives.

Les sucres réducteurs et les polyphosphates précités permettent de tamponner l'acidification et de remonter le pH tout en compensant les pertes de substrat. La présence de ces polyphosphates permet, en outre, la dissolution du gellinogène, source notable de contamination bactérienne. Le polyphosphate remplace, de plus, l'action du triphosphate d'adénosine (ATP) normalement présent dans la chair musculaire et qui, après la mort, abandonne sa fonction de maintenir solubles l'actine et la myosine, constituants principaux des muscles.

L'action complexe des sucres réducteurs, des polyphosphates précités et du sel permet en outre de réhydrater les cellules de la chair et de leur fournir les constituants nécessaires pour maintenir une vie cellulaire proche de la normale.

Du fait que les produits utilisés ne sont pas transporteurs d'eau, la réhydratation peut s'expliquer par le fait que le procédé selon l'invention permet à nouveau à l'actine et à la myosine de s'enrober d'une enveloppe hydratée, les liaisons protidiques rencontrées au moment de l'abattage se trouvant en grande partie reconstituées. L'emploi du sel entraîne encore un léger déplacement du point isoélectrique et parallèlement une légère réhydratation supplémentaire des protéines.

En outre, lorsqu'on utilise la glace pour le refroidis-

sement, l'osmolarité importante de la solution accélère la fusion de la glace et permet de refroidir davantage le poisson, d'autant plus que la réhydratation s'effectue avec une eau considérablement refroidie.

Conformément à l'invention, les sucres réducteurs sont de préférence choisis dans le groupe constitué par le glucose, la maltodextrine, le lactose et le lévulose.

Les polyphosphates anorganiques peu ou moyennement condensés sont constitués de préférence par des diphosphates à longue chaîne, des tripolyphosphates, ou des pyro- et orthophosphates.

Le sel nécessaire qui facilite le refroidissement, est de préférence apporté par l'utilisation d'eau de mer ou d'eau de marais salants, ce qui présente l'avantage d'apporter aux cellules, outre la parité osmotique, les différents éléments utiles contenus dans l'eau de mer et notamment les métaux lourds qui permettent encore de favoriser la réhydratation. La teneur en sel est de préférence de 3,5 à 7%.

Les frigories sont de préférence apportées par de la glace mais peuvent également être apportées par d'autres moyens (refroidissement extérieur, neige carbonique etc...).

On peut, dans certains cas, ajouter des composés supplémentaires, tels que l'acide ascorbique à titre d'anti-oxydant ou du benzoate de sodium lorsque l'on traite des crustacés.

Conformément à l'invention, la teneur en sucre réducteur de la solution est de préférence comprise entre 4,6% et 8,8% (pourcentages en poids). Elle peut être avantageusement de l'ordre de 20 à 22 kg pour 100 litres d'eau de mer.

De façon préférée, on utilise un mélange de plusieurs desdits sucres, le mélange comportant de façon particulièrement préférée du lévulose.

De façon avantageuse, la quantité de diphosphates à longue chaîne peut être comprise entre 5 kg et 20 kg pour 100 litres d'eau et de préférence de l'ordre de 15 kg.

La quantité maximale de poisson ou de produits de la mer susceptibles d'être traités à la fois dans 100 litres de solution est de 60 à 110 kg, en fonction de leurs poids respectifs et de leur conformation.

Après traitement dans la solution, le restant de la solution peut encore être recyclé à condition simplement de complé-

ter la solution en volume par de la solution fraîche.

Le procédé selon l'invention peut également être mis en oeuvre par pulvérisation du produit de la mer à l'aide de la solution mais on préfère traiter la chair par immersion. Dans le cas de la pulvérisation, il est préférable d'effectuer cette pulvérisation pendant 2 minutes. En cas d'immersion,la durée d'immersion est au moins égale à 20 minutes et de préférence de l'ordre de 120 minutes.

L'invention a également pour objet une composition pour la mise en oeuvre de ce procédé qui est caractérisée par le fait qu'elle comporte un mélange pulvérulent de sucres réducteurs et de polyphosphates organiques peu ou moyennement condensés.

Les sucres réducteurs sont de préférence choisis dans le groupe constitué par le glucose, la maltodextrine, le lactose et le lévulose.

De préférence, le mélange pulvérulent comporte certains ou la totalité de ces sucres et de préférence toujours une certaine quantité de lévulose.

Les polyphosphates précités sont de préférence choisis parmi les diphosphates à longue chaîne, les tripolyphosphates, les hexamétaphosphates, les pyro- et orthophosphates.

De façon particulièrement avantageuse la proportion maximale de polyphosphates, en poids, est de 18%, le reste étant constitué essentiellement ou principalement par les sucres réducteurs.

La teneur en différents sucres réducteurs de la composition selon l'invention est de préférence la suivante:

- teneur en glucose 21%
- maltodextrine 43%
- lactose 7%
- lévulose 14%,

les pourcentages préférés pouvant varier de $\pm$ 15% par rapport à ces valeurs numériques.

La composition selon l'invention peut encore comporter différents adjuvants, notamment de l'acide ascorbique et/ou du benzoate de sodium. La teneur en benzoate de sodium est de préférence inférieure à $5^{o}/_{oo}$.

La composition selon l'invention est facilement soluble ou dispersable dans de l'eau douce ou de l'eau de mer.

L'invention a également pour objet les produits de la mer, et notamment les poissons et crustacés, ayant été traités par le procédé précité. Ces produits de la mer, et notamment les poissons, se caractérisent, lorsqu'ils sont conservés, par une apparence de fraîcheur, une peau sèche dépourvue ou pratiquement dépourvue de gellinogène ou mucus, un poids augmenté d'au moins 3% par rapport au poisson non traité conservé dans les mêmes conditions, une souplesse accrue de la chair, et une durée de conservation, entre 0 et +4°C, de l'ordre de 21 jours.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description suivante, faite à titre d'exemple non limitatif.

Exemple 1: traitement d'un poisson gras:

- Pour traiter 300 kg de poisson, on met dans un bac, muni d'une pompe de recyclage, 60 kg d'eau, 10 kg de composition pulvérulente, 2,5 à 3,5 kg de sel, 40 kg de glace.

La composition pulvérulente est composée de la façon suivante:

15% de diphosphates à longue chaîne;

21% de sucre (dextrose monohydraté : d-glucose cristallisé sous forme monohydratée);

43% de malto-dextrine (MD 02 à dextrose équivalent compris entre 11 et 14- Méthode Lane et Eynon);

14% de lévulose;

7% de lactose.

La solution est convenablement agitée sous l'effet de la pompe de recyclage pendant 10 à 20 minutes. Dès que la solution est correctement refroidie, les poissons sont immergés et la pompe de recyclage est amenée à débiter à son maximum:

- après 20 minutes de trempage la température à coeur des poissons est située entre 0 et +4°C;
- au bout de 90 minutes, on extrait le poisson qui a absorbé de 3,5 à 7% en poids de la solution;
- le poisson peut être conservé pendant 21 jours, sans glace, dans une enceinte permettant de maintenir la température à coeur du poisson inférieure à + 4°C.

Exemple 2: traitement d'un poisson maigre:

- Pour la même quantité de poisson que dans l'exemple 1, on utilise 50 kg d'eau de mer, 10 kg de composition pulvérulen-

te et 50 kg de glace hydrique.

La composition pulvérulente est composée de la même façon qu'à l'Exemple 1.

On laisse le poisson dans la solution pendant une durée variant de 20 à 120 minutes.

Après extraction, les poissons peuvent être conservés comme dans l'Exemple 1.

Exemple 3: traitement de crustacés, notamment des langoustines et crevettes:

- Pour un traitement de 80 kg de crustacés, on introduit dans le bac:

40 kg d'eau, 10 kg de composition pulvérulente, 3,5 kg de sel et 60 kg de glace hydrique.

La composition pulvérulente est composée de la même façon qu'à l'Exemple 1, mais comprend en plus 4°/$_{oo}$ de benzoate de sodium.

La durée d'immersion est de 120 minutes.

Après extraction, on conserve les crustacés en caisse isothermique, remplie sous enveloppe de papier sulfurisé noir, la caisse étant garnie le plus parfaitement possible en vue de neutraliser les échanges thermiques intérieurs.

On constate, en outre, que le noircissement qui se produit derrière la tête, et qui est dû aux enzymes du système respiratoire, est évité.

Exemple 4: traitement de filets de poisson:

- Pour 130 kg de filets, on utilise:

50 kg d'eau, 10 kg de composition pulvérulente, 3,5 kg de sel, et 50 kg de glace hydrique.

La composition pulvérulente est constituée de la même façon qu'à l'Exemple 1.

Après une durée de 90 minutes, on extrait les filets qui sont conservés de la même façon qu'à l'Exemple 3.

Dans les quatre exemples précédents, ainsi que dans les différents modes de mise en oeuvre du procédé utilisant une immersion, il n'est pas nécessaire de jeter la solution après usage. Il suffit de la compléter à son volume initial par la quantité correspondante de solution fraîche. Le renouvellement de la solution doit cependant être effectué au bout d'un certain temps, au moins une fois par semaine.

Exemple 5: traitement d'un poisson par pulvérisation:

- le traitement est effectué de la façon suivante:

le poisson passe en simple couche dans un tunnel, sur un tapis fait d'un treillage en acier inoxydable; la solution pulvérisée est composée de 60 kg d'eau, 3,5 kg de sel et 25 kg de composition pulvérulente;

- la composition pulvérulente est constituée de la même façon qu'à l'Exemple 1.

La proportion de glace hydrique entrant dans la composition d'une solution est fluctuante. Elle est calculée et ajustée en fonction de la température à coeur initiale des produits à traiter et régulée en fonction de la température de l'eau mise en oeuvre par rapport à l'objectif final: atteindre une température à coeur entre 0°C et +4°C pour les produits traités, en un minimum de temps.

L'absence de toxicité de la composition selon l'invention a été étudiée chez les animaux d'essai par administration en solution aqueuse saturée (concentration supérieure à 25 g pour 100 ml), après avoir ramené le pH de la solution entre 6 et 7 par addition d'une solution diluée d'acide chlorhydrique. Aucune toxicité n'a pu être mise en évidence, la D.L. 50 ne pouvant être calculée, même pour une dose de 15 g par kg.

REVENDICATIONS

1. Procédé de conservation de produits de la mer, et notamment de poissons et de crustacés, caractérisé par le fait que l'on compense au moins partiellement les pertes dues à la glycolyse et à la décomposition des triphosphates naturels, que l'on élimine le gellinogène et que l'on refroidit la chair à une température inférieure à +4°C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on effectue simultanément les différentes étapes du procédé.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que l'on traite le produit de la mer avec, ou que l'on l'immerge dans, une solution aqueuse contenant des polyphosphates anorganiques peu ou moyennement condensés ainsi que des sucres réducteurs convenablement dissous ou mis en suspension, la solution contenant également une quantité suffisante de sel, tandis que simultanément on apporte à la chair les frigories nécessaires pour abaisser sa température.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que les sucres réducteurs sont choisis dans le groupe constitué par le glucose, la maltodextrine, le lactose et le lévulose.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 et 4, caractérisé par le fait que les polyphosphates sont choisis dans le groupe formé par les diphosphates à longue chaîne, les tripolyphosphates, les pyro- et orthophosphates.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que la teneur de la solution en sucres réducteurs est comprise entre 4,6% et 8,8%.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé par le fait que la teneur en diphosphates à longue chaîne est comprise entre 5 kg et 20 kg pour 100 litres d'eau.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, caractérisé par le fait que l'apport de sel est obtenu par l'utilisation d'eau de mer ou de marais salants.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 8, caractérisé par le fait que les frigories sont apportées par de la glace.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 9, caractérisé par le fait que l'on ajoute à la solution de

l'acide ascorbique à titre d'antioxydant.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 10, caractérisé par le fait que l'on ajoute à la solution, du benzoate de sodium pour traiter les crustacés.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 11, caractérisé par le fait que la durée d'immersion est au moins égale à 20 minutes.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 11, caractérisé par le fait que l'on applique la solution par pulvérisation.

14. Composition pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait qu'elle comporte un mélange pulvérulent de sucres réducteurs et polyphosphates organiques peu ou moyennement condensés.

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que le mélange pulvérulent comporte au moins un des sucres réducteurs choisis dans le groupe formé par le glucose, la maltodextrine, le lactose et le lévulose.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 et 15, caractérisée par le fait que les polyphosphates sont choisis dans le groupe constitué par les diphosphates à longue chaîne, les tripolyphosphates, les hexamétaphosphates, les pyro- et orthophosphates.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisée par le fait que la proportion maximum de polyphosphates en poids est de 18%.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisée par le fait que la teneur en sucres réducteurs est la suivante:

- teneur en glucose 21%
- maltodextrine 43%
- lactose 7%
- lévulose 14%,

les pourcentages préférés pouvant varier de $\pm$ 15% par rapport à ces valeurs numériques.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, caractérisée par le fait qu'elle comporte de l'acide ascorbique.

20. Composition selon l'une quelconque des revendica-

tions 14 à 19, caractérisée par le fait qu'elle comporte du benzoate de sodium.

21. Produits de la mer, notamment poissons et crustacés, ayant été traités par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.