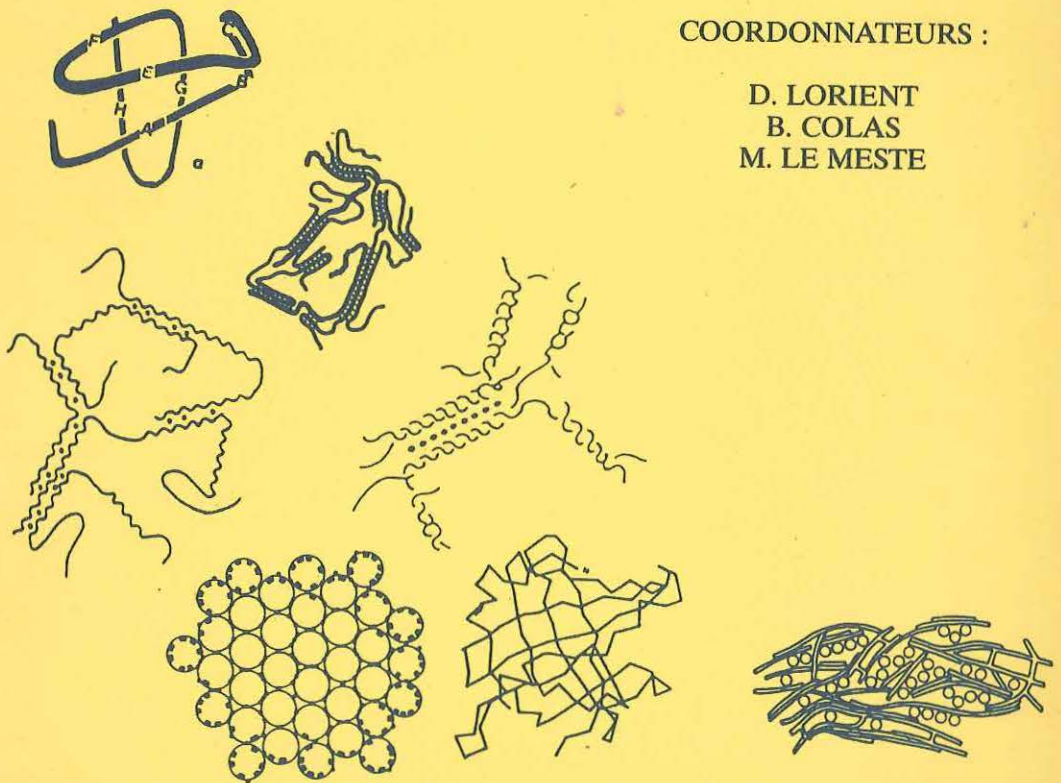


PROPRIETES FONCTIONNELLES DES MACROMOLECULES ALIMENTAIRES

COORDONNATEURS :

D. LORIENT
B. COLAS
M. LE MESTE



PROPRIETES GELIFIANTES DES PROTEINES

MYOFIBRILLAIRES DU POISSON (SURIMI)

l'exemple du tacaud (*Trisopterus luscus*)

V. VERREZ, C. CHOPIN, L. HAN-CHING

IFREMER, Laboratoire : Caractéristiques des produits
Rue de l'île d'Yeu - 44000 NANTES

SUMMARY

Surimi is a Japanese term referring to minced and thoroughly washed fish meat.

Quality of surimi is determined by its ability to form a firm and elastic gel after heat treatment.

The parameters affecting this property are : fish species, storage before further processing (refrigeration, icing, freezing), addition of cryoprotectors limiting the protein denaturation during freeze storage, addition of texturing agent such as starch and egg white.

*The effects of some of these parameters have been studied on Whiting-pout surimi (*Trisopterus luscus*).*

Water content of surimi has a great influence on kamaloko quality. Increase in starch and egg white concentration does not improve gel quality in terms of rigidity and cohesiveness.

A ten-day-storage of whiting-pout on ice, doesn't impair surimi ability to form a firm and elastic gel.

1. - INTRODUCTION

Le surimi est un terme qui désigne du poisson haché lavé abondamment, consommé traditionnellement au Japon après cuisson sous diverses formes (TANIKAWA, 1971).

Grâce à la découverte des cryoprotecteurs capables de ralentir la dénaturation des protéines à l'état congelé, aux environs des années 60, la production s'est considérablement accrue. Il était alors devenu possible de pêcher loin des côtes du Japon pour transformer industriellement le poisson en surimi et le conserver après congélation à bord même des bateaux. C'est ainsi que pour la production actuelle de ce pays, près de 2 millions de tonnes d'Alaska pollack (*Theragra chalcogramma*) sont utilisés. Plus de la moitié de ce tonnage est pêché hors des zones côtières japonaises (CHOI, 1986).

La fabrication industrielle du surimi comprend les étapes suivantes : après étêtage, éviscération et filetage éventuel, les poissons sont lavés ; la chair est ensuite séparée mécaniquement des arêtes et de la peau à l'aide de désarêteuses ; la chair hachée ou pulpe subit alors plusieurs lavages-essorages destinés à éliminer les fractions solubles, les protéines sarcoplasmiques et éventuellement les graisses surnageantes ; elle est ensuite tamisée

pour éliminer le tissu conjonctif, les débris de peau et d'arêtes résiduels et est finalement centrifugée ou pressée. Avant congélation en plaques, des cryoprotecteurs tels que le sorbitol (4%), le saccharose (4%) et des polyphosphates (0,25%) sont additionnés. Ainsi préparé, le surimi constitué essentiellement de protéines myofibrillaires, d'eau et de cryoprotecteurs peut se conserver pendant un an à -30°C (LEE, 1984).

Les principales qualités actuellement exigées du surimi sont, outre sa blancheur et sa pureté (fonction de la présence de débris de peau et d'arêtes), son aptitude à donner un gel ferme et élastique après cuisson. Cette dernière propriété est utilisée pour la fabrication de kamaboko (surimi cuit à la vapeur) consommé traditionnellement au Japon et pour d'autres dérivés de surimi nombreux et variés. Parmi ceux-ci, un produit apparu au début des années 80 sous forme de bâtonnet, constitué de fibres de kamaboko aromatisées et colorées, connaît actuellement un succès important sur les marchés japonais, américains et européens.

En plus des possibilités d'applications mettant en jeu les propriétés gélifiantes, la technique du surimi est intéressante car elle permet de rendre le poisson anonyme en supprimant les caractères liés à la notion d'espèces (forme, goût, arêtes, graisses, couleur...), favorisant ainsi l'utilisation d'espèces sous-exploitées pour diverses raisons en France (HAN-CHING, 1984).

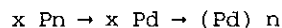
Le présent article a pour objet de faire le point des connaissances sur les propriétés gélifiantes du surimi qui sont les principales propriétés utilisées actuellement, et de montrer au travers d'un exemple comme le tacaud (*Trisopterus luscus*) qu'il existe des espèces intéressantes, potentiellement aptes à donner un bon surimi, même lorsqu'il est fabriqué à terre.

2. - GELIFICATION THERMIQUE DES PROTEINES DE POISSON

L'intérêt du surimi provient de sa capacité à donner un gel ferme et élastique, après traitement thermique. Un gel, selon HERMANSSON (1978), peut être défini comme un état intermédiaire entre une solution et un précipité, maintenu par un équilibre très précis entre les interactions protéines-protéines et protéines - solvant. Les transitions thermiques de "sol" en gel sont le reflet du déploiement de la structure des protéines (YASUI et al., 1979).

2.1. - MECANISME GENERAL DE LA GELIFICATION DES PROTEINES DE POISSON.

Contrairement à la coagulation où l'agrégation des protéines se fait au hasard, la gélification met en place un réseau protéique montrant un certain degré d'ordre. La gélification thermique des protéines, selon FERRY (1948), se réalise en 2 phases successives, la dénaturation puis l'agrégation des protéines, selon l'équation ci-dessous:



avec x : nombre de molécules de protéines
 P_n : protéine native
 P_d : protéine dénaturée.

Un réseau ayant un certain degré d'organisation ne peut être obtenu que si l'étape d'agrégation est beaucoup plus lente que l'étape de dénaturation afin de donner le temps aux molécules de

s'orienter mutuellement avant l'agrégation (GOSSETT et al., 1984).

L'agrégation suit une cinétique de premier ordre. Aux températures inférieures à 50°C, la dénaturation est importante et l'agrégation lente, alors qu'aux températures supérieures à 55°C l'agrégation est rapide avec une modification de la structure de la partie terminale de la molécule de myosine (ZIEGLER et ACTON, 1984).

Les diagrammes de gélification de la myosine sont sensiblement similaires à ceux de la pâte de poisson. La myosine joue en effet un rôle essentiel dans la gélification du surimi (TAGUCHI et al., 1983).

L'actine seule n'a pas d'effet, mais lorsqu'elle est combinée avec la myosine, elle a une action significative sur la gélification (SAMEJIMA et al., 1969, 1981).

La gélification du surimi peut être obtenue en 2 phases : une phase de maturation (suwari en japonais, setting en anglais) à une température inférieure à 50°C et une phase de cuisson proprement dite à une température supérieure à 50°C.

2.2. - INFLUENCE DE LA MATURATION SUR LA GELIFICATION THERMIQUE

La maturation peut être considérée comme une phase de transition des molécules protéiques, d'une conformation hélicoïdale ordonnée vers une configuration en pelotes statistiques où les molécules de protéines sont enroulées, permettant ainsi d'avoir plus de liaisons disulfures et autres interactions lors d'un chauffage ultérieur (LANIER et al., 1980).

La maturation peut se produire à température ambiante et même à 0°C ; les protéines solubilisées par l'addition de NaCl (salting in), partiellement dépliées, inter-agissent de façon non covalente pour former un gel fin, élastique et translucide. Le sel diminue également la stabilité des protéines à la chaleur et les températures de transition thermique du muscle de poisson déterminées par calorimétrie différentielle à balayage sont abaissées (WU et al., 1985b).

Durant la maturation et après le chauffage, des interactions hydrophobes sont formées. Leur formation est non seulement accélérée par le chauffage mais aussi par la présence de sel. La formation de ponts disulfures est également induite. Des liaisons hydrogènes et polaires participent à l'élasticité du gel de poisson quand il est refroidi (NIWA et al., 1982).

Un processus de chauffage rapide à des températures internes supérieures ou égales à 55°C donne un gel opaque plus ferme qu'avec la seule phase de maturation, mais le gel est plus cassant et moins cohésif (LANIER et al., 1982). Au fur et à mesure de la maturation, les protéines forment une structure finement dispersée sans beaucoup de libération d'eau. Cette structure est conservée même après chauffage, une telle structure est certainement essentielle pour l'élasticité du gel (NIWA et al., 1983). Apparemment, la maturation est principalement responsable de l'augmentation de la déformabilité des gels, et la cuisson ultérieure provoque une augmentation de leur fermeté. Les interactions intervenant durant la maturation donnent les structures relativement molles mais déformables (MONTEJANO et al., 1984).

2.3. - PHENOMENE DE DES AGREGATION OU "MODORI"

Pour certains poissons, le gel est partiellement

déstructuré quand la température de chauffage est comprise entre 55° et 70°C. Ce phénomène de désagrégation est appelé modori ou himodori en japonais (returning en anglais), il serait associé à l'action de protéases thermostables ou à une interaction non enzymatique entre certaines protéines et les protéines myofibrillaires. Le facteur protéolytique serait une enzyme alcaline dont l'activité optimale est à pH 8 et à une température de 65°C (DENG, 1981). Elle est inactivée par un chauffage rapide à 85°C (LANIER et al., 1978). Le mécanisme du modori n'est toutefois pas élucidé de façon satisfaisante (TAGUCHI et al., 1983).

3. - INFLUENCE DE L'ESPECE SUR LES PROPRIETES GELIFIANTES

3.1. - GENERALITES SUR LES PROTEINES DE POISSON.

Les protéines sont souvent classées en fonction de leur degré de solubilité, c'est ainsi qu'on distingue :

- les protéines sarcoplasmiques ou fraction myogène soluble dans l'eau ou dans une solution de faible force ionique ($\mu < 0,25$); ce sont :

* les protéines nucléaires : nucléoprotéines à RNA et DNA et les lipoprotéines (phosphoaminolipides...).

* les protéines microsomiales du réticulum sarcoplasmique et des lysosomes.

* les protéines hyaloplasmiques :

. enzymes de la voie glycolytique et de la glycogénèse (triose phosphate deshydrogénase, phosphorylase, désaminase...).

. la myoglobine formée d'une seule chaîne polypeptidique associée à un hème et située principalement dans le muscle rouge de poisson. Son rôle est de capter l'oxygène transporté par l'hémoglobine.

. l'hémoglobine : transporteur d'oxygène, composée de quatre chaînes polypeptidiques abritant chacune un hème.

. les albumines et les globulines.

La séparation des protéines sarcoplasmiques par électrofocalisation permet l'identification des espèces. Malgré cette diversité, ces protéines ont beaucoup de propriétés communes: ce sont des protéines globulaires, de poids moléculaire relativement bas et donnant des solutions peu visqueuses. Elles représentent 15 à 22% des protéines totales.

- les protéines myofibrillaires solubles en solution saline de force ionique comprise entre 0,3 et 0,6. Ce sont :

* la myosine : (PM 500 000) protéine fibreuse de type hélicoïdal, constituée de deux chaînes protéiques enroulées ensemble qui présentent vers l'une de leurs extrémités plusieurs zones en hélice et à l'autre extrémité plusieurs groupements SH. Elle est dénaturée à 75°C et altérée par séchage.

* l'actine qui se rencontre sous deux formes, l'une globulaire ou actine-G de poids moléculaire 50 à 60 000, l'autre fibrillaire ou actine-F résultant de la polymérisation de la première en filaments constitués par deux chaînes enroulées en double hélice et comprenant chacune 300 à 400 monomères tous orientés dans le même sens.

* la tropomyosine, la troponine et l'actine : protéines fixées le long des filaments de la F-actine.

- les protéines extracellulaires ou protéines du stroma insolubles :

* Collagène : (PM 300 000) protéine fibreuse structurale, élément essentiel du tissu conjonctif. Il contient 30% de glycine et de proline et hydroxyproline. Plus ces deux derniers acides aminés sont abondants, plus le collagène est rigide et résistant. Cette protéine est difficilement hydrolysée par les enzymes digestives.

* Réticuline : protéine voisine du collagène, on la trouve principalement associée à des lipides.

* Elastine : protéine structurale des fibres élastiques. Sa structure est mal connue. Elle est résistante aux agents capables de rompre les liaisons hydrogènes. Elle est insensible à l'action des enzymes digestives.

Citons aussi, pour mémoire l'azote non protéique qui constitue une fraction azotée importante aussi bien quantitativement que qualitativement.

3.2. - VARIATION DES PROPRIETES EN FONCTION DE L'ESPECE ET DE CERTAINS FACTEURS BIOLOGIQUES.

Les espèces de poisson pourraient se différencier en fonction de leur composition protéique. C'est ainsi que certaines espèces sont plus riches en protéines insolubles, d'autres en protéines solubles. Or, de nombreux auteurs mentionnent l'effet inhibiteur des protéines sarcoplasmiques sur la formation du gel, car la fraction sarcoplasmique ne possède pas de capacité à gélifier mais uniquement à coaguler à des températures supérieures à 80°C (GRABOWSKA et SIKORSKI, 1976). Elle se lie à l'actomyosine dénaturée et coagule (SHIMIZU et NISHIOKA, 1974 ; NISHIMOTO et KOREEDA, 1979 ; LEE et TOLEDO, 1976).

CHENG et col. (1979) observent que la capacité à former un gel à partir de muscles de poisson hachés mécaniquement varie beaucoup selon les espèces. Ainsi les différences entre les paramètres de texture (fermeté, cohésion, élasticité...), la capacité de rétention d'eau et la teneur en protéines solubles des gels cuits sont significativement différentes entre les espèces alors que la solubilité des protéines de la chair hachée non cuite ne l'est pas. La texture du gel serait liée aux modifications des protéines musculaires durant le chauffage mais non aux propriétés fonctionnelles initiales de la chair hachée.

Les courbes de gélification des surimi sont très spécifiques, car il existe des variations importantes au niveau des vitesses et amplitudes de réactions de formation du gel et de désagrégation (phénomène de modori) en fonction des espèces. De plus, l'intervalle de température pour lequel les modifications de la force du gel apparaissent est différent selon les espèces (UEDA et al., 1968).

SHIMIZU et al. (1981), d'après une étude sur une cinquantaine d'espèces, classent en quatre groupes les espèces pour lesquelles :

- la maturation et le phénomène de modori sont difficiles : ce sont des espèces telles que les requins ;

- la maturation est difficile et la désagrégation du gel est facile : c'est le cas essentiellement des poissons à muscles rouges autres que la sardine ;

- la maturation et la désagrégation sont faciles : ce sont

des espèces telles que la sardine et des poissons vivant en eau froide (Alaska pollack ou colin d'Alaska) ;

- la maturation est facile et la désagrégation difficile : dans le cas du chinchard japonais et de l'exocet ou poisson volant.

En étudiant les comportements rhéologiques de solutions d'actomyosine et de chaînes lourdes de myosine, NIWA et al. (1980) suggèrent que les différences d'élasticité des gels de poisson en fonction des espèces peuvent être probablement attribuées en partie aux différences de structure entre les chaînes lourdes qui composent la myosine.

HASTINGS et al. (1985), à partir d'une étude de calorimétrie différentielle à balayage, ont indiqué que les protéines des poissons d'eaux chaudes (25 à 30°C) sont plus thermostables que celles des poissons d'eau froide (2 à 8°C).

Si la capacité à former un gel est fonction des espèces, pour une même espèce et un même état de fraîcheur, cette capacité varie d'individus à individus car des facteurs tels que l'âge, la saison, la méthode de pêche, le lieu de pêche interviennent (SHIMIZU, 1985).

La capacité à former un gel est essentiellement identique pour un poisson jeune et un poisson adulte ; par contre la susceptibilité du gel au phénomène de modori est considérablement plus importante dans le cas des poissons jeunes.

SUZUKI (1981) indique que la qualité, du gel obtenu à partir de chinchard, est mauvaise si la taille des poissons n'excède pas 10 cm car la baisse de l'état de fraîcheur est dans ce cas très rapide.

Pendant la période du frai, la capacité à gélifier diminue; la cause réelle n'est pas encore connue. La capacité à former un gel et la stabilité durant l'entreposage sont meilleures durant la période pré-ponte que lors de la période post-ponte.

4. - ENTREPOSAGE DU SURIMI A L'ETAT CONGELE - IMPORTANCE DE L'ADDITION DE CRYOPROTECTEURS.

L'entreposage à l'état congelé provoque une dénaturation des protéines myofibrillaires entraînant leur agrégation par suite d'une modification des structures secondaire et tertiaire et par la formation de ponts disulfures et un remaniement de liaisons ioniques, hydrogènes et hydrophobes.

CONNELL (1960, 1962) a démontré sur des solutions d'actomyosine de cabillaud entreposées à -14°C que la perte de solubilité du complexe myofibrillaire est principalement due à la myosine. L'insolubilisation intervient, d'après RODGER et al. (1980) essentiellement durant les premières semaines du stockage à l'état congelé. Le taux de formation des agrégats de myosine de poids moléculaire élevé atteint, selon BUTTKUS (1970), son maximum vers le point eutectique (-11°C), alors qu'aux températures inférieures, lorsque seule l'eau liée demeure à l'état liquide, l'agrégation et donc l'insolubilisation diminuent pour atteindre pratiquement le taux observé à 0°C. La dénaturation à -3°C -4°C est inférieure à -5°C et est semblable à celle observée à -20°C (OHTA, 1985).

Ces phénomènes d'agrégation se traduisent au niveau de la qualité physico-chimique par une altération des propriétés fonctionnelles due à la perte d'extractibilité et de contractibilité de l'actomyosine. La dureté et la perte en eau augmentent tandis que, selon GRABOWSKA et SIKORSKI (1974), la solu-

bilité et la capacité émulsifiante des protéines myofibrillaires diminuent, ainsi que la capacité gélifiante et l'activité ATPasique.

Le phénomène de dénaturation est principalement lié à 4 types de réactions :

- réaction entre les groupements sulfhydriles. BUTTKUS (1970) propose un mécanisme expliquant l'agrégation de la myosine aux températures de congélation basé sur les réactions d'échange disulfure-sulfhydrile initiées par l'oxydation de quelques groupes SH. La formation de ponts disulfures est suivie par un réarrangement des interactions hydrophobes et hydrogènes ;

- réaction avec les produits d'oxydation des lipides. KING et al. (1962) montrent que l'importance de l'insolubilisation des protéines dépend de la nature de l'acide gras, de sa concentration et de la durée d'entreposage.

- réaction avec le formaldéhyde. Le formaldéhyde est formé à partir du clivage, enzymatique ou non, de l'oxyde de triméthylamine. Selon LAIRD et al. (1980), la perte de solubilité des protéines est due à la formation de ponts covalents entre un groupe aminé comme celui de la lysine et le formaldéhyde. POULTER et LAWRIE (1979) suggèrent que non seulement les protéines myofibrillaires mais aussi les protéines sarcoplasmiques peuvent être rendues insolubles par le formaldéhyde durant l'entreposage ;

- effet de l'augmentation de la concentration en sels. Lors de la congélation, la concentration en sels dans les tissus augmente ; les solutés du liquide interstitiel se concentrent en une phase liquide résiduelle. Les sels inorganiques affectent la qualité des protéines en abaissant le point de congélation, en deshydratant et en agissant sur la tension interfaciale et sur les groupements chargés des chaînes latérales par des interactions ioniques.

En 1963, une équipe de chercheurs japonais autour de NISHIYA de la station expérimentale des pêches d'Hokkaido découvre que l'addition de cryoprotecteurs tels que les sucres à un système chair hachée lavée tel que le surimi permet d'améliorer considérablement l'entreposage à l'état congelé. En pratique commerciale, il est ainsi ajouté au surimi avant congélation un mélange de différents cryoprotecteurs, en général 4% de saccharose, 4% de sorbitol et 0,2% de polyphosphates.

Le saccharose montre le même effet cryoprotecteur que le sorbitol pour stabiliser les propriétés gélifiantes (SENSSON, 1984). De même, l'effet préventif du glucose et du saccharose est identique ; le fait qu'il y ait ou non un groupe réducteur ne semble pas influencer la cryoprotection. En général la vitesse de dénaturation est plus importante durant la première semaine d'entreposage (RAO, 1983). NOGUCHI et al. (1976) émettent l'hypothèse que l'action des sucres sur la dénaturation est liée à un mécanisme commun aux hydrates de carbone et non spécifique, mettant en jeu des liaisons hydrogènes (hydratation préférentielle des protéines) par l'intermédiaire des groupements hydroxyles.

D'après BROTSKY et SCHWARTZ (1980), les polyphosphates agissent en chélatant différents cations qui catalysent l'agrégation des protéines et en affectant la structure des protéines gélifiantes. Les polyphosphates augmentent la force ionique, les réactions de répulsion et d'hydratation des protéines et par conséquent augmentent les quantités d'eau liée aux protéines.

Ainsi pour un surimi fabriqué à partir de poissons frais,

la capacité à former un gel n'est pas modifiée significativement après un an d'entreposage à une température constante inférieure à -20°C (DASSOW, 1982 ; LEE, 1984) et le pourcentage d'eau se situe entre 75% et 85% (HOLMQUIST et al., 1984).

5. - INFLUENCE DE L'ADDITION D'AGENTS DE TEXTURE

L'addition de substances gélifiantes permet d'améliorer ou de modifier la texture des produits à base de surimi et de diminuer les coûts de revient.

5.1. - EFFET DES PROTEINES VEGETALES ET DU BLANC D'OEUF.

Les protéines du blanc d'oeuf et les protéines de soja ou de blé, (de structure globulaire) gélifient indépendamment des protéines myofibrillaires du surimi (structure native fibrillaire). Bien que ces additifs soient considérés comme augmentant la fermeté et l'élasticité du gel, ils ne contribuent pas au réseau protéique constitué par les protéines myofibrillaires du surimi, mais agissent plutôt par effets de charge (BURGARELLA et al., 1985 ; ISO et al., 1985).

Dans le cas du blanc d'oeuf, l'effet sur la fermeté du gel est maximum à un taux de 12% de blanc d'oeuf dans une solution à 11% en protéines. Une addition supplémentaire de blanc d'oeuf diminue la force du gel et le niveau minimum est obtenu quand le blanc d'oeuf est ajouté à 60%.

Le gluten doit être utilisé à une teneur inférieure à 4% par rapport à la matière sèche du surimi. Si le pourcentage de gluten augmente, le kamaboko s'assombrit et la saveur devient inacceptable. Les qualités du gluten dépendent de son procédé de déshydratation (OKADA, 1985).

Suivant le type de poudres commerciales de soja, la texture des produits finis varie d'un gel mou et fragile à un gel ferme et caoutchouteux (OKADA, 1985).

5.2. - EFFET DE L'AMIDON

L'amidon est inefficace pour augmenter l'élasticité des gels (HAMADA et INAMASU, 1984), par contre il en améliore la fermeté ainsi que la palatabilité et l'apparence si le surimi est cuit à une température suffisamment élevée pour gélatiniser l'amidon. L'effet de l'amidon est plus important que celui du gluten (IKEUCHI, 1964) ; il est maximum pour une teneur à 6% (LEE et KIM, 1985). Il n'y a pas d'effet synergique entre l'amidon et le blanc d'oeuf pour augmenter la force.

L'amidon est constitué par l'amylose, polymère linéaire du glucose et par l'amylopectine, composant ramifié de l'amidon à poids moléculaire élevé. L'amylose augmente la force du gel. L'amylopectine confère un caractère collant à la pâte mais la cuisson donne un gel très cassant avec un faible pouvoir de rétention d'eau ; l'amylopectine semble inhiber la formation d'un gel élastique.

Le même effet d'inhibition d'un gel élastique a été observé dans le cas d'une addition d'amidons dispersables dans l'eau froide, pré-gélatinisés avec des alcalis ou en partie détruits mécaniquement (OKADA, 1963). L'amidon pré-gélatinisé est réparti si finement à travers la masse protéique qu'il rompt la continuité de la structure du gel ; il donne un coagulum lâche où l'eau est

fortement retenue mais où l'intégrité de la structure protéique est perdue (LANIER, 1986 ; WU et al., 1985a).

Comme le blanc d'oeuf et les protéines végétales, il semble que l'amidon et les protéines du poisson réagissent parfois indépendamment durant le processus thermique. En effet, si on observe une modification de la gélification de l'amidon en présence du surimi (les températures de transition thermique de l'amidon étant plus élevées dans le système surimi-amidon que dans l'amidon seul) par contre l'amidon ne modifie pas les températures de transition du surimi (WU et al., 1985c).

Noyés dans la matrice protéique, les granules d'amidon gélatinisés peuvent contribuer à la rigidité du gel en fonctionnant comme des masses élastiques. Le processus de gélatinisation est facilité par la présence de régions amorphes dans le granule (BILIADERIS et al., 1980).

Parmi les amidons, l'amidon de pomme de terre montre l'effet le plus important sur la gélatinisation de l'actomyosine en terme de rigidité finale. Sa viscosité au cours du traitement thermique augmente plus rapidement que pour d'autres types d'amidon, il absorbe l'eau et gélatinise rapidement. L'amidon de pomme de terre a une structure relativement peu ramifiée qui permet une proportion élevée de liaisons hydrogènes intra- et inter-moléculaires (LABUZA et BUSK, 1979).

Cependant, il bien connu que l'amidon de pomme de terre rétrograde facilement durant l'entreposage à l'état congelé, l'eau libérée augmente ainsi que le caractère caoutchouteux de la texture (LEE et KIM, 1985 ; OKADA, 1985). L'addition d'amidon modifié est préconisée car la stabilité à l'entreposage est alors améliorée.

Notons enfin que l'addition d'hydrocolloïdes tels que carboxy-méthylcellulose, méthylcellulose réduit la fermeté de gels de kamaboko (IKEUCHI, 1964).

6. - APTITUDE DU TACAUD A DONNER UN BON SURIMI A TERRE.

Afin de valoriser des espèces encore peu utilisées telles que le tacaud, des essais de fabrication de surimi à terre ont été effectués.

La difficulté à traiter des espèces ramenées à terre provient de la non maîtrise de la qualité de l'approvisionnement liée aux conditions de pêche et à la durée des marées (séjour sur le lieu de pêche).

Peu de travaux ont été publiés sur l'influence des conditions de conservation avant traitement du surimi. La présente étude a pour objet de préciser l'influence de la réfrigération préalable sous glace sur l'aptitude du surimi de tacaud à donner un gel ferme et élastique après chauffage.

Cependant, les propriétés étant très dépendantes de la qualité de la matière première (surimi), un important travail d'optimisation de la fabrication a été nécessaire.

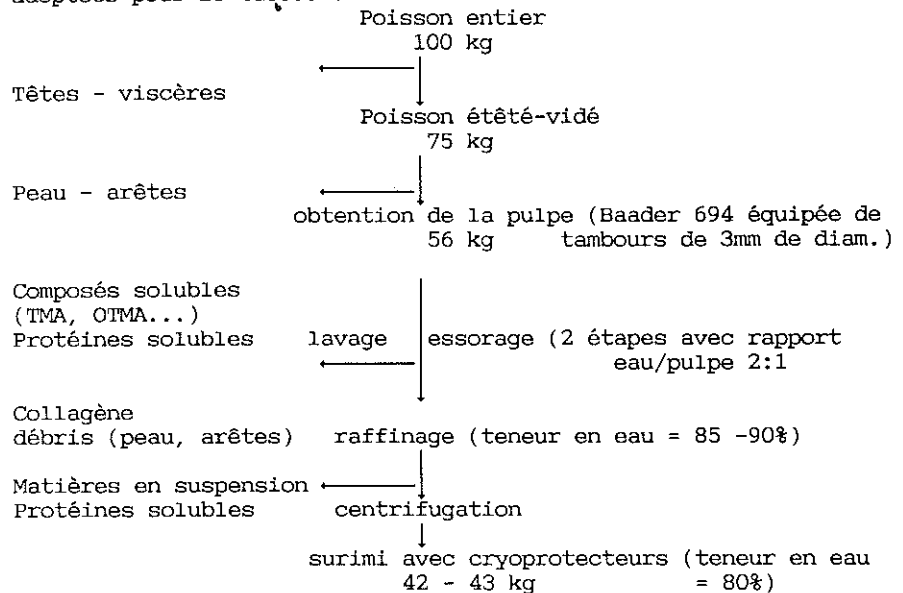
6.1. - MISE AU POINT DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

6.1.1. - Optimisation de la fabrication du surimi

La transformation du poisson en surimi a été mise au point sur un prototype de laboratoire conçu par notre équipe à Nantes.

Après optimisation, des étapes de lavage, essorage,

raffinage et centrifugation, les conditions suivantes ont été adoptées pour le taçaud :



6.1.2. - Choix de la teneur en eau des produits

L'influence de la teneur en eau des produits a été évaluée avec des échantillons de valeurs comprises entre 72 et 79% ; l'ajustement est effectué lors de l'addition des agents de texture précédant la cuisson.

L'évaluation de la texture se fait par des tests objectifs (mesure de la cohésion, de la fermeté et de la fraction d'eau non extraite par pression). Les résultats de ces mesures sont indiqués dans les figures suivantes (Fig. 2, 1 et 3).

Comme on pouvait s'y attendre, la teneur en matière sèche influe donc fortement sur la rétention d'eau, la fermeté et la cohésion du gel ; la quantité d'eau piégée et fixée étant plus importante pour une teneur en matière sèche élevée, le gel est plus élastique et résiste mieux aux contraintes (pénétrométrie, compression). Les essais suivants ont été effectués à une teneur en eau de 77%.

6.1.3. - Choix de la teneur en agents de texture

Les agents de texture les plus couramment utilisés sont le blanc d'oeuf déshydraté et l'amidon de pomme de terre. L'influence de leur concentration sur les paramètres de texture est mise en évidence dans le tableau suivant (Tab.1).

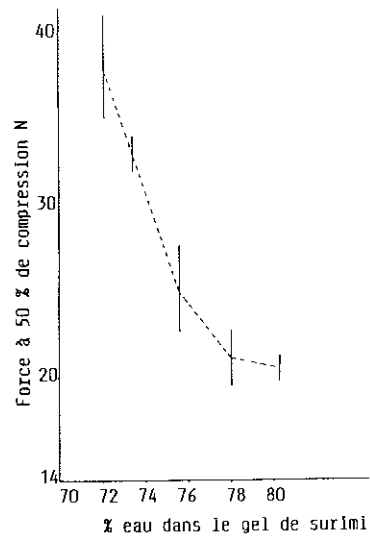


Figure 1 - Fermeté du gel de surimi en fonction de la teneur en eau. La fermeté est déterminée par la force de compression du produit à 50% de déformation entre deux plateaux (nombre d'échantillons : 5).

La résistance mécanique des échantillons est caractérisée par des mesures de compression de cylindres de 20 mm de hauteur et de 20 mm de diamètre, à une vitesse de déformation de 20 mm/mn en utilisant la machine d'essais INSTRON 6021.

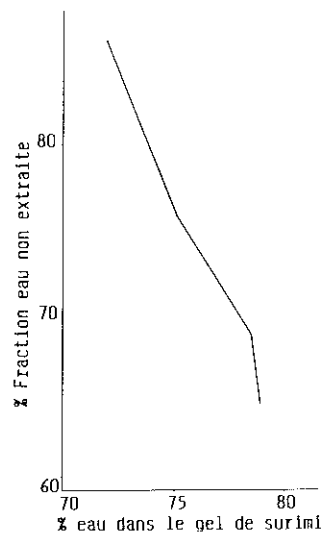


Figure 2 - Rétention d'eau en fonction de la teneur en eau. La liaison de l'eau dans le gel surimi est déterminée par la fraction non extraite par pression de 5g de produit haché entre 2 feuilles de papier pour chromatographie Wathman 3MM pendant 5 mn sous une masse de 1,9 kg. (selon une méthode dérivée de celle de GOUTEFONGEA, 1960).

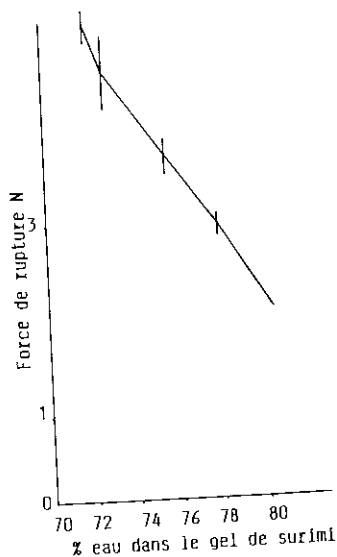


Figure 3 - Cohésion du gel en fonction de la teneur en eau. La cohésion du gel de surimi est déterminée par pénétrométrie : un poinçon plat de 0,5 cm de diamètre comprime le cylindre de gel de surimi jusqu'à rupture. (nombre d'échantillons : 10).

Tableau 1 - Influence de la teneur en agents de texture sur la qualité du surimi.

	2% amidon 2% blanc d'oeuf	4% amidon 4% blanc d'oeuf	8% amidon 8% blanc d'oeuf
Cohésion en (N) (voir lég.(Fig.3)	6,34 ± 0,32	4,39 ± 0,70	3,31 ± 0,38
Fermeté (N) (voir lég. Fig.1)	20,85 ± 2,61	17,61 ± 1,46	19,85 ± 1,28

La cohésion du gel diminue avec l'addition de blanc d'oeuf et d'amidon. La présence de protéines du blanc d'oeuf et surtout des granules d'amidon empesés ne participant pas à la formation du réseau pourrait introduire des zones de rupture. La fermeté du gel n'est pratiquement pas modifiée. Ces résultats sont en accord avec les travaux de LEE et KIM (1985), qui montrent que dans une combinaison amidon/blanc d'oeuf, les propriétés de texture sont fonction de la concentration en blanc d'oeuf.

6.2. - INFLUENCE DE LA DUREE DE REFRIGERATION SOUS GLACE
SUR LES PROPRIETES GELIFIANTES DU SURIMI DE TACAUD.

Il est divisé en 4 parties égales qui sont traitées

- immédiatement lot J
- après 2j de conservation
supplémentaire en glace lot J + 2
- après 6j de conservation
supplémentaire en glace lot J + 6
- après 8j de conservation
supplémentaire en glace lot J + 8

Les tests objectifs utilisés pour déterminer les propriétés du surimi après cuisson (kamaboko) sont les mêmes que ceux déjà décrits lors de la mise au point des conditions expérimentales.

De plus la mesure de l'élasticité peut être facilement réalisée par un test rapide dit "test de pliage", utilisé comme test de qualité commerciale au Japon. Il consiste à plier une rondelle de kamaboko de 3 cm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur en 2 puis en 4 afin d'observer d'éventuelles cassures.

Catégorie	Test
AA	Aucune rupture après avoir plié la rondelle en 2 puis en 4.
A	Aucune rupture après avoir plié la rondelle en 2.
B	Certaines cassures après avoir plié la rondelle en 2.
C	Rupture après avoir plié la rondelle en 2.
D	Se fragmente sous la simple pression des doigts.

La préparation des échantillons dans des conditions standardisées nous a permis d'observer les résultats regroupés dans le tableau pour la chair de poisson et le kamaboko.

L'altération du poisson se caractérise par l'augmentation des valeurs en TMA (triméthylamine), ABVT (azote basique volatil total) et DMA (diméthylamine). La TMA et l'ABVT caractérisent l'action des microorganismes. La DMA est formée dans le poisson en quantité équimolaire avec le formaldéhyde à partir de l'oxyde de triméthylamine.

Notons les teneurs relativement faibles en TMA et ABVT formées par rapport aux autres espèces de gadidés conservées dans les mêmes conditions.

Les protéines myofibrillaires, caractérisées par le rapport protéines solubles dans NaCl 5% sur protéines totales ne semblent pas affectées par le temps de séjour en glace du poisson.

Le pouvoir de rétention d'eau est plus faible dans les lots J + 6 et J + 8, conséquence d'un début de dénaturation des protéines myofibrillaires au cours de la conservation du poisson à l'état réfrigéré, surtout pour l'échantillon J + 8 car la quantité de formaldéhyde est déjà appréciable. Des interactions entre

Produit Lot	Pulpe (chair hachée)							Surimi après cuisson				
	Teneur en eau %	N non protéique mgN/100 g MS	Protéines totales % MS	Protéines solubles NaCl 5 % % prot. totales	ABVT mgN	TMA mgN	DBA mgN	Teneur en eau %	Rétention d'eau %	Test pliage	Cohésion N	Fermeté N
J	81,2	12,5	86,6	78,7	16,9	8,8	0,47	76,9	88,3 ± 1,26	AA	2,89 ± 0,25	16,49 ± 2,16
J + 2	82,1	13,3	85,5	83,6	18,7	9,9	1,04	77,3	89,3 ± 2,11	AA	2,72 ± 0,25	15,42 ± 1,13
J + 6	81,4	10,8	81,2	79,7	42,8	28,3	1,90	77,1	85,4 ± 0,75	AA	2,51 ± 0,15	15,88 ± 1,12
J + 8	82,2	12,2	86,5	84,4	41,5	25,4	3,26	76,8	82,4 ± 1,24	AA	2,94 ± 0,15	15,23 ± 1,51

Tableau 2 : Qualité de la pulpe de tacaoud et du surimi en fonction du temps de conservation en glace.

protéines pourraient intervenir limitant ainsi le déplissement au cours des traitements thermiques et masquant certains sites intervenant dans la formation du gel.

Les gels obtenus sont tous de très bonne qualité quant aux caractères d'élasticité et de fermeté.

Ces résultats semblent logiques d'après l'étude effectuée sur les pulpes, l'altération à l'état réfrigéré intervenant principalement au niveau des composés solubles éliminés lors des différents lavages au cours de la fabrication du surimi. Cependant HAARD et WARREN (1985) observent une perte très nette des propriétés du gel sur du petit cabillaud entreposé dans des conditions similaires.

7. - CONCLUSION

La première partie de l'étude nous a permis de synthétiser les connaissances acquises sur les propriétés gélifiantes du surimi. L'étude expérimentale a montré les qualités technologiques du tacaud comme matière première pour la fabrication du surimi au niveau du rendement, de l'état de la chair au cours de l'entreposage sous glace et des possibilités de gélification des protéines myofibrillaires même après un entreposage prolongé à l'état réfrigéré. Elle a permis de traduire une différence de comportement entre les espèces, non plus uniquement au niveau du maintien des propriétés du surimi à l'état congelé comme l'a montré SHIMIZU (1985), mais également au niveau du maintien de la qualité technologique des protéines avant fabrication du surimi. Pourtant, des expériences similaires déjà connues sur la sardine font apparaître une perte très rapide de la qualité du gel après 1 jour. Plus récemment les travaux des Canadiens sur le petit cabillaud démontrent la possibilité d'obtenir un gel ferme et élastique de catégorie AA dans les premiers jours seulement de conservation sous glace.

Par ailleurs, pour une même espèce, la fermeté des gels peut être en partie contrôlée par la composition, comme l'ont déjà souligné divers auteurs, notamment CARDINAL et al. (1985) pour la teneur en eau du produit ou LEE et KIM (1985) pour l'influence du blanc d'oeuf ajouté.

La recherche sur le surimi s'intensifie depuis peu dans certains pays européens (KEAY, 1986) pour un double intérêt lié à la fois à l'utilisation d'espèces de faible valeur marchande, et aux nombreuses possibilités d'applications industrielles des propriétés gélifiantes. Cependant, ces dernières propriétés ne seront pas les seules à être mises à profit dans le surimi, des exemples d'applications industrielles existent déjà, basées sur les propriétés liantes ou émulsifiantes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BILIADERIS C.G., MAURICE T.J. and VOSE J.R., 1980. Starch gelatinization phenomena studied by differential scanning calorimetry.- J.Food Sci., 45, 1669-1674.

BROTSKY E. and SWARTZ W., 1980. Use of polyphosphates in minced fish. Third National Technical Seminar on mechanical recovery and utilization of fish flesh Raleigh, 1 - 3 déc., Ed. R. MARTIN, 299-312.

- BURGARELLA J.C., LANIER T.C. and HAMANN D.D., 1985. Effects of added egg white or wey protein concentrate on thermal transitions in rigidity of croaker surimi. *J.Food Sci*, 50, 1588-1594.
- BUTTKUS H., 1970. Accelerated denaturation of myosin in frozen solutions. *J.Food Sci.*, 35, 558-562.
- CARDINAL M., DUMAY E. et CHEFTEL J.C., 1985. Influences de facteurs chimiques et technologiques sur la texture de gels de pulpe de cabillaud. *Ind. Agri. Ali.*, 102, (12), 1273-1281.
- CHENG C.S., HAMANN D.D., WEBB N.B. and SIDWELL V., 1979. Effects of species and storage time on minced fish gel texture. *J.Food Sci.*, 44, 1087-1092.
- CHOI I.H., 1986. World production of surimi and trade of kanikame. *INFOFISH Marketing Digest*, n°5.
- CONNELL J., 1960. Changes in actin of cod flesh during storage at -14°C. - *J.Sci. Food and Agri.*, 11, 515-519.
- CONNELL J., 1962. Changes in amount of myosin extractable from cod flesh during storage at - 14°C. *J. Sci. Food and Agri.*, 13, 607-617.
- DASSOW J., 1982. Improving the keeping quality of frozen pollock surimi. *Marine Fish. Review*, 44 (2), 22.
- DENG J., 1981. Effect of temperatures on fish alkaline protease, protein interaction and texture quality. *J.Food Sci.*, 46 (1), 62-65.
- FERRY J.D., 1948. Protein gels.- *Advances in Protein Chemistry*, 3, 1-78.
- GOSSETT P.W., RIZVI S.S. and BAKER R.C., 1984. Quantitative analysis of gelation in egg protein system. *Food Technology*, 5 (8), 67-74.
- GOUTEFONGEA R., 1960. Description d'un nouvel appareil pour mesurer le pouvoir de rétention d'eau de la viande. 6ème Meat Research Meeting Institutes, UTRECHT.
- GRABOWSKA J. and SIKORSKI Z., 1974. The emulsifying capacity of fish proteins. *Proceedings of the IV International Congress of Food Sci. and Techn.*, vol.II, 13-17.
- GRABOWSKA J. and SIKORSKI Z.E., 1976. The gel forming ability of fish myofibrillar proteins. *Lebensmit. Wiss. und Technol.*, 9, 33.
- HAARD N. and WARREN J., 1985. Influence of holding fillets from undersize atlantic cod (*Gadus morhua*) at 0°C or - 3°C on the yield and quality of surimi. *Proceedings of the International Symposium on Engineered Seafood Including Surimi*, nov. 19-21, Seattle, ed. MARTIN R., 92-116.
- HAMADA M. and INAMASU Y., 1984. Influences of temperatures and starch on the viscoelasticity of kamaboko. *Bull. Jap. Soc. Fish.*, 50 (3), 537-540.
- HAN-CHING L., 1984. Valorisation du poisson et perspectives de

développement de nouveaux produits. La texturation du poisson. Sc. & Pêche n°347, août, 3-8.

HASTINGS R.J., RODGER G.W., PARK R., MATTHEWS A.D. and ANDERSON E.M., 1985. Differential scanning calorimetry of fish muscle : the effect of processing and species variation. *J.Food Sci.*, 503-506.

HERMANSSON A.M., 1978. Physico-chemical aspects of soy proteins structure formation. *J.Texture Studies*, 9, 33.

HOLMQUIST J.F., BUCK E.M. and HULTIN H.O., 1984. Properties of kamaboko made from red hake (*Urophyciss chuss*) fillets, mince or surimi. *J.Food Sci.*, 49 (1), 192-196.

IKEUCHI T., 1964. Enhancing effects of various jelly - forming substances on kamaboko jelly. *Bull.Jap.Soc. Sci. Fish.*, 30 (1), 75-81.

ISO N., MIZUNO H., SAITO T., LIN C.Y., FUJITA T. and NAGAHISA E., 1985. The effects of additives (egg white and soybean protein) on the rheological properties of kamaboko. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* 51 (3), 485-488.

KEAY J., 1986. Surimi - The european perspective.- *INFOFISI Marketing Digest*, n°5.

KING F., ANDERSON M. and STEINBERG M., 1962. Reaction of co actomyosin with linoleic and linolenic acids. *J.Food Sci.*, 27, 363-366.

LABUZA T.P. and BUSK G.C., 1979. An analysis of the water binding in gels. *J.Food Sci.*, 44, 1380-1385.

LAIRD W., MACKIE I. and HATTULA T., 1980. Studies of the changes in the proteins of cod-frame minces during frozen storage at -15°C. *Advances in Fish Science and Technology, Jubilee Conf. of the Torr Research Station, july 23-27, Aberdeen*, 428-434.

LANIER T.C., CHENG C.S., HAMANN D.D. and THOMAS F.B., 1978. Factors affecting proteolytic breakdown of texture in minced fish gels-*i* project status report. *Proceeding 3rd An. Trop. Subtrop. Fish Technol. Conf. Amer. New Orleans*, éd. Texas A et M. Univ. Sea Grant College Program, 240-250.

LANIER T.C., LIN T.S., HAMANN D.D. and THOMAS F.B., 1980. Gel formation in comminuted fish systems. *Third National Technica Seminar on Mechanical Recovery and Utilization of Fish Flesh*, dec 1-3, Raleigh (E.U.), 181-207.

LANIER T.C., LIN T.S., LIU Y.M. and HAMANN D.D., 1982. Heat gelation properties of actomyosin and surimi prepared from Atlantic croaker. *J.Food Sci.*, 47 (6), 1921-1925.

LANIER T.C., 1986.- *Functionnal properties of surimi. Foo Technol.*, mars, 107-114.

LEE C.M. and TOLEDO R.T., 1976. Factors affecting textura characteristics of cooked comminuting fishmuscle.-*J.Food Sci.*, 41 391.397.

- LEE C.M., 1984. Surimi process Technology. Food Technol., nov., 69-80.
- LEE C.M. and KIM J.M., 1985. Texture and freeze-thaw stability of surimi gels in relation to ingredients and formulation. Proceedings of the International Symposium on Engineered Seafood Including Surimi, nov. 19-21, Seattle, ed. MARTIN R., 168-187.
- MONTEJANO J.G., HAMANN D.D. and LANIER T.C., 1984. Thermally induced gelation of selected comminuted muscle systems- Rheological changes during processing, final strengths and microstructure. J. Food Sci., 49, 1496-1505.
- NISHIMOTO J.I. and KOREEDA N., 1979. Protein denaturation and the change of gel forming capacity in the rinsed fish muscle during frozen storage. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 45 (8), 989-993.
- NIWA E., KOSHIBA K., MATSUZAKI M., NAKAYAMA T. and HAMADA I., 1980. Species-specificities of myosin heavy chain in setting and returning. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 46 (12), 1497-1500.
- NIWA E., MATSUBARA Y. and HAMADA I., 1982. Hydrogen and polar bondings in fish flesh gel and setting gel.- Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 30 (3), 255-261.
- NIWA E., NAKAYAMA T. and HAMADA I., 1983. Effect of setting on the network structure of protein in fish flesh gel. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 49 (2), 245-249.
- NISHIYA K., 1963. Process of frozen Alaska pollack surimi. Special Report on Symposium on Cold Storage of Fish Meat, 211-222.
- NOGUCHI S., OOSAWA K. and MATSUMOTO J., 1976. Studies on the control of denaturation of fish muscle proteins during frozen storage. 6 - Preventive effect of carbohydrates. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 42 (1), 77-82.
- OHTA F., 1985. An evaluation of effect of temperature on denaturation of protein in frozen KCl solution. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 51 (3), 505.
- OKADA M., 1963. Elastic property of kamaboko (fish meat jelly). Bull. Tokai Reg. Fish. Res. Lab., 36, 122-126.
- OKADA M., 1985. Ingredients on gel texture. Proceedings of the International Symposium on Engineered Seafood Including Surimi, nov. 19-21, Seattle (E.U.), ed. by MARTIN R., 515-530.
- POULTER R. and LAWRIE R., 1979. Studies on fish muscle proteins- Nutritional consequences of adding low concentration of formaldehyde and/or linoleic acid to cod muscle. Lebensmit. Wiss. und Technol., 12, 47-51.
- RAO S.B., 1983. Denaturation of *Labeo rohita* (rohu) actomyosin on frozen storage-Preventive effect of carbohydrates.- Fish Technol., 20 (1), 29-33.
- RODGER G., WEDDLE R. and CRAIG P., 1980. Effect of time, temperature, raw material type, processing and use of cryoprotective agents on mince quality. Advances in Fish Science

- and Technology, Jubilee Conf. Torry Research Station, Aberdeen, 23-27 July 1979, 199-217.
- SAMEJIMA K., HASHIMOTO Y., YASUI T. and FUKAZAWA T., 1969. Heat gelling properties of myosin, actin, actomyosin and myosin-subunits in a saline model system.- J.Food Sci., 34, 242-245.
- SAMEJIMA K., ISHIOROSHI M. and YASUI T., 1981. Relative roles of the head and tail portion of the molecule in the heat-induced gelation of myosin. J.Food Sci., 46, 1412-1418.
- SHIMIZU Y., MACHIDA R. and TAKENAMI S., 1981. Species variations in the gel-forming characteristics of fish meat paste. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 47 (1), 95-104.
- SHIMIZU Y. and NISHIOKA F., 1974. Interactions between horse mackerel actomyosin and sarcoplasmic proteins during heat gelation. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 40, (2), 231-234.
- SHIMIZU Y., 1985. Biochemical and functional properties of material fish. Proceedings of the International Symposium on Engineered Seafood Including Surimi, Seattle, ed. by MARTIN R., Nov. 19-21, 148-167.
- SUZUKI T., 1981. Fish and krill protein. In : Processing Technology Appl. Sci. Publ., 1-147.
- SVENSSON S., 1984. Sorbitol and sucrose as stabilizing agents in frozen fish mince; 16 th Annual Meeting of Western European Fish Technologists Association, Madrid, 8 p.
- TAGUCHI T., TANAKA M. and SUZUKI K., 1983. "Himodori" (thermally induced disintegration) of oval filefish myosin gel. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 49 (8), 1281-1283.
- TANIKAWA E., 1971. Japanese style fish meat pastes. In : Marine Products in Japan, Koseih-koseikaku Company, 340-372.
- UEDA T., SHIMIZU Y. and SIMIDU W., 1968. Species difference in fish muscle-I-The gel forming ability of heated ground muscles. Bull.Jap. Soc. Sci. Fish., 34 (4), 357-361.
- WU M.C., HAMANN D.D. and LANIER T.C., 1985a. Rheological and calorimetric investigations of starch-fish protein systems during thermal processing. J.Texture Studies, 16, 53-74.
- WU M.C., AKAHANE T., LANIER T.C. and HAMANN D.D., 1985 b. Thermal transitions of actomyosin and surimi prepared from Atlantic croaker as studied by differential scanning calorimetry. J.Food Sci., 50 (1), 10-13.
- WU M.C., LANIER T.C. and HAMANN D.D., 1985c. Thermal transitions of admixed starch/fish protein systems during heating. J.Food Sci., 50 (1), 20-25.
- YASUI T., ISHIOROSHI M., NAKANO H. and SAMEJIMA K., 1979. Changes in shear modulus, ultrastructure and spin-spin relaxation times of water associated with heat-induced gelation of myosin. J.Food Sci., 44, 1201-1204.

ZIEGLER G.R. and ACTON J.C., 1984. Mechanisms of gel formation by proteins of muscle tissue. Food Technol.,(5), 77-82.

Cette étude entre dans le cadre d'un programme financé par l'ANVAR, le SEMER, le FIOM et la Société PECHE et FROID.