

INSTITUT SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
DES PECHES MARITIMES

Département FROID

La Noë - route de la Jonelière
44037 NANTES CEDEX

J.R. CREPEY et G. CORBIC

CONGELATION DES PRODUITS MARINS PAR L'AZOTE LIQUIDE

DECONGELATION -- RECONGELATION

Compte rendu de fin de contrat
d'une recherche financée
par la

Délégation Générale
à la Recherche scientifique
et technique

Action concertée : TECHNOLOGIE AGRICOLE

Juin 1974

Contrat : n° 68 01 484

R E S U M E

L'emploi de l'azote liquide appliqué à la congélation des produits marins peut apporter certaines améliorations dans la rapidité des opérations et la qualité des produits.

Les travaux ont démontré que pour les échantillons de faible épaisseur on obtenait une qualité meilleure qu'avec la congélation classique. Cependant, dans le cas des produits d'une certaine épaisseur, on a constaté une hétérogénéité de la structure qui n'existe pas avec la congélation à -40° C.

Bien que la température d'évaporation de l'azote soit de $-195^{\circ},8$ l'abaissement de la température du traitement au-dessous de -100° C/ -120° C n'apporte pas un gain notable, ni dans la vitesse de congélation, ni dans la qualité des produits finis.

L'amélioration constatée au début de l'entreposage ne s'est pas maintenue au-delà de 28 semaines de conservation, les produits simplement congelés à -40° C accusant une qualité semblable aux autres.

Dans le cas d'une recongélation, les constatations furent semblables qu'après la première congélation.

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
<u>INTRODUCTION</u>	3
<u>CHAPITRE I</u> - Conduite de la recherche	5
<u>CHAPITRE II</u> - Analyse et interprétation	8
1. <u>Equipement de congélation</u>	8
1.1. - Les tunnels	8
1.2. - Matériel d'essai	8
1.3. - Transposition industrielle	9
2. <u>Analyse des performances thermiques</u>	10
2.1. - Vitesse de congélation	10
2.2. - Aspersions	11
2.3. - Temps d'arrêt thermique	11
2.4. - Incidence de l'épaisseur des échantillons	11
3. <u>Etude des caractères physiques</u>	13
3.1. - Généralités	13
3.2. - Vitesse de congélation & microstructure	14
3.21 Merlan	14
3.22 Lieu noir	14
3.23 Langouste	15
3.3. - Incidence de l'épaisseur des échantillons	15
3.4. - Interprétation	15
4. <u>Qualité des produits</u>	16
4.1. - Merlan	16
4.11 Evaluation qualitative	16
4.12 Pertes de poids	18
4.13 Pertes par exsudation	18
4.2. - Crustacés	18
5. <u>Décongélation - Recongélation</u>	20
5.1. - Recongélation du merlan	20
5.2. - Recongélation du cabillaud	20
5.3. - Microstructure	21
<u>CONCLUSION</u>	22

INTRODUCTION

La plupart des méthodes de congélation actuellement en usage font appel à des procédés qui utilisent le cycle frigorifique classique ne permettant guère, de ce fait, l'obtention de température située au-dessous de -40° C.

Les échanges thermiques sont ainsi relativement limités, particulièrement si l'on veut traiter des quantités importantes ou des unités assez volumineuses ; on doit alors avoir recours à des artifices comme les systèmes à plusieurs étages ou à l'emploi de fluides frigorifiques spéciaux.

Si bien que, pour réaliser des vitesses de refroidissement plus grandes on a songé aux fluides cryogéniques dont la température d'ébullition est située à un niveau très bas.

Les premières tentatives remontent aux années 1930 à 1940, période de progrès dans le domaine de la liquéfaction des gaz et de la fabrication des récipients isothermes et sous pression, mais c'est seulement à partir de 1960 que l'on a vraiment songé à tirer parti, sur le plan industriel, des propriétés de certains fluides pour la congélation des aliments.

Le choix du fluide dépend de plusieurs facteurs techniques et économiques. En principe les conditions techniques idéales sont remplies par le fluide qui présente :

- le point d'ébullition le plus bas,
- la chaleur latente de vaporisation la plus grande,
- une inertie chimique parfaite,
- une absence totale de toxicité.

Dans la pratique courante, ces conditions ne sont jamais complètement remplies et le choix est surtout subordonné au coût de l'exploitation, compte tenu du prix de revient du fluide lui-même, qui n'est pas négligeable puisqu'il doit être renouvelé constamment.

Quoi qu'il en soit l'azote liquide répond assez bien à ces critères puisqu'il bout à $-195,8^{\circ}$ C avec une chaleur de vaporisation de 47,74 kcal/kg et qu'il offre une excellente inertie chimique.

De nombreux auteurs ont démontré que la rapidité de la congélation est l'une des conditions essentielles de la préservation de la qualité des produits marins, mais l'incertitude subsiste quant aux limites de température et à la vitesse de refroidissement. En effet, s'il paraît bien établi qu'une congélation trop lente favorise la détérioration de la microstructure

.../...

des tissus, il a été également prouvé qu'un refroidissement trop brutal pouvait s'avérer préjudiciable en raison des contraintes mécaniques qu'il engendre.

Les avantages qui avaient retenu l'attention pour l'adoption de l'azote liquide étaient, semble-t-il : une meilleure préservation de la structure, une diminution de l'exsudation et une absence de déshydratation des tissus périphériques.

En fait, dans la pratique, comme nous avons pu le constater lors d'une mission d'études aux Etats-Unis, le critère de choix est plus d'ordre économique que qualitatif, à savoir : l'accélération des opérations de traitement, la diminution des frais d'investissement et d'exploitation (dans la mesure où l'azote est fourni à un prix très bas) ainsi qu'une grande souplesse d'emploi.

Il est apparu nécessaire d'examiner :

- 1°- si l'accroissement de la vitesse de congélation au-delà des performances habituelles apportait ou non un gain de qualité nettement appréciable,
- 2°- dans quelle mesure une très grande vitesse de refroidissement n'était pas préjudiciable ou carrément néfaste,
- 3°- dans quelles limites, la structure paraissait la mieux conservée,
- 4°- comme complément, et en admettant que les avantages supposés de l'azote soient fondés, si une seconde congélation après décongélation et éventuellement traitement n'était pas réalisable dans de meilleures conditions grâce à l'azote, qu'en utilisant les méthodes classiques.

CHAPITRE I

CONDUITE DE LA RECHERCHE

Les expérimentations ont débuté en utilisant un caisson de petites dimensions prêté par la Société "L'AIR LIQUIDE". Cet appareil, dont les performances sont réduites, a cependant permis aux chercheurs de se familiariser avec la congélation par les fluides cryogéniques, et de procéder aux mesures élémentaires indispensables à l'étude d'un matériel d'expérience plus approprié.

L'exploitation de ces données ainsi que l'étude des quelques appareils industriels en usage ont conduit à l'élaboration d'un prototype original, à température réglable, combinant la pulvérisation, l'aspersion et la convection forcée.

La construction de cette cellule fut confiée, pour des raisons de commodité, à une entreprise privée, qui a travaillé d'après les plans et les indications du laboratoire.

L'appareil s'étant révélé susceptible, après adaptation, de performances à l'échelle industrielle, une étude a été faite pour déterminer les conditions éventuelles d'une transposition.

Compte tenu des travaux des chercheurs étrangers, des informations recueillies sur le fonctionnement des appareils industriels et des premiers résultats expérimentaux, le programme suivant a été adopté :

1/ ANALYSE DES PERFORMANCES THERMIQUES DU PROCEDE.

L'évolution des températures à l'intérieur d'une masse étant conditionnée d'un côté par l'apport extérieur de frigories, de l'autre par les propriétés thermophysiques de la matière qui peuvent être considérées, dans le cas des basses températures, comme un facteur limitant la vitesse de congélation, il est apparu nécessaire de déterminer plus précisément le mécanisme du transfert de chaleur, en particulier :

- a) en appliquant des températures échelonnées de -40° C à -180° C avec ou sans aspersion d'azote,
- b) en considérant le temps d'arrêt thermique (généralement admis comme étant le passage de 0° à -5° C),
- c) en fonction de la géométrie et de l'épaisseur de l'échantillon.

Les mesures ont été faites avec du poisson entier et en filets ou à l'aide de modules cubiques ou cylindriques.

2/ ETUDE DES CARACTERES PHYSIQUES DES PRODUITS TRAITES.

Conjointement et en liaison avec les transferts de chaleur et des durées de congélation, l'état de la structure des tissus a été étudié. Des coupes histologiques ont été faites systématiquement sur des échantillons de muscle de poisson traités à diverses températures, entre -40° C (systèmes classiques) et -180° C, afin de suivre l'évolution de la microstructure liée à chacun des processus expérimentés.

Une étude semblable a été entreprise sur certains crustacés ainsi que sur les échantillons ayant subi la décongélation et la recongélation (paragraphe 4).

3/ EXAMEN DE LA QUALITE DES DIVERSES ESPECES TRAITÉES

Le troisième volet des expérimentations devait tout naturellement porter sur l'évaluation de la qualité des produits dès la congélation puis au-delà d'un certain temps d'entreposage.

Les examens ont toujours été effectués sur des produits de qualité semblable au départ, traités comparativement par les divers systèmes.

Le degré de qualité était évalué par les méthodes habituellement en usage au laboratoire, notamment :

- examen macroscopique,
- analyse sensorielle,
- perte de poids (exsudation et déshydratation),
- éventuellement, analyses chimique et bactériologique.

4/ ETUDE DE LA RECONGELATION

L'étude de la recongélation avait principalement pour objet de déterminer si du poisson congelé entier, à bord des bateaux, pouvait être décongelé, puis recongelé sans dommage après mise en filets, et, pour ce faire, quels seraient les modes de décongélation et de recongélation les mieux appropriés.

Par manque de temps, tous les systèmes de décongélation n'ont pu être expérimentés conjointement, en particulier les essais comportant le réchauffage par haute fréquence n'ont pas été suffisamment poussés pour qu'il en soit fait état valablement dans le présent compte rendu. Nous avons dû simplement retenir les décongélation à l'eau et à l'air. Le travail se poursuit hors contrat.

5/ DEVELOPPEMENT D'AUTRES PROCÉDES DE CONGÉLATION RAPIDE

Comme il s'est avéré que la congélation à l'azote liquide ne pouvait s'employer indifféremment dans tous les cas pour des raisons d'ordre technique ou économique, il a paru souhaitable d'entreprendre comparativement l'étude d'une nouvelle technique qui consiste à refroidir les produits directement par immersion dans le dichlorodifluorométhane (R. 12). Un nouveau type de congélateur expérimental a donc été conçu dans ce but en collaboration avec une société privée. Les travaux font l'objet d'une autre convention de recherches.

.../...

6/ DUREE DES TRAVAUX

La décentralisation intervenue, pour une première tranche fin 1969, puis pendant le premier trimestre 1970 ayant entraîné divers retards dans la marche des laboratoires, dont l'activité normale n'a véritablement repris qu'à la fin de 1970 après le réaménagement et la remise en route des cellules d'essais et des chambres d'entreposage, il n'a pas été possible d'entreprendre les travaux avant le mois d'avril 1971 avec l'effectif normal bien que l'entrée en vigueur de la convention ait été fixée primitivement au 1er janvier 1969 (soit en fait : 2 ans et 9 mois de travail normal).

7/ PERSONNEL

Les recherches ont été conduites, sous la direction du responsable scientifique (J.R. CREPEY), par M. CORBIC, ingénieur de recherches, assisté notamment de MM. DANDEC, technicien (plein temps), CADIOU, attaché de recherches (partiellement), COUDERC, technicien (partiellement) et MAILLIARD, technologiste (partiellement).

CHAPITRE II

ANALYSE ET INTERPRETATION

1/ - EQUIPEMENT DE CONGELATION

Les congélateurs proposés par l'industrie se regroupent en deux types différents :

- des enceintes à convection forcée ou non,
- des tunnels à fonctionnement continu.

1.1. Les tunnels

Bien que l'architecture des tunnels diffère selon les constructeurs, leur fonctionnement est basé sur le même principe ; les produits sont placés sur une bande transporteuse et traversent le congélateur de bout en bout à contre courant en parcourant trois zones distinctes :

- une zone de pré-refroidissement (T° moyenne : -100° C, vitesse du fluide de 7 à 8 m/s),
- une zone d'aspersion (avec un léger brassage des gaz),
- une zone de stabilisation (T° moyenne : -100° C, vitesse du fluide pratiquement nulle).

La vitesse des bandes transporteuses est réglable, ce qui a pour effet de faire varier le temps d'exposition ; néanmoins le système manque de souplesse car il ne permet pas de traiter indistinctement et simultanément n'importe quel produit. Il existe pour chaque type de produit un rapport optimal entre le temps d'exposition à l'azote en phase gazeuse et l'azote liquide (R.C. WAGNER).

1.2. Matériel d'essais

Le caisson statique a permis d'expérimenter le type à convection. Il s'agit d'une petite enceinte de 40 dm³ disposant d'une buse de pulvérisation et dotée d'une ventilation. Les produits sont répartis sur des plateaux dont l'empilage crée des chicanes, parcourues par le flux d'azote gazeux. Les possibilités de ce genre d'appareil sont limitées par le fait qu'un seul paramètre est disponible (température), qu'il n'est pas possible de procéder à l'aspersion et que la quantité de produit pouvant être traitée est très faible (quelques kilos). Les expériences ont cependant fourni des informations intéressantes, notamment sur les échanges thermiques et la qualité organoleptique des échantillons.

Comme il s'avérait nécessaire de disposer d'un matériel d'essai et que l'acquisition d'un tunnel ne pouvait s'envisager en raison du prix d'achat, de la consommation en azote et de la rigidité d'emploi, le laboratoire a été amené à concevoir un appareil original doué d'une souplesse suffisante pour reproduire

.../...

les conditions de fonctionnement d'un tunnel tout en améliorant les possibilités expérimentales en faisant varier plusieurs paramètres en cours de processus (température, durée des différentes phases, vitesse du fluide).

Le congélateur est constitué d'un ensemble monobloc isotherme de 1,5 m³ environ divisé longitudinalement en deux compartiments de dimensions inégales dans lesquels sont réalisés respectivement la pulvérisation de l'azote pour le refroidissement de l'enceinte et l'aspersion directe des produits.

Le compartiment de refroidissement comporte un système de buses destinées à l'émission du brouillard d'azote qui est ensuite dirigé, par l'intermédiaire d'une turbine, vers le compartiment de traitement. Ce dernier est équipé de plusieurs étagères au-dessus desquelles sont disposées les rampes supportant les buses pour l'aspersion des échantillons.

La température de l'enceinte est régulée par admission d'une quantité variable d'azote, et la vitesse du fluide est réglable de 0 à 12 m/s pour accélérer les échanges thermiques.

Le produit peut-être aspergé sur les deux faces plus ou moins complètement par retournement des rampes. Pendant la phase d'aspersion, une légère circulation de l'azote gazeux est maintenue. Dans l'un et l'autre cas, la cellule se comporte comme un véritable tunnel (fig. 1).

L'appareil s'est révélé d'une très grande souplesse puisque les divers paramètres : température, vitesse du fluide, combinaisons et durée des différentes phases sont entièrement contrôlables.

Après la mise en froid, dont la durée varie bien entendu avec la température extérieure et celle que l'on désire atteindre dans l'enceinte, un abaissement de plusieurs dizaines de degrés est obtenu sans difficulté en quelques minutes quelle que soit la quantité de produit chargée (fig. 2).

1.3. Transposition industrielle.

La cellule dont la mission première ne visait que des opérations à la dimension du laboratoire s'est révélée susceptible, après adaptation appropriée, de performances à l'échelle d'une entreprise industrielle de moyenne importance.

Dans son état actuel, sans aucune modification, trois types de congélation sont réalisables :

- congélation individuelle (I.Q.F.)

En disposant les poissons sur les étagères à raison de 5 à 10 kg par niveau (8 niveaux au maximum) - durée de la congélation : 15 à 20 minutes.

- congélation en bacs

9 bacs d'aluminium contenant chacun 5 kg de poissons sur 65 mm d'épaisseur peuvent être placés sur 4 niveaux - durée de la congélation : 25 à 30 mn.

.../...

- congélation en masse

Chacune des étagères peut-être chargée de 40 kg de poissons sur une épaisseur de 8 cm au maximum - durée de la congélation : 30 à 35 minutes.

La durée totale des opérations est variable selon les espèces, la taille des poissons, la température du médium et l'allure de la circulation de celui-ci.

2/ ANALYSE DES PERFORMANCES THERMIQUES.

Si, pour obtenir une bonne congélation, la nécessité d'un passage rapide de la zone de cristallisation paraît hors de doute, des chercheurs ont montré qu'un refroidissement trop brutal pouvait se révéler néfaste pour la qualité des produits du fait des pressions internes considérables qui résultent de la dilatation.

Ces constatations montrent qu'il n'est peut-être pas souhaitable d'accroître indéfiniment la vitesse de congélation des tissus animaux.

Les mesures ont été faites en employant soit des poissons traités individuellement, en filets individuels ou en blocs de plusieurs kilos, soit des modules cubiques remplis de chair de poisson ou de morceaux de filets disposés judicieusement.

Les paramètres choisis furent la durée d'aspersion, ou, dans le cas du fonctionnement en azote gazeux, la température du médium réglée, selon les essais, entre -40°C et -180°C . Il est à noter qu'aux températures extrêmement basses, le médium est diphasique (fines gouttelettes d'azote en suspension dans l'azote gazeux). On peut espérer ainsi obtenir les mêmes résultats qu'avec une aspersion directe, sans en avoir les inconvénients éventuels (chocs thermiques).

2.1. Vitesse de congélation.

L'analyse des graphiques (fig. 3 et 4) représentant respectivement l'évolution des températures centrales de merlans de 180 g environ et de lieu noir de 2 à 2,5 kg congelés entre -20°C et -180°C montre que :

a) au-delà de -100°C et jusqu'à -180°C , les courbes sont très rapprochées.

Durée (en mn) pour atteindre -35°C à diverses températures				
	-180°C	-160°C	-100°C	-40°C
merlan	-	7	24	55
lieu noir	24	-	44	190

.../...

- b) toutes les courbes au-delà de -100°C se caractérisent par une absence de palier,
- c) un processus d'aspersion directe supplémentaire n'améliore pas visiblement l'allure de la congélation (fig. 5).

2.2. Aspersion.

Les différents essais ont confirmé qu'il est extrêmement difficile d'obtenir une aspersion uniforme d'azote. La pratique d'une aspersion de plus ou moins longue durée, suivie d'un équilibrage, ne semble pas améliorer le processus thermique et, pour le merlan, tout se passait comme si le poisson était congelé à une température constante d'environ -100°C .

2.3. Temps d'arrêt thermique.

La notion de "temps d'arrêt thermique" n'a pas la même valeur pour la congélation "ultra rapide" (au-delà de -100°C) que pour la congélation simplement rapide puisque le palier de congélation qui se situe normalement vers -2°C (et que l'on confond généralement avec le passage 0°C à -5°C) a pratiquement disparu.

Il en découle que, pour l'étude de la congélation "ultra rapide" il vaut mieux considérer la zone s'étendant de 0°C à -15°C comme étant plus significative.

2.4. Incidence de l'épaisseur des échantillons.

Parmi les paramètres qui interviennent lors de la congélation, les caractéristiques thermiques de la substance (coefficient de conductibilité à l'état congelé et à l'état non congelé, température initiale) et le coefficient de transfert entre le médium et le produit influent directement sur les échanges à l'intérieur de la masse.

Le phénomène est complexe ; ainsi, pendant le refroidissement d'un échantillon d'une certaine épaisseur, la portion de tissu déjà congelé ne facilite pas l'accroissement de la vitesse de congélation même si l'on travaille à des températures de plus en plus basses. La différence entre la température du médium et celle de la surface du produit s'amenuise au fur et à mesure de l'opération tandis que la transmission des calories du centre, qui n'est pas encore congelé vers la surface, reste strictement limitée par le coefficient de conductibilité du tissu déjà congelé.

Pour analyser le comportement des produits de forte épaisseur, les essais furent réalisés avec un module de forme géométrique.

En effet, nous savons que, s'il est assez facile de calculer le transfert de chaleur d'un bloc parallélépipédique, dont les formes

.../...

sont rigoureuses par définition, il n'en est pas de même d'un échantillon de forme quelconque disposé dans un fluide en mouvement. C'est pourquoi le choix s'est porté sur un module parallélépipédique isolé sur 5 faces dont les dimensions maximales correspondent à la section maximale de l'échantillon choisi (fig. 6).

Le module rempli de chair de poisson était disposé, la face non isolée, perpendiculairement à la direction du flux frigorigène. Ainsi aucun échange nuisible n'avait lieu avec les quatre faces latérales, non plus qu'avec le fond.

Cette méthode a l'avantage d'être parfaitement reproductible et d'analyser les conditions les plus défavorables.

On a constaté que, lorsque l'échantillon dépasse une certaine épaisseur, le temps d'arrêt thermique (0 - 15° C) de la couche située à 4 cm de la surface se rapproche de celui qui correspond aux premières couches d'un même échantillon simplement congelé à -40° C (fig. 7).

En fait, dans les conditions de l'expérience, la congélation d'un produit dont l'épaisseur totale est inférieure à 4 cm (les deux faces étant soumises au même refroidissement) est ultra rapide ; si l'échantillon atteint 8 cm d'épaisseur totale, la partie centrale n'est congelée que dans les conditions semblables à celles obtenues à -40° C. Il peut en résulter une hétérogénéité de la structure (voir Chapitre II-3). Ajoutons qu'un abaissement de la température du médium, au-delà d'une certaine limite, n'entraîne pas nécessairement une diminution avantageuse de la durée totale de la congélation des couches périphériques des échantillons d'une certaine épaisseur ou de la masse des échantillons relativement minces. Ainsi, la descente jusqu'à -40° C pour une épaisseur de 2 cm ne demande que 15 minutes à -110° C contre 8 minutes à -140° C et 5 minutes à -180° C au lieu de 66 minutes en tunnel à -40° C (fig. 8).

Température du médium °C	Profondeur en cm		
	1	2	4
-40	66	71	76
-110	15	23	35
-140	8	14	26
-180	5	8	17

Durée (en minutes) pour atteindre -40° C à différentes profondeurs selon la température du médium (module cubique).

.../...

Les constatations faites avec un module d'un type identique, mais d'une profondeur de 5 cm, confirment les résultats précédents (fig. 9).

Pour les couches superficielles, la diminution de la durée de congélation est importante jusqu'à une température du médium de -100°C . Dans le cas des couches plus profondes, le refroidissement accuse un retard nettement marqué et ce n'est qu'à -180°C que les courbes extrêmes se rapprochent.

En conséquence, si l'on admet comme critère de la qualité la vitesse de congélation :

- a) un échantillon de faible épaisseur (2 cm au maximum) soumis à une température de -100°C sera d'aussi bonne qualité qu'un même produit soumis à une température plus basse,
- b) un échantillon de forte épaisseur (à partir de 8 cm) sera de toute façon congelé au centre d'une manière classique, à moins de travailler en permanence à des températures extrêmement basses (-180°C). Solution difficilement réalisable industriellement et non recommandée en raison des risques d'éclatements dus aux contraintes thermiques.

C'est pourquoi, dans les essais postérieurs, nous avons généralement travaillé entre -100°C et -120°C .

3/ ETUDE DES CARACTERES PHYSIQUES.

3.1. Généralités

La congélation de la matière biologique engendre la formation de cristaux et d'aiguilles de glace dont la répartition et les dimensions dépendent de la vitesse de refroidissement et de l'état des tissus considérés.

La cristallisation de l'eau libre et de l'eau liée entraîne une modification de la structure qui, après décongélation, n'est plus exactement la même que celle du produit frais. Il est généralement admis qu'une désorganisation excessive des tissus rend certains phénomènes irréversibles et favorise la dénaturation.

D'une façon générale, l'analyse des coupes histologiques provenant de tissus congelés est assez délicate et il convient d'être prudent quant aux appréciations car, outre la vitesse de refroidissement, certains facteurs peuvent avoir une influence déterminante sur la cristallisation, notamment :

- l'état de fraîcheur avant congélation (selon LOVE, la cristallisation est toujours uniquement intra-cellulaire dans le cas d'une congélation pré-rigor),
- la présence de la carapace des crustacés et celle de la peau de certains poissons (cas du lieu noir étudié),

.../...

- le siège du prélèvement et son orientation par rapport aux fibres musculaires,
- la qualité des échanges thermiques qui, pour un même système de congélation, peut varier avec les échantillons expérimentés.

Le but de cette recherche était double :

- a) mettre en évidence la relation entre la microstructure et la vitesse de congélation,
- b) vérifier l'existence d'une hétérogénéité de structure entre les couches périphériques et les couches profondes des échantillons de forte épaisseur, congelés à basse température.

Des coupes histologiques ont été réalisées sur plusieurs espèces de poissons et de crustacés, traitées par les diverses méthodes de congélation.

Trois espèces furent retenues soit en raison de leur spécificité, soit à cause de la commodité des approvisionnements en matière première. Il s'agit du merlan, du lieu noir et de la langouste.

3.2. Vitesse de congélation et microstructure.

3.21 Merlan

Avec les deux types de congélation confrontés (-40°C et -100°C), la cristallisation apparaît à la fois intra et extra-cellulaire (fig. 10).

Dans le cas de la congélation à -40°C , la cristallisation est nettement extra-cellulaire avec quelques cristaux intra-cellulaires sans que ces derniers ne brisent l'unité structurale de la cellule. Dans le cas de la congélation à -100°C , les cristaux intra et extra-cellulaires se sont rejoints pour ne plus former qu'une masse cristalline unique qui semble fortement comprimer les fibres musculaires.

Si l'on compare au témoin à l'état frais, l'aspect du tissu après décongélation est nettement en faveur du tissu ayant été simplement congelé en tunnel à -40°C . La chair congelée à -100°C reste quant à elle grossièrement marquée par le processus de congélation.

3.22 Lieu noir

Avec le lieu noir, les coupes obtenues entre -40°C et -180°C montrent bien l'évolution de la cristallisation avec la température du médium, donc la vitesse de la congélation (fig. 11).

.../...

3.23 Langouste

Les deux structures présentées pour chaque congélation (-40° C et -100° C) apparaissent extrêmement similaires, à la fois à l'état congelé et à l'état décongelé (fig. 12).

Ce fait peut s'expliquer facilement pour deux raisons :

- 1°) les échantillons traités étaient tous de forte taille (environ 2 kg). Ils ont été congelés avec leur carapace, donc le processus de congélation a été fortement ralenti,
- 2°) tous les échantillons furent traités au même stade d'extrême fraîcheur, c'est-à-dire en état de pré-rigor. Ceci peut expliquer l'apparence uniforme de la cristallisation, qui, là aussi, peut-être à la fois intra et extra-cellulaire, ou simplement intra-cellulaire sans que cela fasse de différence marquée.

A l'état décongelé, la structure musculaire apparaît plus homogène qu'à l'état frais, et elle est la même dans les deux cas de traitement.

3.3. Incidence de l'épaisseur des échantillons.

D'après les résultats décrits au chapitre II-2, on pouvait s'attendre à des différences de structures entre des couches dont le temps d'arrêt thermique diffère nettement.

Les coupes effectuées sur le lieu noir confirment que, d'une façon générale, la différence existe. La cristallisation apparaît plus grossière au centre qu'en surface (fig. 13).

L'échantillon congelé à -100° C montre d'une façon remarquable une cristallisation à la fois intra et extra-cellulaire d'un type plus marqué que ce que l'on avait constaté pour le merlan à -40° C.

3.4. Interprétation.

Les nombreux essais réalisés, qui sont résumés dans ce chapitre, démontrent qu'il est délicat de lier la congélation à l'azote liquide à un seul type de structure. Selon la température effective du médium, les échanges thermiques véritablement obtenus et l'épaisseur des échantillons, les microstructures ne sont pas semblables.

Toutefois, les coupes effectuées sur les différentes espèces indiquent qu'à partir d'une température suffisamment basse (-100° C environ), chaque fibre apparaît comme finement divisée. Au-dessus de cette température, la cellule musculaire peut, soit conserver son unité (merlan -40° C), soit laisser la place à une cristallisation grossière.

.../...

4/ QUALITE DES PRODUITS

Comme pour les essais décrits aux chapitres précédents, le choix des espèces a été dicté par des raisons d'opportunité technique ou économique (spécificité, commodité d'approvisionnement, prix).

En définitive, pour les mesures systématiques, les espèces suivantes furent retenues : merlan, et pour les crustacés : la langouste et le homard.

4.1. Merlan

4.11. Evaluation qualitative

Les tests de qualité ont été faits en travaillant sur du merlan congelé de façon comparative par 3 méthodes bien distinctes :

- en chambre faiblement ventilée à -10° C (L),
- en tunnel à convection forcée à -40° C (R),
- par convection forcée dans un brouillard d'azote à -100° C (UR).

Les échantillons, placés dans des caisses en polystyrène expansé afin d'atténuer les fluctuations de température, furent entreposés en chambre à -25° C pour les catégories "R" et "UR" et à -10° C pour la catégorie "L".

Les examens ont débuté aussitôt après la congélation et se sont poursuivis pendant 35 semaines.

L'analyse sensorielle a révélé des différences très marquées entre les 3 catégories comme il fallait s'y attendre entre "L" et les deux autres catégories, mais peu sensibles entre ces dernières.

L'appréciation générale sur l'ensemble des examens peut se résumer ainsi :

a) à la décongélation

Les échantillons "L" s'écartent nettement des catégories "R" et "UR". Dès la 6ème semaine, l'appréciation du jury est défavorable. Aucune distinction n'est véritablement possible entre "R" et "UR" jusqu'à la fin.

L'exsudation par pression est forte pour "L", bien moindre ou nulle pour "R" et "UR", sans différence appréciable en faveur de l'une ou de l'autre catégorie.

.../...

b) après cuisson

Les tests qui portent sur la consistance, l'odeur, la saveur et l'oxydation ont donné les résultats suivants au cours de l'entreposage de 35 semaines :

Moyenne générale (notation sur 10)

	1 JOUR	S E M A I N E S			
		6	20	28	35
L =	6,75	5,65	4,65	2,60	2,50
R =	7,40	7,40	6,50	6,10	6,05
UR =	8,30	8,30	7,60	6,10	5,80

2 = inconsommable

4 = médiocre

5 = juste acceptable

6 = moyenne

8 = normale

Pour les trois catégories, on constate, dès la congélation, un abaissement de la qualité avec un avantage indéniable en faveur de l'azote liquide. Ensuite :

- la qualité de la catégorie "L" s'abaisse rapidement pour atteindre à la 20^e. semaine le point de rejet,
- jusqu'à la 28^e. semaine, la catégorie "UR" est restée supérieure à la catégorie "R".

4.12 Pertes de poids

Les évaluations de pertes de poids par déshydratation pendant la congélation et après plusieurs mois d'entreposage à -20° C ont donné les résultats suivants :

a) Pertes à la congélation

	Températures de congélation ($^{\circ}$ C)					
	-10	-20	-40	-80	-140	-160
				à -120		
Pourcentage pondéral						
% poisson frais:	2,8	2	1,1	1	0,9	0,4
Erreur standard:	0,1	0,05	0,05	0,1	0,03	0,01

b) Pertes à l'entreposage (après 3 mois à -20° C)

	Températures de congélation (° C)		
	Lente (-10)	Rapide (-40)	Ultrarapide (-80 à -120)
Pourcentage pondéral			
% poisson congelé	4,3	1,4	1,15
Erreur standard	0,7	0,2	0,2

4.13 Pertes par exsudation

Les mesures de pertes par déshydratation ont été complétées par celles de l'exsudat après décongélation en chambre faiblement ventilée, réfrigérée à + 4° C :

	Températures de congélation (° C)		
	Lente (-10)	Rapide (-40)	Ultrarapide (-80 à -120)
Pourcentage pondéral			
% poisson entreposé	1,1	0,9	0,2
Erreur standard	0,3	0,2	0,1

On peut donc constater que la perte totale, par rapport au produit frais avant traitement, est bien inférieure pour les poissons traités à l'azote soit : 2,33 % au lieu de 3,36 % pour la congélation rapide et 8 % pour la congélation lente.

4.2. Crustacés

Les expérimentations relatives aux crustacés posent un certain nombre de problèmes et présentent des aléas quant à la représentativité des résultats.

Il est difficile de traiter des quantités importantes en raison du prix de la matière première, et, bien que le traitement puisse être facilement appliqué sur des animaux extrêmement frais, sinon vivants, leur état physiologique n'est pas forcément comparable.

C'est pourquoi, après avoir testé la langouste, le homard, le tourteau, l'araignée, l'étrille et la crevette, le laboratoire a dû se cantonner pour les mesures systématiques à la langouste et au homard.

Evaluation de la qualité

Les tests de qualité furent pratiqués comme pour le poisson, mais seulement sur deux types de congélation :

-40° C (R) et -100° C (UR). Dans les deux cas, deux séries d'échantillons ont été suivies simultanément :

- congélation directe à l'état cru (vivant)
- congélation après cuisson.

Les critères retenus portaient également sur l'odeur, la saveur, la consistance et l'oxydation.

Les examens échelonnés sur 22 semaines ont donné les résultats suivants (fig. 14)

Moyenne générale (notation sur 10)

		Semaines		
		6	14	22
<u>LANGOUSTE</u>				
cru	(R	8,6	8	7,6
) UR	7,3	7,3	6,6
cuit	(R	7,3	6,6	5
) UR	8	6,6	5
<u>HOMARD</u>				
cru	(R	8	6,6	5,3
) UR	9	9	7
cuit	(R	6	6	4
) UR	6,6	6,6	4

R = congélation à -40° C

UR = congélation à l'azote liquide

De l'examen de ces données, on peut déduire que :

- 1°) d'une façon générale, sauf une exception, les résultats les meilleurs furent obtenus par le traitement des crustacés à l'état cru,

E R R A T U M2°) pour la langouste :

- l'avantage revenait à la congélation à -40° C ;

Par exception, les échantillons congelés cuits à l'azote s'étaient révélés de meilleure qualité que les échantillons crus congelés dans les mêmes conditions. Cependant, à partir de 10 semaines environ, les examens ont montré que l'avantage avait disparu.

3°) pour le homard :

- les meilleurs résultats furent obtenus par la congélation à l'azote (échantillons crus) ;

- la différenciation entre les autres séries était plus nette dès la 6^{ème} semaine qu'avec les échantillons de langouste pour lesquels les séries étaient plus rapprochées.

5/ DECONGELATION - RECONGELATION

Dans l'optique de la présente convention, l'objet de l'étude n'était pas à proprement parler la décongélation, sujet qui a donné lieu à une autre convention (Décongélation par haute fréquence), mais celle de la qualité des produits obtenus après une seconde congélation.

Le déroulement des travaux et la disponibilité du matériel n'ayant pas permis de mettre en compétition pendant la même période tous les systèmes de décongélation, deux séries d'essais ont seulement été retenues.

5.1. Recongélation du merlan

Les expérimentations ont été faites en utilisant des plaques de merlans entiers, décongelés à l'eau, le processus étant :

- congélation de poisson de toute première fraîcheur à -40° C en plaques par contact,
- décongélation à l'eau ($t^{\circ} = 15^{\circ}$ C),
- mise en filets,
- recongélation : - en plaques par contact à -40° C,
- à l'azote à -100° C.

L'analyse sensorielle, après 2 semaines d'entreposage à -25° C, a donné les résultats suivants :

Moyenne générale (notation sur 10) :

- recongélation à l'azote = 6,8
- recongélation par contact..... = 5,9

L'avantage revient à l'azote, mais l'entreposage n'a été que de courte durée.

5.2. Recongélation du cabillaud

Pour le cabillaud, deux systèmes de décongélation furent employés en concurrence :

- congélation du poisson de toute première fraîcheur à -40° C en plaques par contact,
- décongélation à l'air en chambre régulée à : $T^{\circ} + 5^{\circ}$ C et
 $+ 20^{\circ}$ C
- mise en filets,
- recongélation à : -40° C en tunnel
 -120° C) à l'azote
 -180° C (
- entreposage en chambre à -20° C

.../...

Les résultats sont exprimés dans le tableau suivant. Ils résument l'évolution des caractères organoleptiques des échantillons au cours d'un entreposage de 10 semaines.

Décongélation	+ 5			+ 20		
Recongélation	-40	-120	-180	-40	-120	-180
Durée d'entreposage en semaines						
1	7,2	7,8	8	7,7	7,8	7,7
5	5,5	5,6	6,6	5,5	6,7	7,6
10	5	3	3,6	3,9	6	4,7

Dans les deux cas de décongélation $+5^{\circ}$ et $+20^{\circ}$, les échantillons recongelés à 120° C et 180° C se sont révélés, dans l'ensemble, d'un niveau comparable.

Sauf, pour les échantillons décongelés à $+5^{\circ}$ C, la recongélation à l'azote a donné de meilleurs résultats que celle à -40° C.

5.3. Microstructure

La figure (15) illustre l'aspect des tissus après décongélation. La structure paraît mieux régénérée dans le cas de la décongélation à $+5^{\circ}$ C.

La microstructure des tissus décongelés après la seconde figure (16) apparaît plus finement divisée pour de la recongélation à basse température (-120° , -180°).

Chaque fois, les tissus des échantillons décongelés à $+5^{\circ}$ C. paraissent mieux régénérés que pour la décongélation à $+20^{\circ}$ C.

C O N C L U S I O N

L'étude de la congélation des produits marins par l'azote liquide a entraîné le laboratoire dans des travaux très diversifiés englobant, en fait, l'ensemble des problèmes liés à la congélation ultra-rapide ; ce qualificatif s'appliquant, ici, aux vitesses de congélation réalisées seulement avec des températures de médium situées au-dessous de -100° C.

La majeure partie des installations actuellement en fonctionnement dans l'industrie traite les produits en continu, mais, comme nous l'avons fait, il peut-être intéressant d'imaginer un équipement discontinu.

L'appareil construit spécialement pour les essais pourrait, semble-t-il, recevoir après adaptation une application industrielle.

L'emploi de l'azote liquide est assez simple à mettre en oeuvre et fournit des produits d'une qualité certaine s'il s'agit d'animaux marins ou parties d'animaux marins de taille réduite ou de faible épaisseur bien individualisés.

Au-delà d'une certaine épaisseur, les travaux ont montré que les avantages de la méthode sont atténués et qu'il pouvait en résulter une hétérogénéité dans la structure qui ne semble pas exister avec la congélation à -40° C.

Bien que la température d'évaporation de l'azote soit de -195° 8, l'abaissement de la température de congélation au-dessous de $-100/-120^{\circ}$ C n'apporte pas un gain notable ni dans la vitesse de congélation, ni dans la qualité des produits finis.

D'autre part, les multiples microphotographies réalisées ont révélé qu'il existe bien une structure type de la congélation ultra-rapide.

Les nombreux échantillons, destinés à l'appréciation de la qualité après congélation et en cours d'entreposage ont montré que :

- dans le cas du poisson, l'utilisation de l'azote liquide apporte un léger avantage sur la méthode classique. Cet avantage disparaît après une certaine durée d'entreposage (28 semaines environ),
- dans celui des crustacés, seul le homard cru ayant subi la congélation ultra-rapide présente une qualité supérieure vis-à-vis de la congélation classique. L'effet de la cuisson est en général prépondérant sur celui de la congélation,
- les échantillons soumis à une double congélation se sont comportés d'une façon semblable aux échantillons congelés une seule fois, en ce sens qu'une grande vitesse de recongélation a fourni des produits de qualité supérieure en début d'entreposage. Après une dizaine de semaines, l'échantillonnage est homogène et même légèrement favorable dans certains cas à la recongélation classique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BREYER F., Refrigerant effects on fish. Cryogenic. Soc. of. America (1971).
- CHARM S.E., The Fundamental of Food Engineering. The Avipublish. Comp. Inc., vol. 1, (1971).
- CREPEY J.R. et MAIREY D., Etat actuel et perspectives de la congélation des animaux marins par les gaz liquéfiés. Rev. gén. froid, n° 4 (avril 1969).
- CREPEY J.R. et CORBIC G., Enceinte expérimentale de congélation à l'azote liquide. Qualité des produits congelés. Commissions C2 et D1 IIF, Varsovie 1972.
- DARLINGTON M.E., The use of liquid nitrogen in the field of refrigeration. Inst. Refrig. (Sess. 1968-1969).
- JAGER F. et SULC S., Kryogénny zínrazovac potravín. Bull. slov. pol. Akad. Vyskum. ust Potravínarsk (1969), 8, n° 2, 22-26.
- JASON A.C., Effects of fat content on diffusion of water in fish muscle. J. Sci. Fd. Agric. mai 1965, vol. 16.
- JONES N.R., Problems associated with freezing very fresh fish. Torry Memoir, n° 201.
- LOVE R.M. et co-auteurs, Toutes publications. Torry Memoir.
- LORENTZEN G., Some problems in the nitrogen freezing of fish. Ann. 1964-1. Bull I.I.F. pp. 39-46, Dublin.
- LUSENA C.V. et COOK, W.H., Ice propagation in systems of biological interest. I. II et III (1953 et 1955).
- MERYMAN H.T., Physical limitations of the rapid freezing method. Proc. Roy. Soc. B, vol. 147, pp. 452-459.
- PLANK R., L'utilisation du froid dans les industries alimentaires. Dunod, Paris (1965).
- TANAKA T., Relationship between freshness before freezing and cold storage deterioration in the north pacific alaska pollack. I. Bull. Tokai Reg. Fish. Res. Lab. n° 60 (nov. 1969).

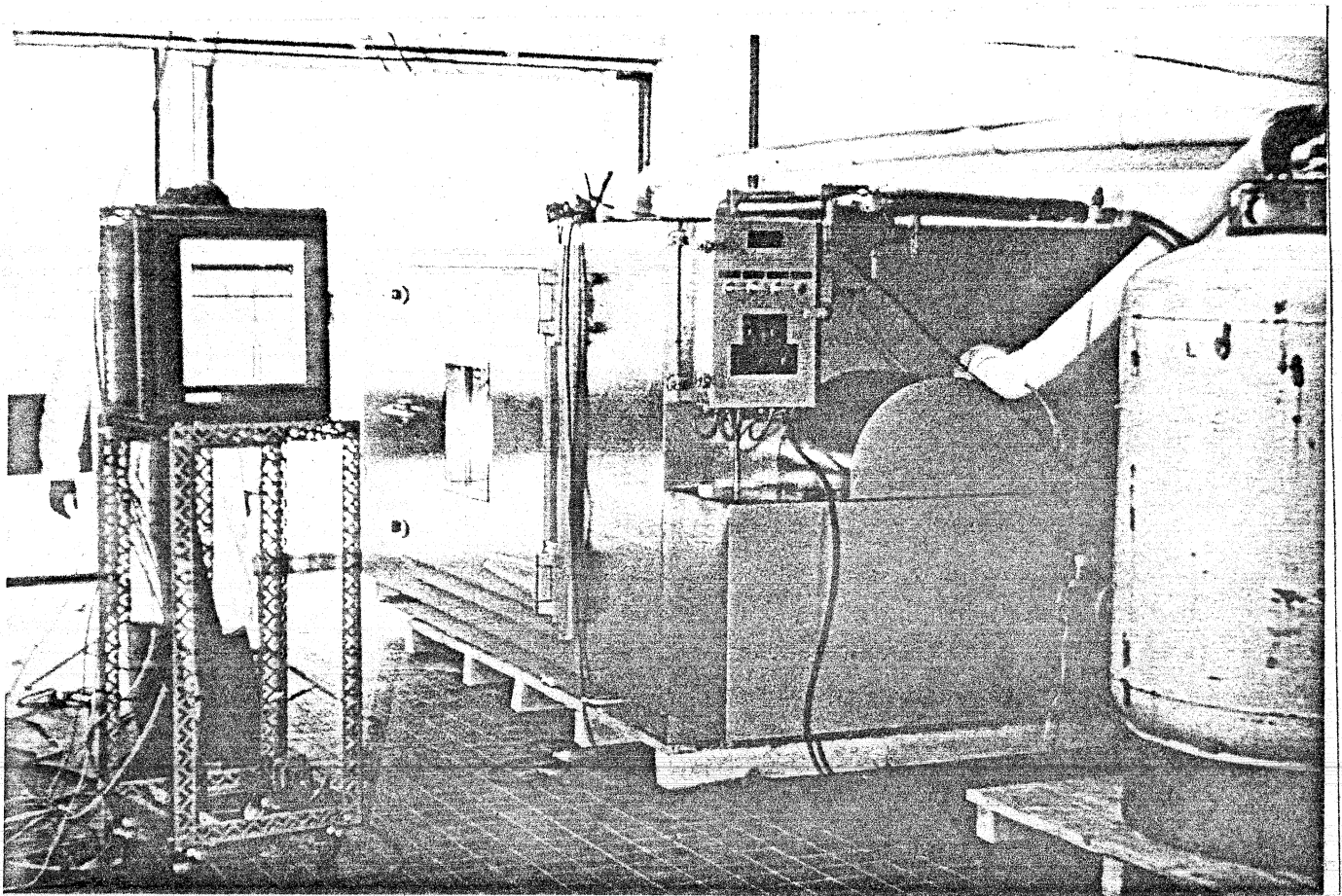


Fig. 1 - Enceinte expérimentale

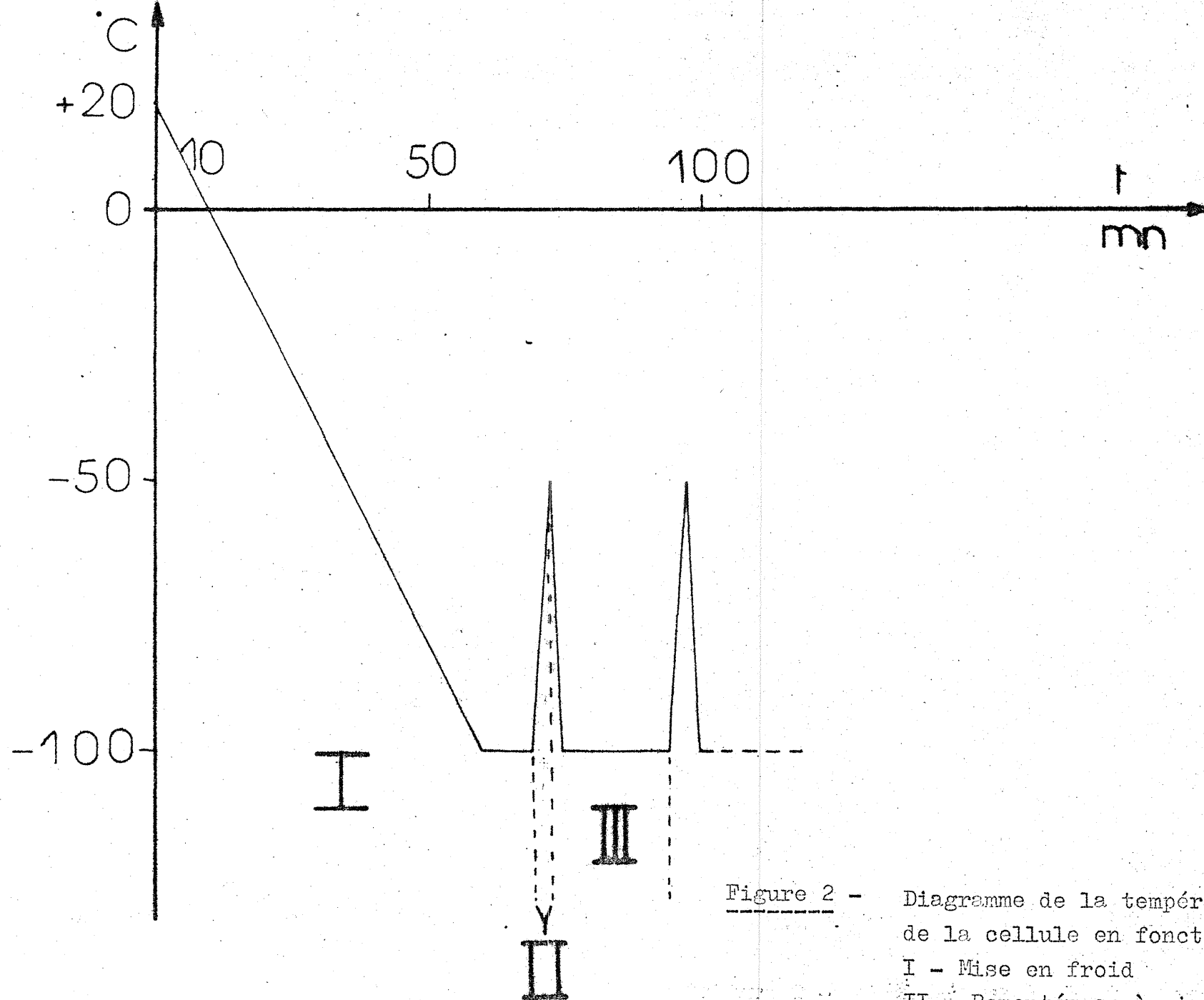


Figure 2 - Diagramme de la température interne de la cellule en fonctionnement

- I - Mise en froid
- II - Remontée après introduction du poisson
- III - Durée d'une opération de congélation

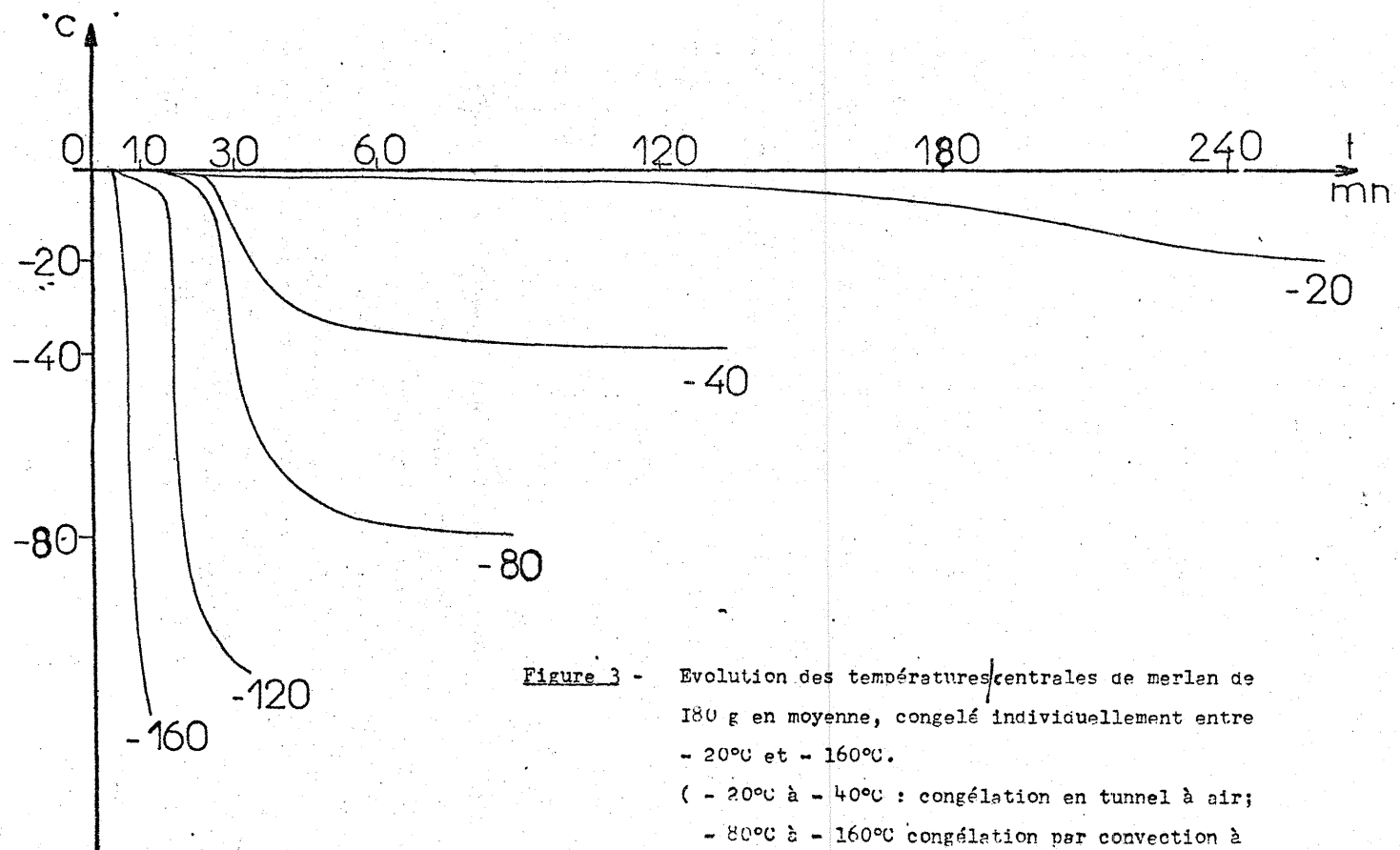


Figure 3 - Evolution des températures centrales de merlan de 180 g en moyenne, congelé individuellement entre - 20°C et - 160°C.
 (- 20°C à - 40°C : congélation en tunnel à air;
 - 80°C à - 160°C congélation par convection à l'azote)

Courbes de Congélation de Lieu Noir

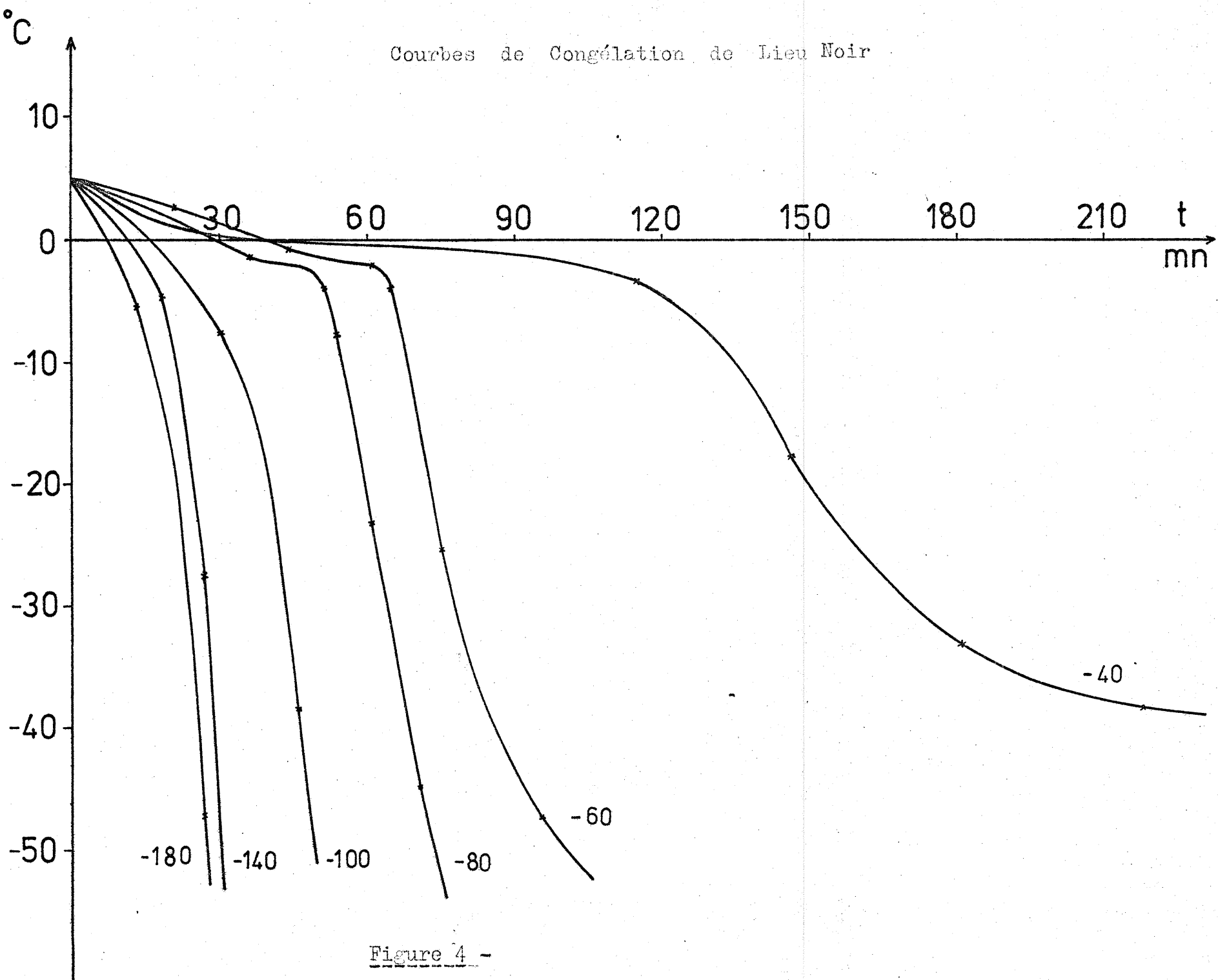


Figure 4 -

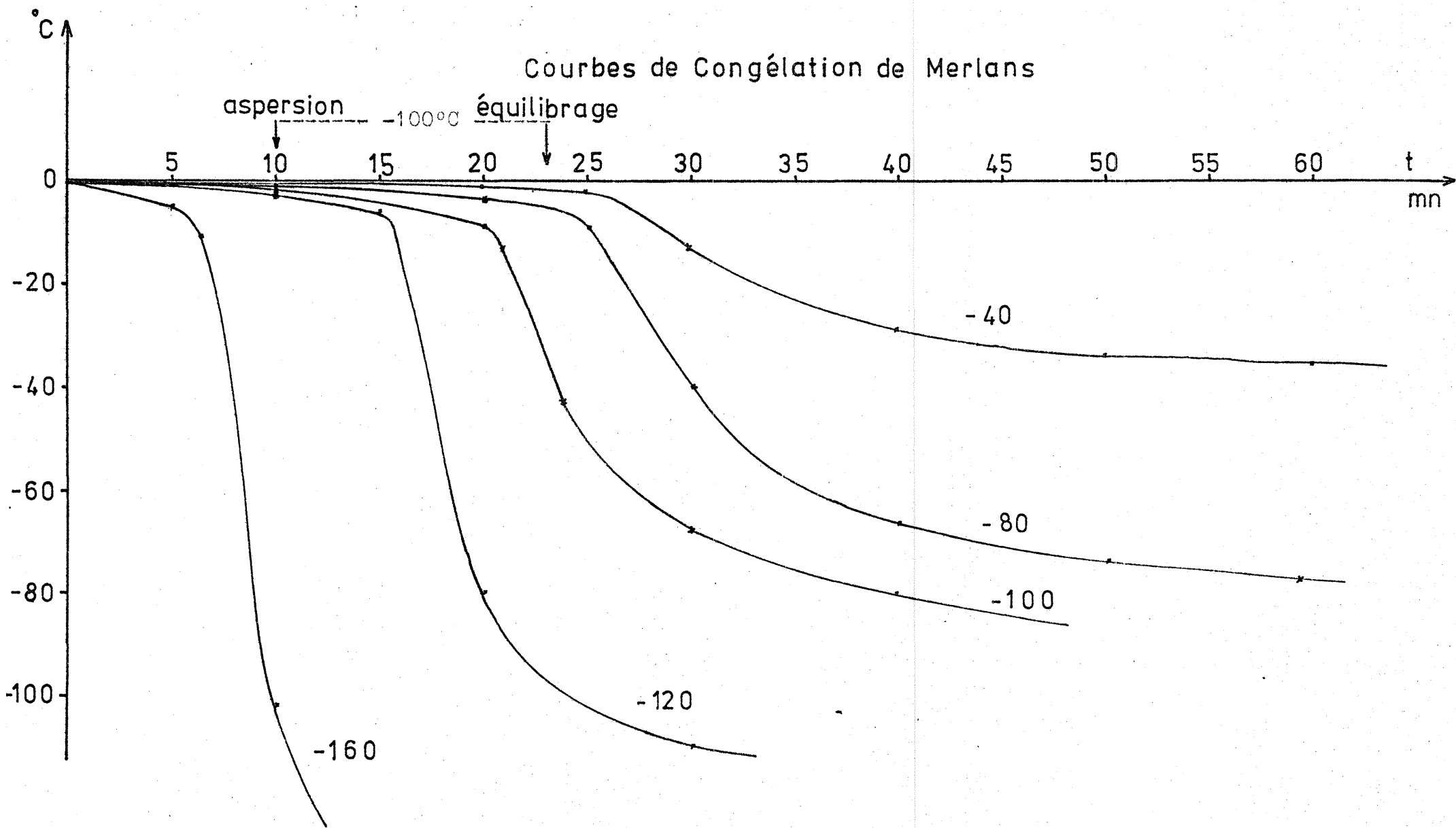


Figure 5 -

Essai: module cubique

$\theta = -30^{\circ}\text{C}$

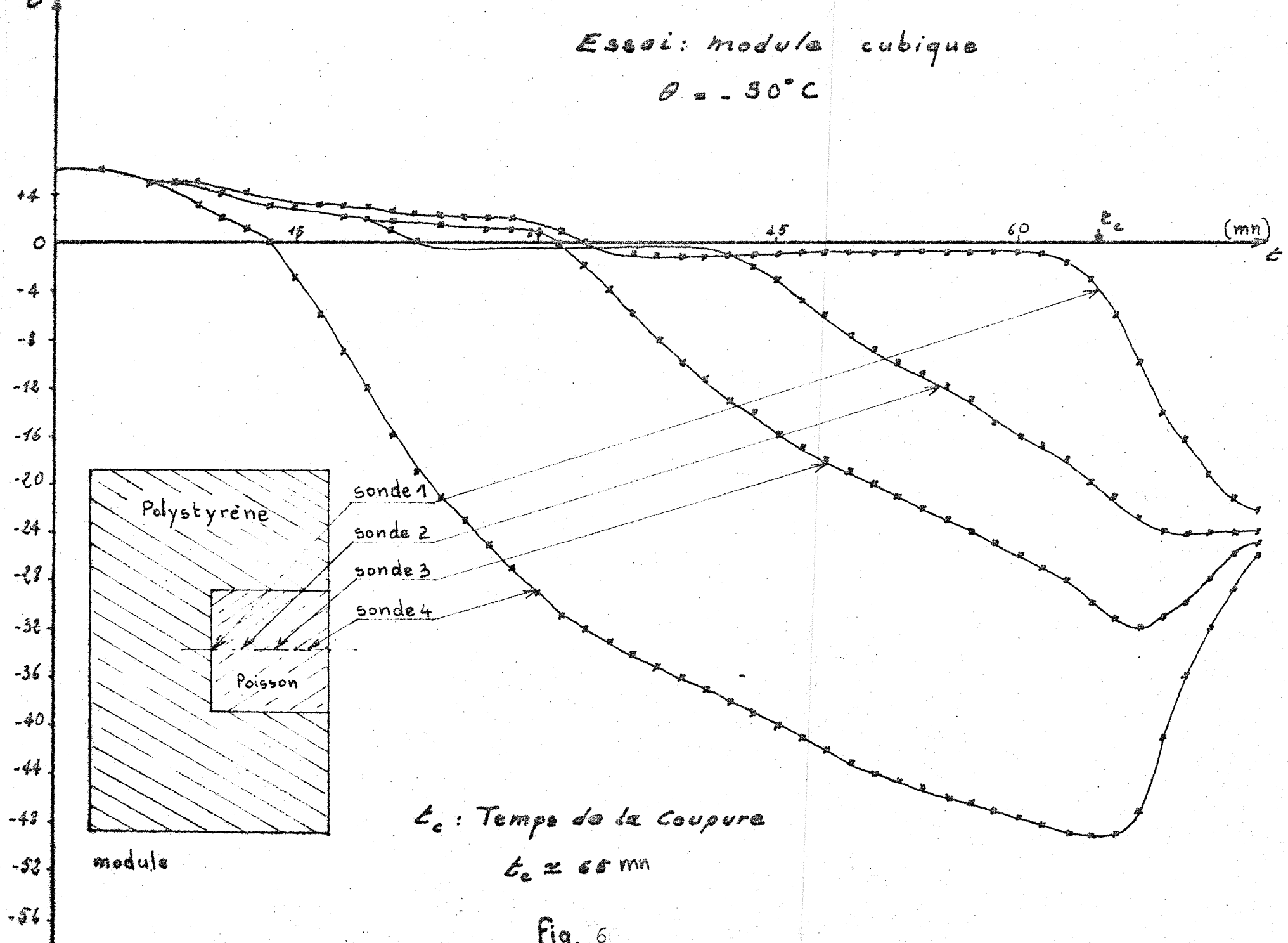


Fig. 6

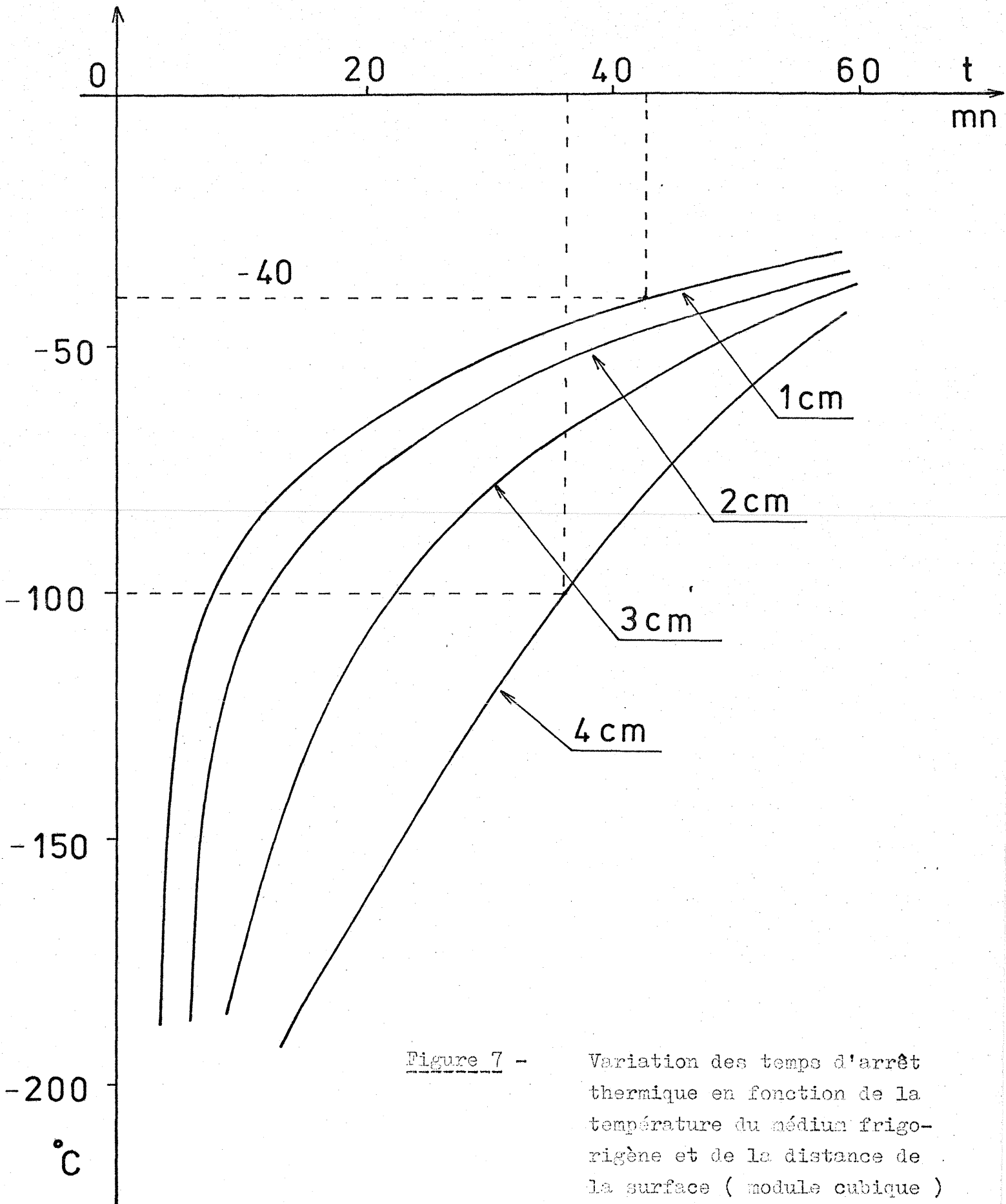


Figure 7 - Variation des temps d'arrêt thermique en fonction de la température du médium frigorigène et de la distance de la surface (module cubique)

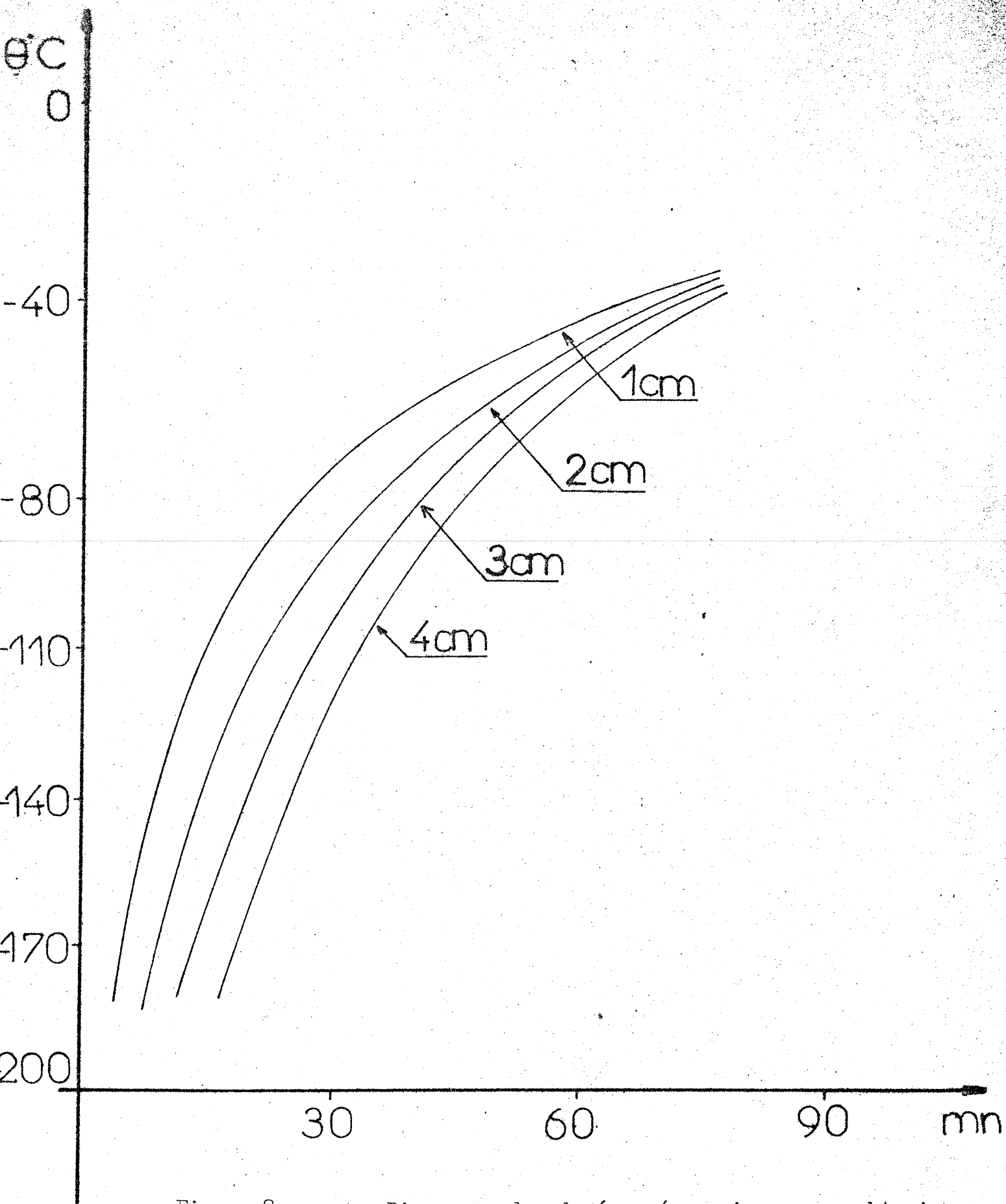


Figure 8 -

Diagramme des durées nécessaires pour obtenir une température de -40°C à diverses profondeurs selon la température du médium (module cubique)

- : 5 cm de la surface
- : 3 cm de la surface
- + : 1 cm de la surface

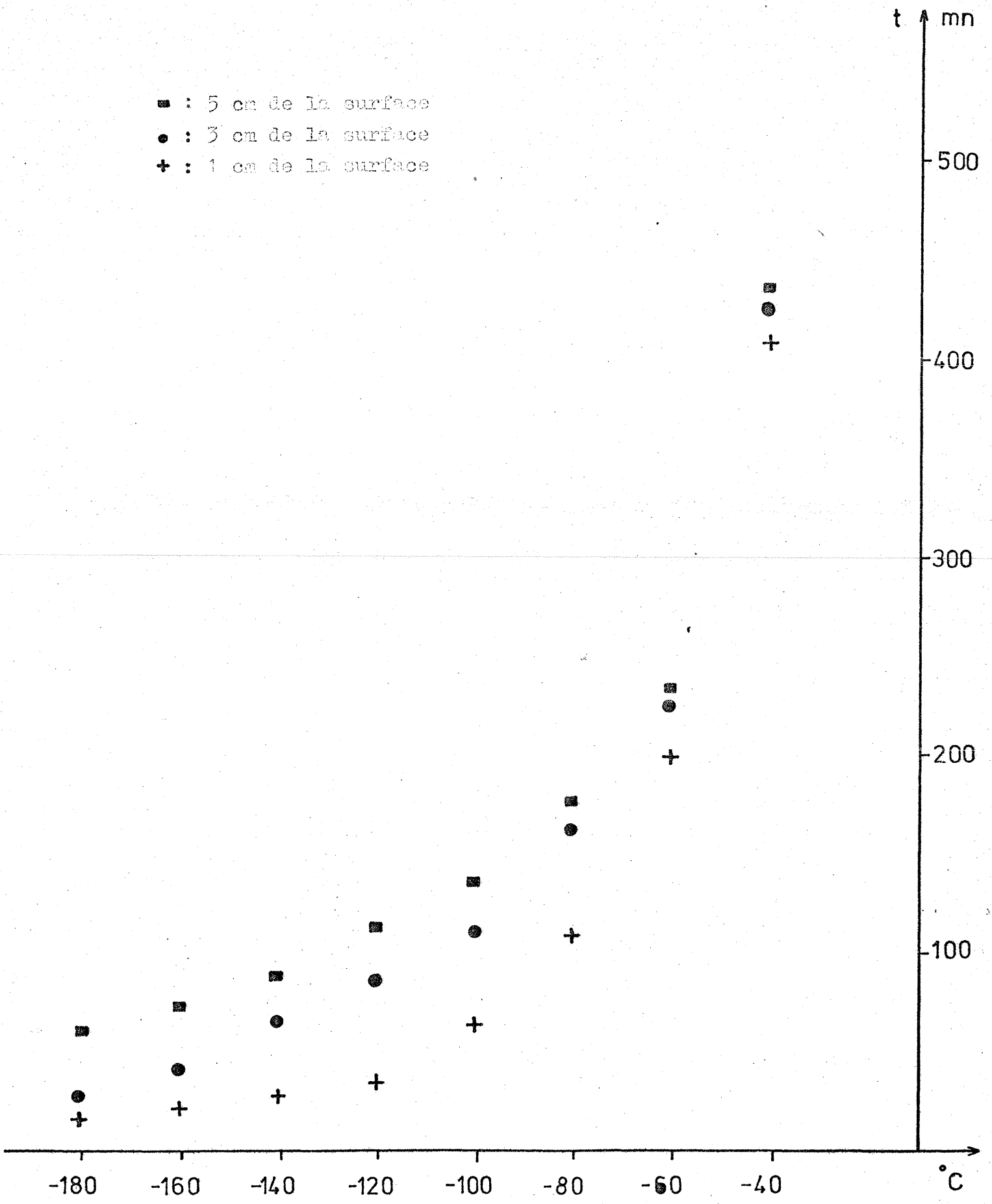
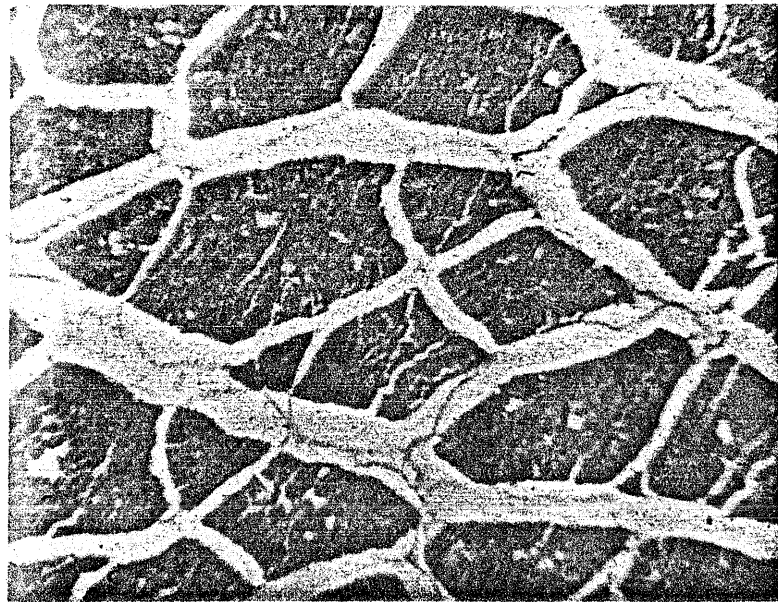


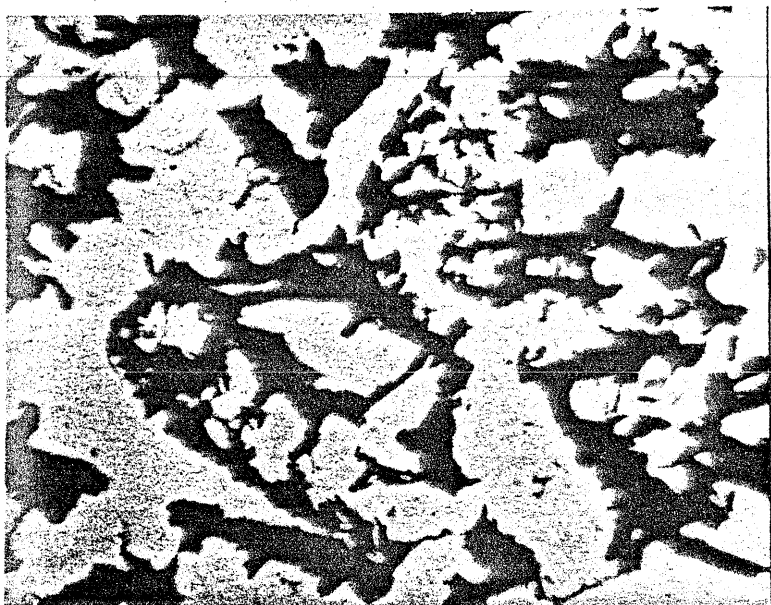
Figure 9 - Diagramme des durées nécessaires pour obtenir une température de - 40°C à diverses profondeurs selon la température du médium (module parallélépipédique)



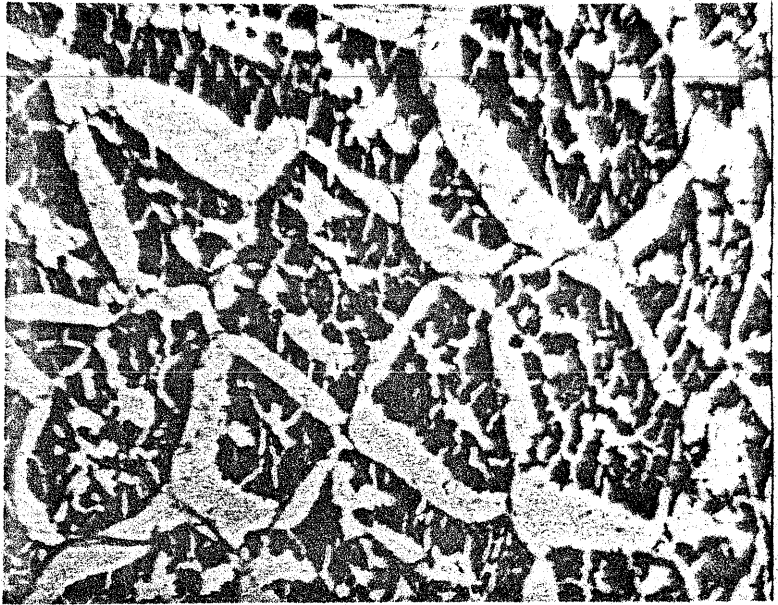
congelé à -40°C



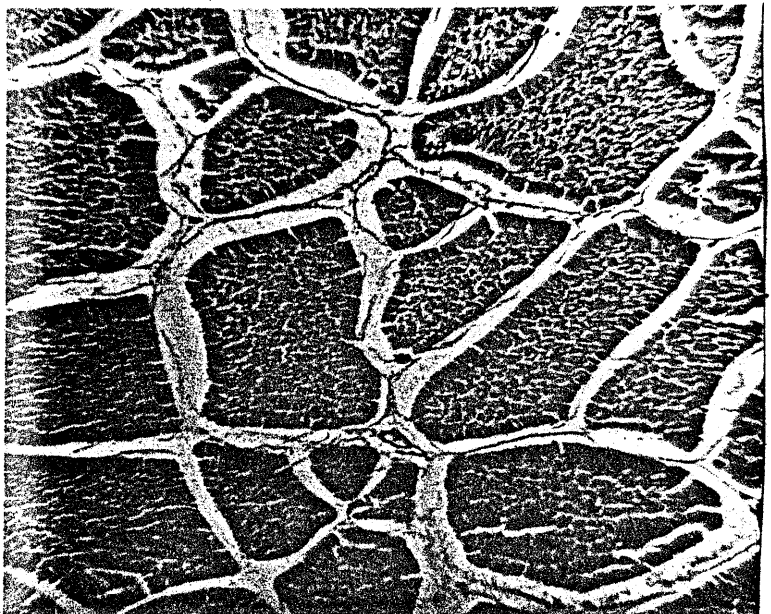
décongelé à l'air



congelé à -100°C



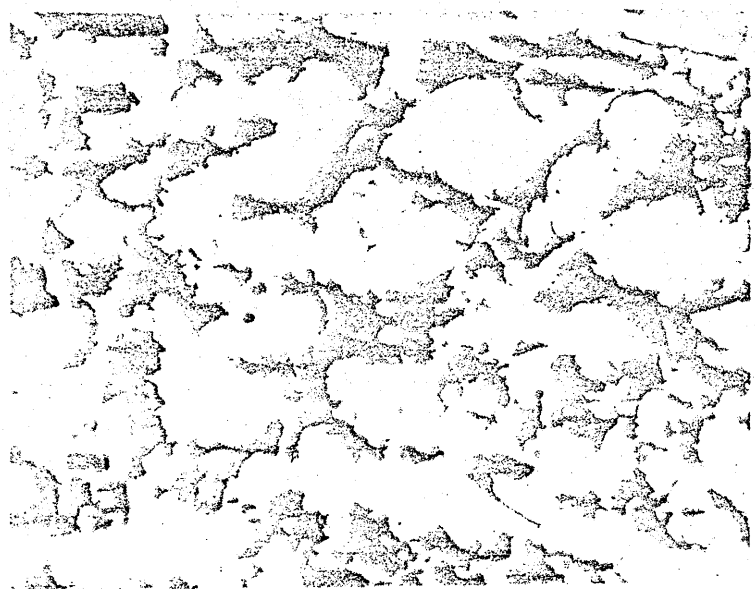
décongelé à l'air



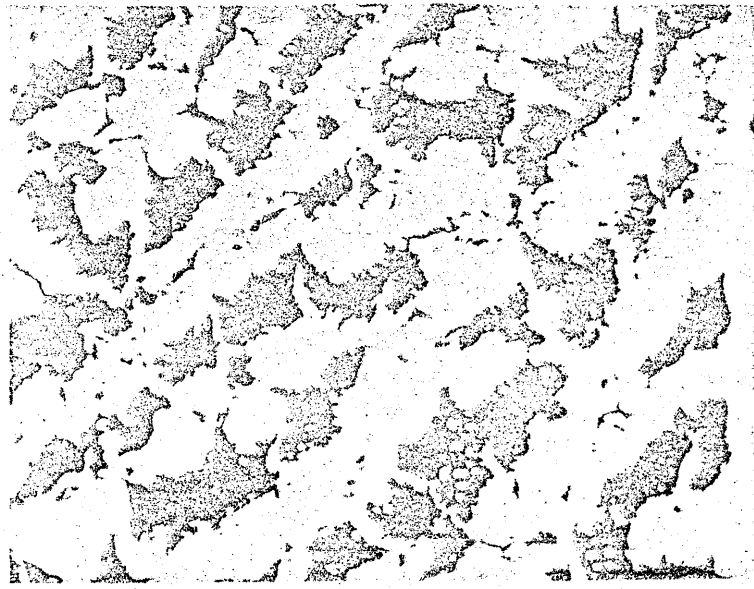
frais

Figure 10 -

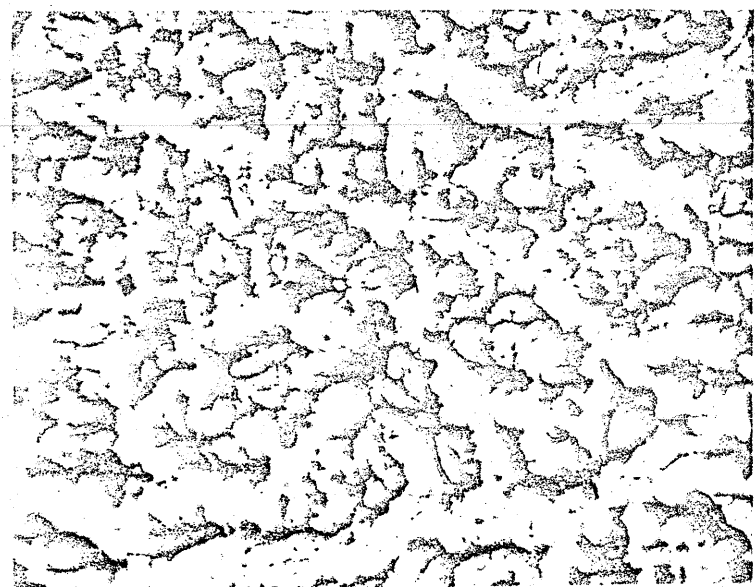
COUPE HISTOLOGIQUE
TRANSVERSALE DE
MERLAN



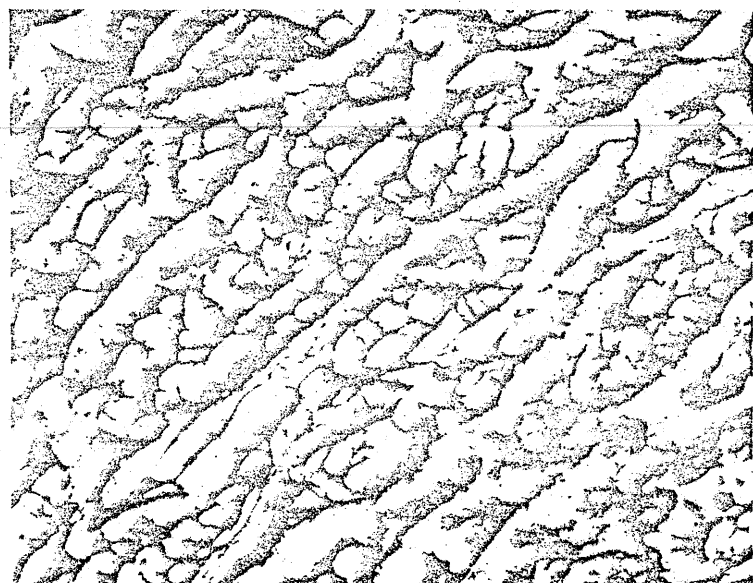
- 40° C



- 60° C



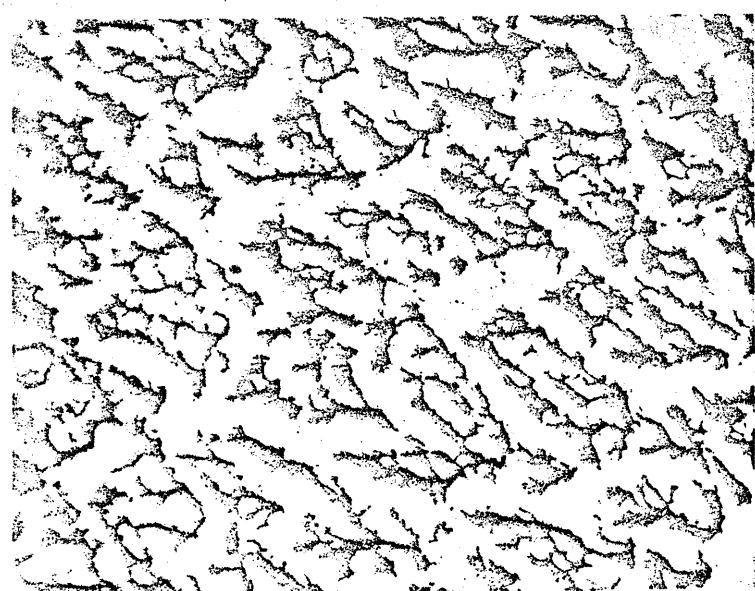
- 120° C



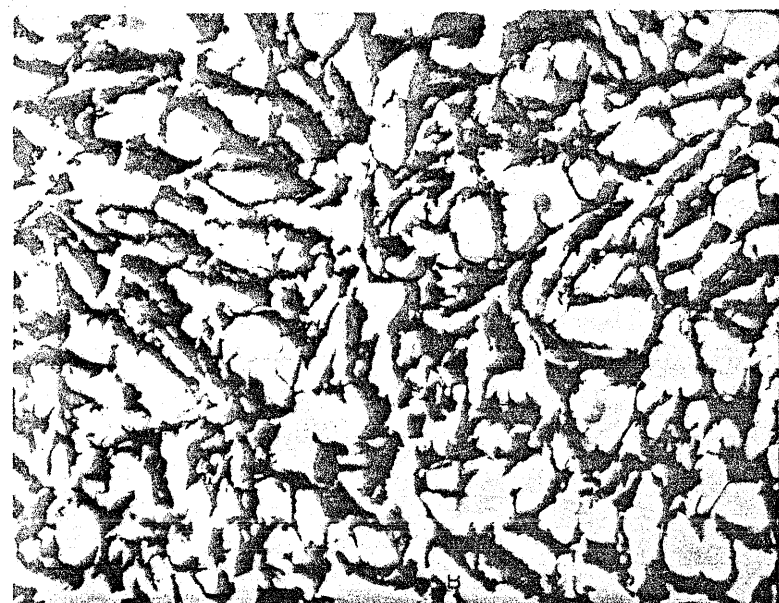
- 160° C

Figure 11 -

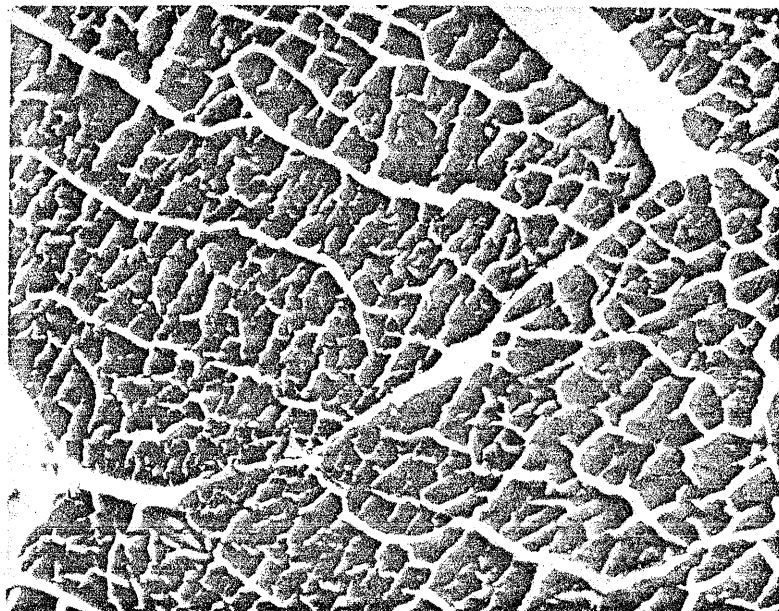
COUPE HISTOLOGIQUE
TRANSVERSALE DE
LIEU NOIR CONGELE
A DIFFERENTES
TEMPERATURES
(tissu superficiel)



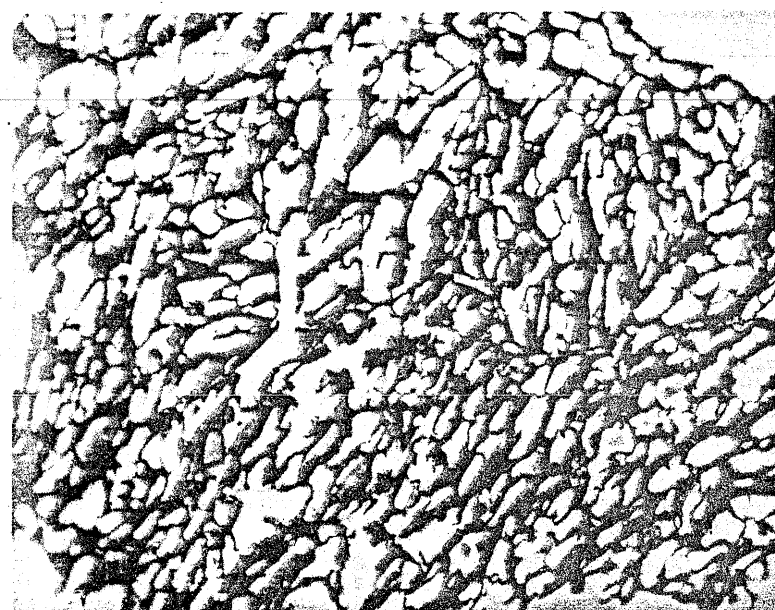
- 180° C



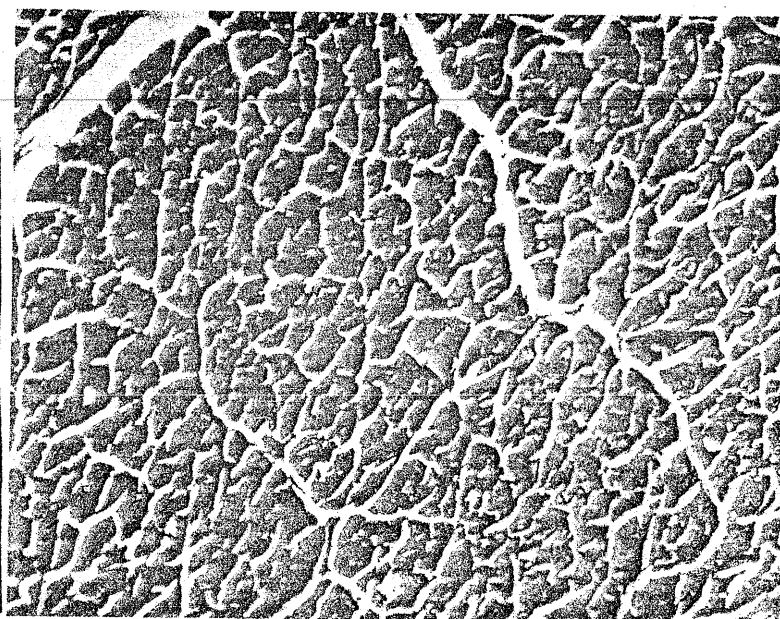
congelé à -40°C



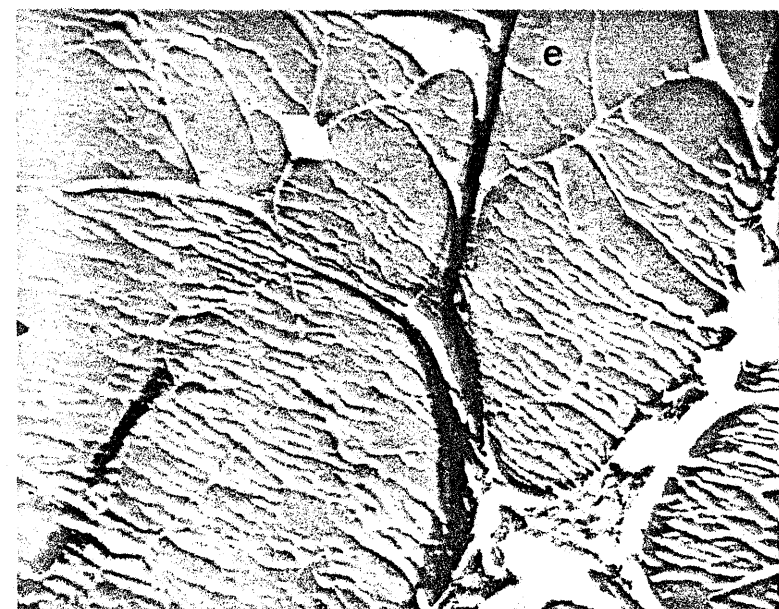
décongelé à $+5^{\circ}\text{C}$



congelé à -100°C

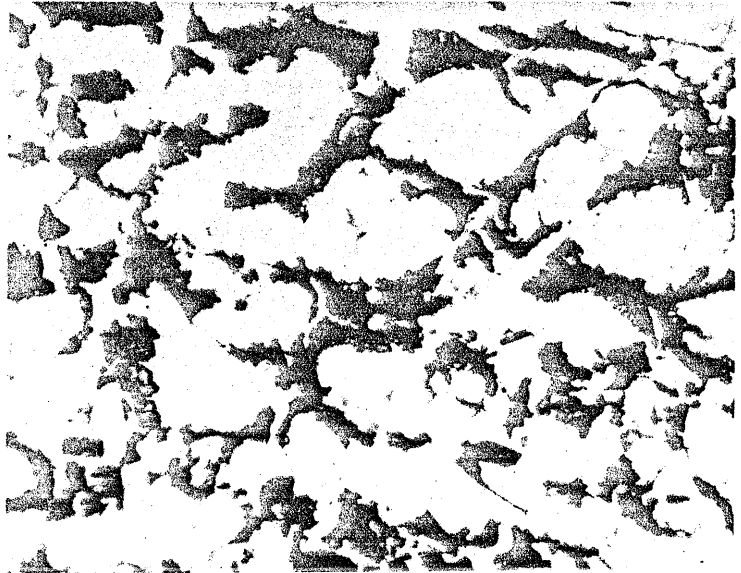


décongelé à $+5^{\circ}\text{C}$



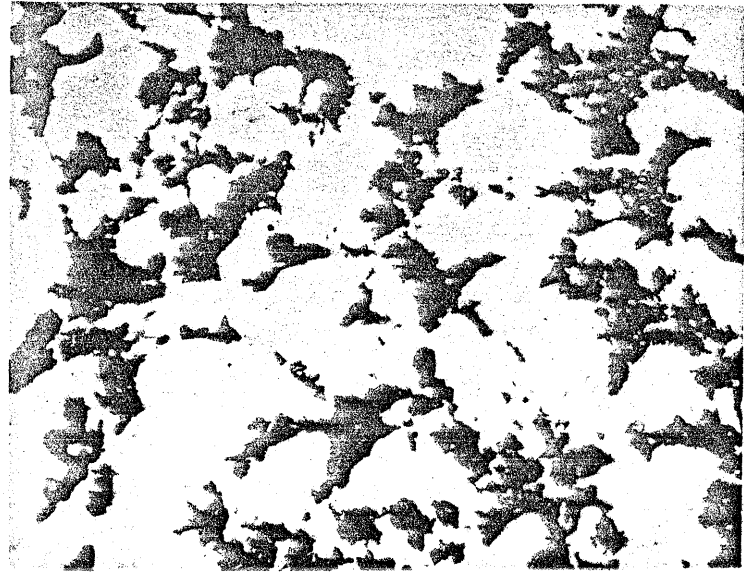
frais

Figure 12 -
COUPE HISTOLOGIQUE
TRANSVERSALE DE
LANGOUSTE

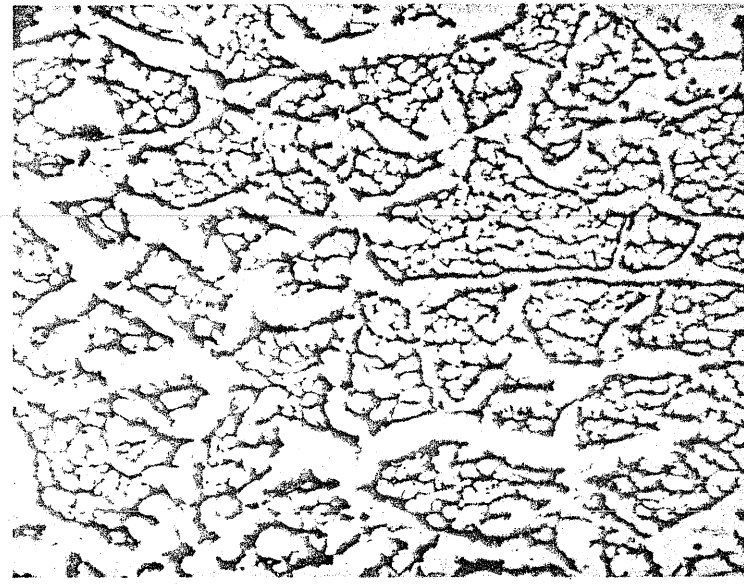


superficielle

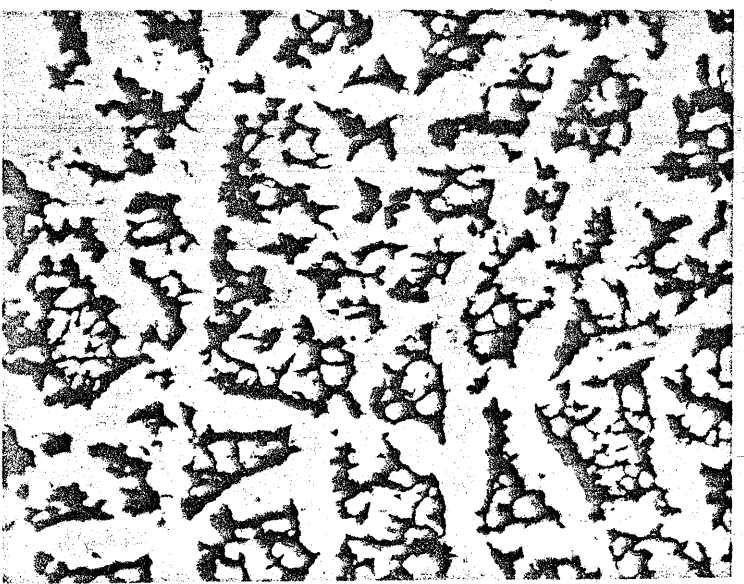
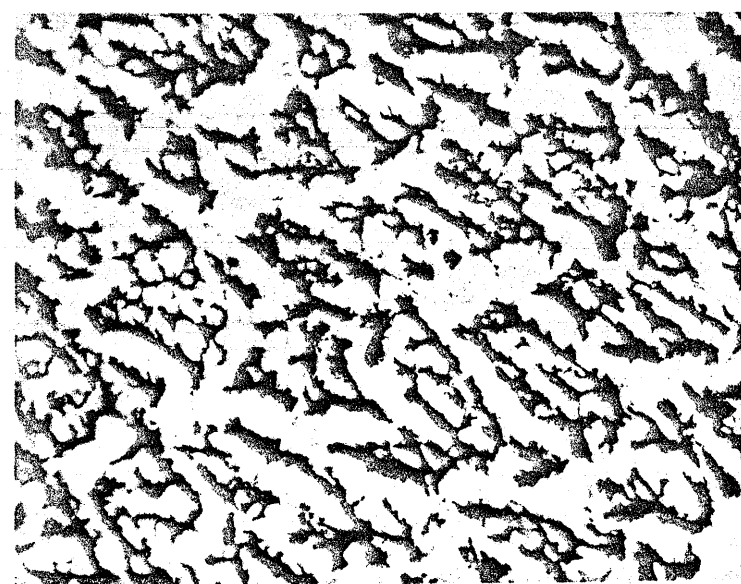
- 40° C



profonde



- 100° C

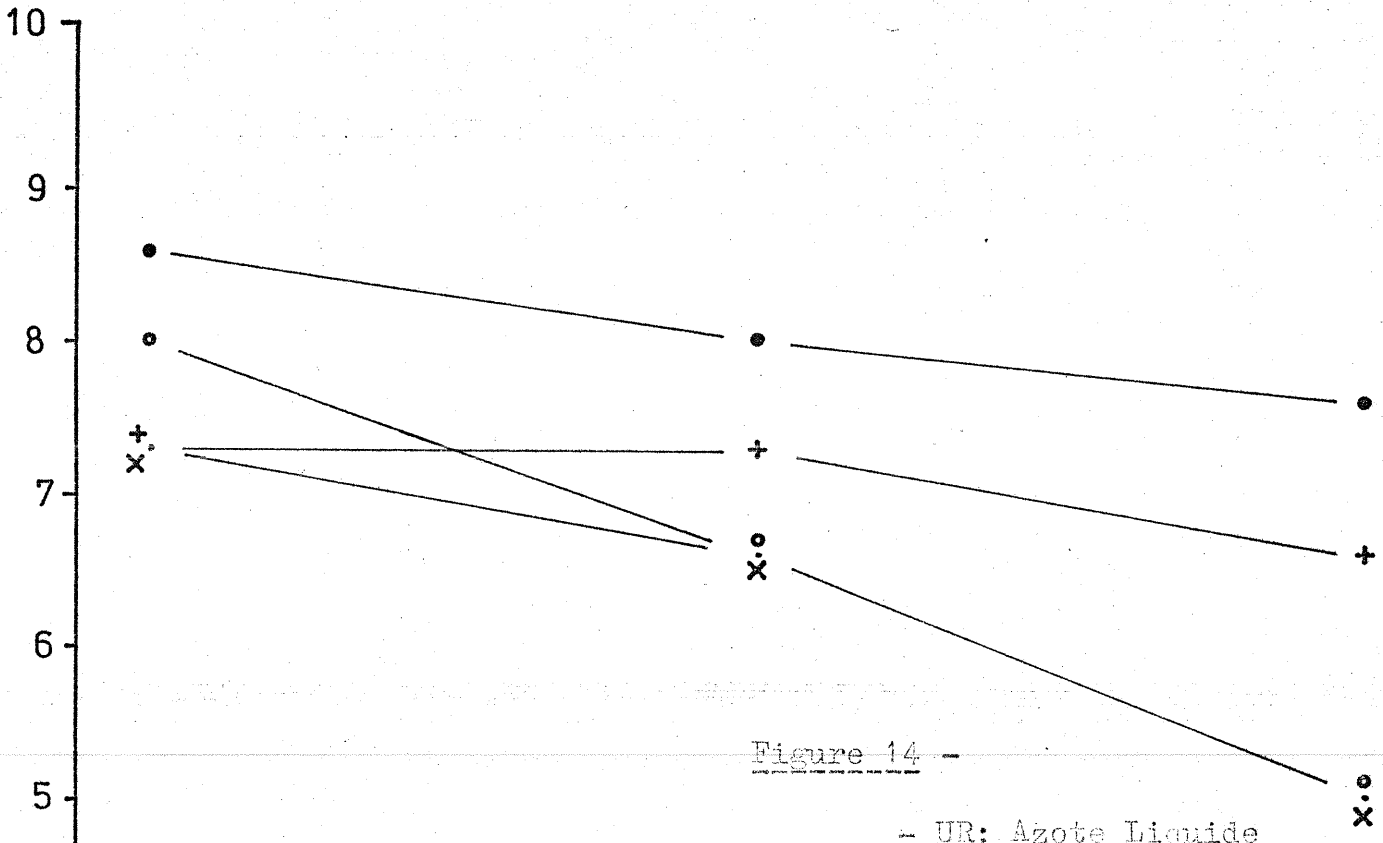


- 180° C

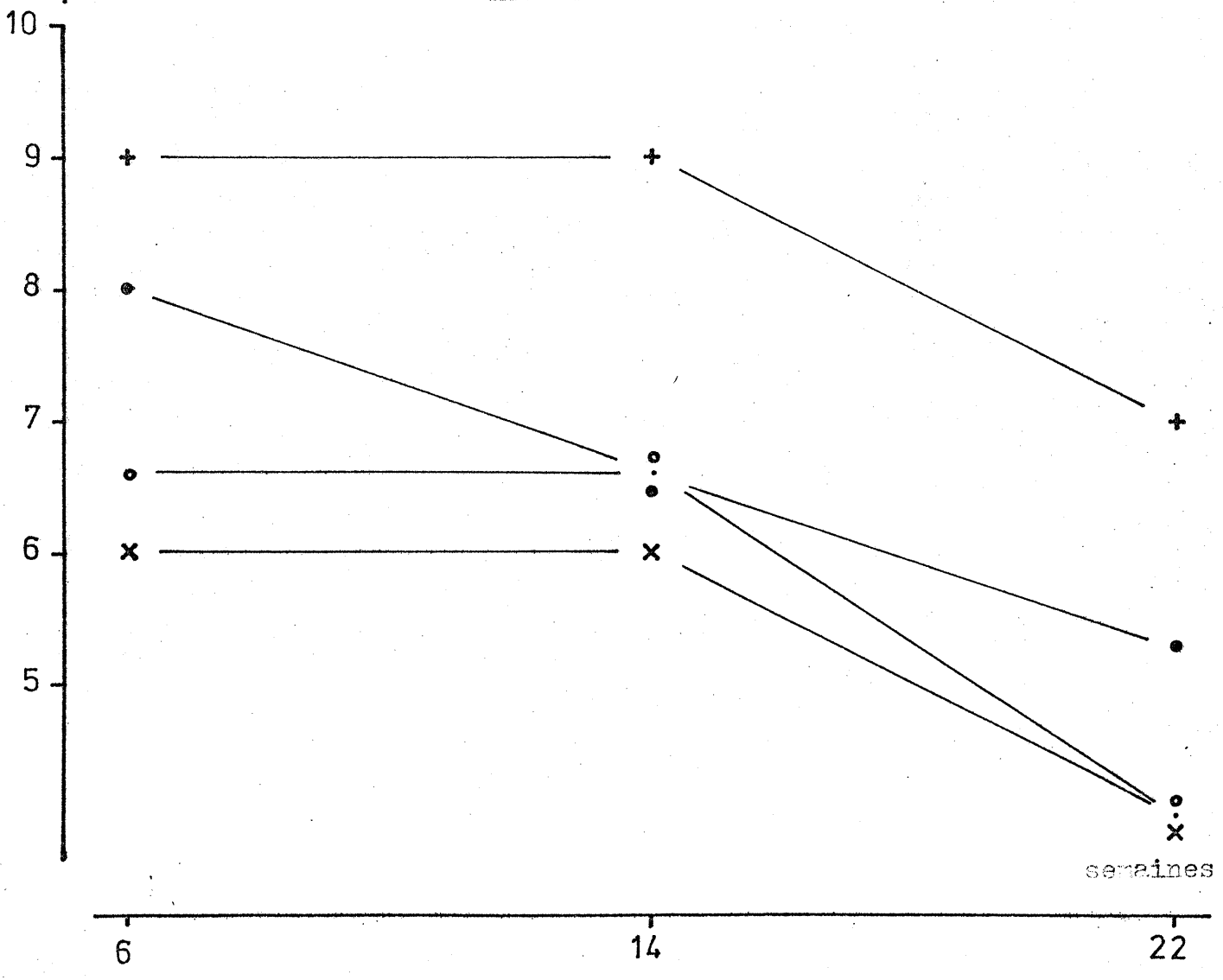
Figure 13 -

COUPE HISTOLOGIQUE TRANSVERSALE DE LIEU NOIR

LANGOUSTE

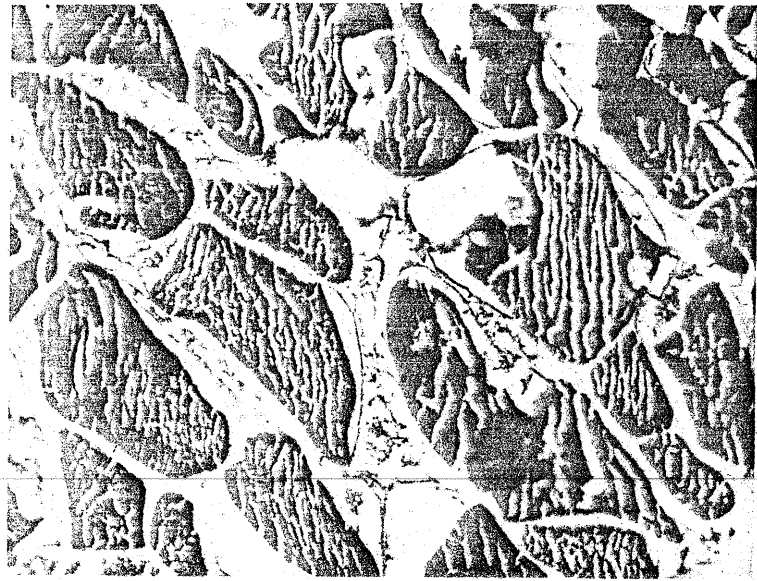


HOWARD





décongelé +5°C



décongelé +20°C

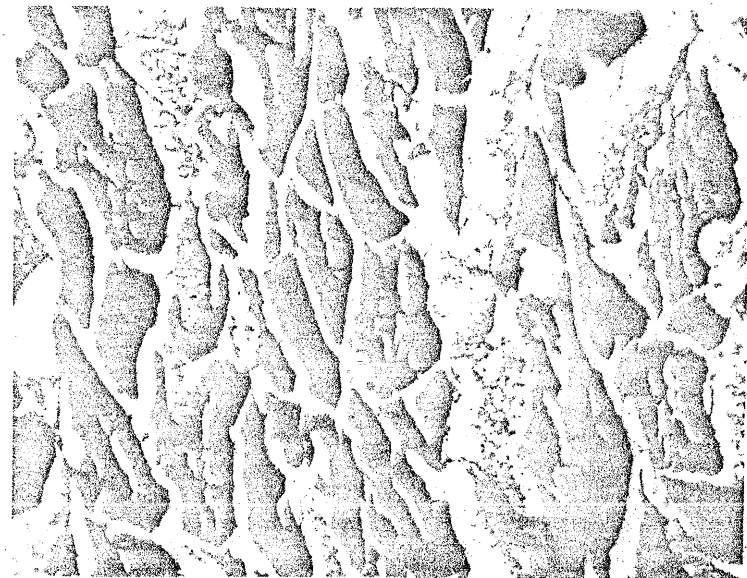
Figure 15 -

COUPE HISTOLOGIQUE TRANSVERSALE DE
CABILLAUD CONGELE A - 40°C ET
DECONGELE A 5°C OU 20°C

1 décongélation +5°C

↓ recongelé -40°C ↓

1 décongélation +20°C



↓ recongelé -120°C ↓

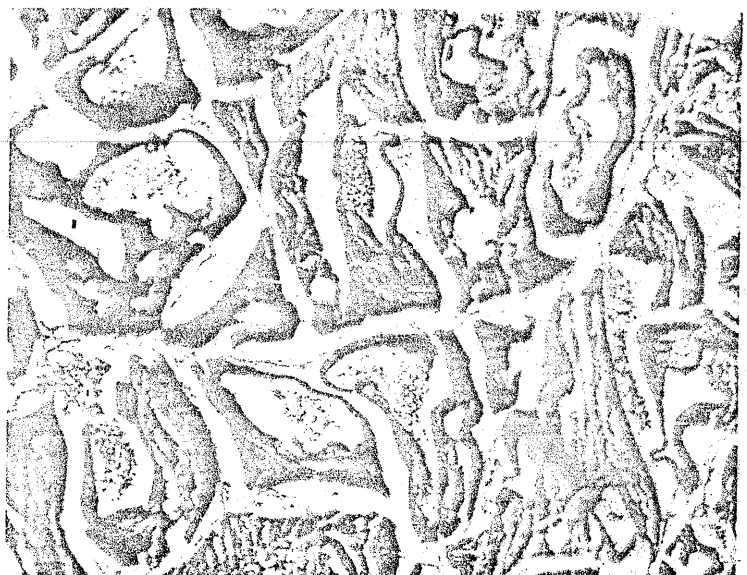
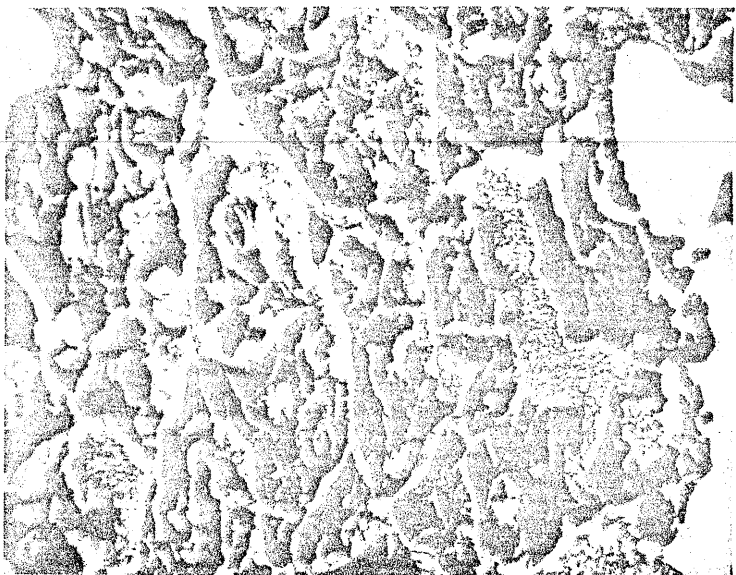
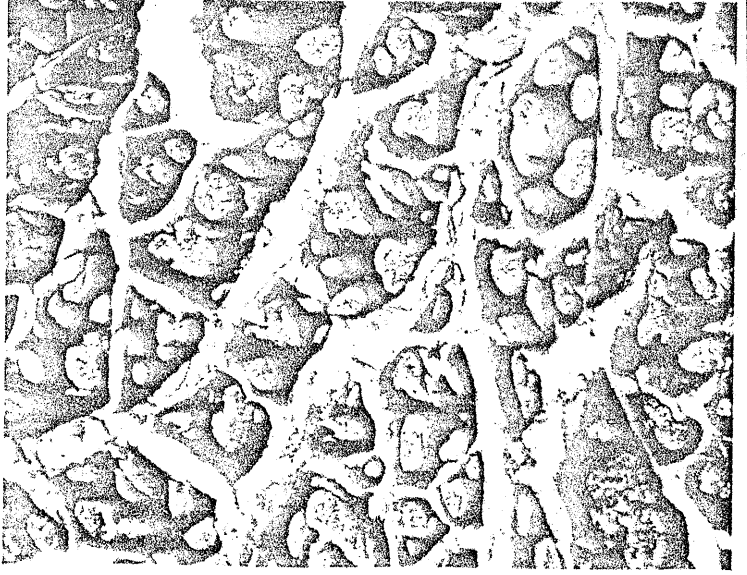
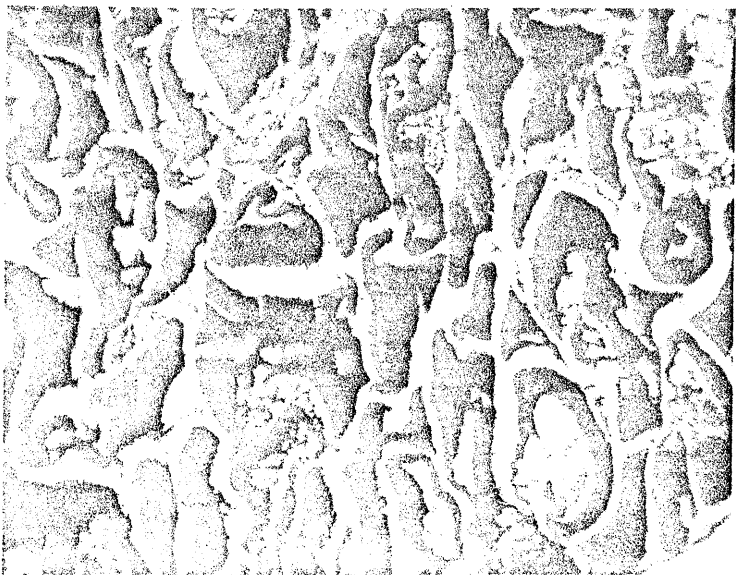


Figure 16 -

↓ recongelé -180°C ↓



COUPE HISTOLOGIQUE TRANSVERSALE DE CABILLAUD,
CONGELE A -40°C, DECONGELE A +5°C OU +20°C,
RECONGELE A -40°C -120°C -180°C ET DECONGELE A+5°C