

DEMANDE D'EXTENSION D'AUTORISATION DE L'UTILISATION  
DE L'ACIDE BENZOIQUE (E 210) ET DU BENZOATE DE SODIUM (E 211)  
AUX PREPARATIONS DE CREVETTES DECORTIQUEES CUITES EN SAUMURE  
D'ESPECES AUTRES QUE CRANGON CRANGON

Département "Contrôle et Suivi des Ressources et de leur Utilisation"  
Centre de Nantes



**IFREMER**

1989

## DEMANDEUR

SYNDICAT DES SALEURS  
1 rue d'Alsace

62206 BOULOGNE SUR MER

## OBJET DE LA DEMANDE

Demande d'extension d'autorisation de l'utilisation de l'acide benzoïque (E 210) et du benzoate de sodium (E 211) aux préparations de crevettes décortiquées, cuites en saumure d'espèces autres que *Crangon crangon*.

## DOSE D'EMPLOI

Teneur résiduelle exprimée en acide benzoïque dans le produit fini inférieure à 2 grammes par kilogramme de chair cuite.

## SOMMAIRE

INTRODUCTION

JUSTIFICATIONS TECHNOLOGIQUES

JUSTIFICATIONS ECONOMIQUES

METHODES DE DETECTION DE L'ADDITIF

REFERENCES REGLEMENTAIRES

CONCLUSION

## A N N E X E S

- 1 - Arrêté du 13 septembre 1982 - Autorisation de l'acide benzoïque dans les crevettes grises.
- 2 - Arrêté du 25 juin 1982 - Traitement de conservation pour les semi-conserves.
- 3 - Arrêté du 21 décembre 1979 - Critères microbiologiques.
- 4 - Etude IFREMER : Préparation de crevettes (*Pandalus borealis*) cuites décortiquées en saumure. Intérêt de l'ionisation préalable des crevettes et de l'incorporation d'acide benzoïque dans le produit fini, par J.L. VALLET, J. CORNET et C. KNOCKAERT, 1986.
- 5 - Etude IFREMER : Préparation de crevettes tropicales (*Penaeus duorarum*) cuites décortiquées en saumure. Intérêt de l'addition d'acide benzoïque. Département CSRU, 1988.
- 6 - Rapport du Comité Central des Pêches Maritimes sur le commerce extérieur des produits de la pêche en 1987. pp. 31, 32 et 62.
- 7 - Méthode d'identification et de dosage de l'acide sorbique et de l'acide benzoïque dans les produits marins.

## INTRODUCTION

La France importe chaque année, principalement du Danemark, 5 à 600 T. de crevettes de l'espèce *Pandalus borealis* décortiquées cuites en saumure.

Le produit est présenté généralement en seau plastique de 1 500 cm<sup>3</sup> muni d'un couvercle, contenant 900 g de crevettes égouttées, commercialisé comme semi-conserve avec une durée de conservation de 4 à 9 semaines à une température de + 2°/+ 5° C.

Le traitement conservateur utilisé est l'addition d'acide benzoïque ou de benzoate de sodium à la couverture constituée d'une saumure légère acidifiée par l'acide citrique. Certaines préparations contiennent en outre de l'acide sorbique et du saccharose.

L'utilisation d'acide benzoïque ou de benzoate de sodium comme agent conservateur est autorisée en France par l'arrêté du 13 septembre 1982 pour les crevettes de l'espèce *Crangon crangon* uniquement (cf. annexe 1).

De ce fait, l'utilisation de cet agent conservateur dans des préparations de crevettes d'espèces autres que *Crangon crangon* est illicite.

Le développement du marché des crevettes nordiques en saumure, mais aussi d'autres espèces, en France, rend nécessaire une mise à jour de la réglementation.

Le marché est approvisionné principalement par les importations, mais une production française est en train de voir le jour, dans un nombre très restreint d'entreprises pour le moment, tandis que plusieurs industriels montrent leur intérêt pour ce type de produit et attendent donc l'extension d'autorisation de l'acide benzoïque aux espèces autres que *Crangon crangon*.

En fait le problème posé est plus compliqué qu'une simple extension à d'autres espèces, il s'agit de produits très différents. En effet dans le cas des crevettes grises *Crangon crangon* on a affaire à des crevettes entières cuites réfrigérées commercialisées non emballées alors que les produits visés par la demande d'extension sont beaucoup plus élaborés ; la matière première a subi, avant conditionnement, des opérations de décorticage, cuisson, congélation, décongélation qui constituent autant de procédés technologiques à maîtriser parfaitement pour aboutir à un produit fini sain, loyal et marchand.

S'agissant de produits différents, il convenait donc de vérifier la nécessité de l'addition de l'acide benzoïque dans les semi-conserves de crevettes en saumure.

Rappelons que l'arrêté du 25 juin 1982 (J.O. du 9 juillet 1982 - cf. annexe 2) relatif aux traitements de conservation autorisés pour la préparation des semi-conserves d'animaux marins dispose en son article 1er que "le traitement appliqué doit être tel qu'après conditionnement en récipient

étanche aux liquides, le produit présente une durée de conservation d'au moins deux semaines dans les conditions d'entreposage et de commercialisation prescrites par la réglementation ou recommandées par le conditionneur".

La question posée est donc la suivante :

l'addition d'acide benzoïque est-elle nécessaire pour assurer la conservation au-delà de deux semaines de crevettes décortiquées cuites en saumure ?

Toutefois l'objectif de durée de conservation est indissociable de l'objectif de qualité du produit. Il ne s'agit pas comme dans le cas du fumage ou du salage de transformer la matière première de façon à lui faire acquérir une saveur caractéristique du traitement tout en allongeant sa durée de conservation (ex. hareng saur, anchois salé, marinades...), mais d'appliquer un traitement conservateur qui ait l'incidence la plus minime possible sur les caractéristiques organoleptiques de la matière première, donc un traitement discret mais efficace qui respecte la saveur et la texture délicates de la crevette.

Ce dossier s'attachera donc à démontrer l'intérêt de l'addition d'acide benzoïque dans les préparations de crevettes autres que *Crangon crangon*, au plan technologique et au plan économique, pour assurer la conservation du produit dans des conditions qui lui permettent de répondre aux besoins du marché.

## JUSTIFICATIONS TECHNOLOGIQUES

Ainsi que nous l'avons noté en introduction, le marché français de la crevette décortiquée en saumure est majoritairement occupé par les produits danois. Il est donc normal que ces produits apparaissent comme la référence. Les essais industriels ou les études réalisées en France ont, par conséquent, visé à mettre au point des procédés de fabrication permettant d'aboutir à des produits de qualité et de caractéristiques semblables aux préparations danoises.

Le tableau ci-après récapitule les résultats des analyses effectuées dans les laboratoires de l'IFREMER sur ces différents essais et études qui sont identifiés par les codes suivants :

\* BX - essai industriel réalisé à Boulogne sur Mer en 1984

BX 46 ... crevettes en saumure saturée sans additif

BX 51 ... crevettes en saumure avec acide citrique

BX 56 ... crevettes en saumure avec acide citrique et acide benzoïque

BX 61 ... crevettes en saumure avec acide benzoïque seul.

\* RU 373 - essai industriel réalisé en 1987

crevettes en saumure avec acide citrique et acide benzoïque.

\* DK 86 ..... échantillon commercial origine Danemark fabriqué et analysé en 1986.

\* VP - étude IFREMER réalisée en 1986

crevettes nordiques en saumure avec acide citrique et acide benzoïque, matière première : crevettes décortiquées cuites congelées.

VP BC ..... lot témoin non ionisé

VP BI 1 (

et (.... préparations effectuées avec une matière première

VP BI 2 ( ionisée.

SYNTHESE DES EXAMENS DE SEMI CONSERVES DE CREVETTES DECORTIQUEES CUITES EN SAUMURE

	BX 56	BX 51	RU 373	S-BC	S-C	VP BC	VP BI 1	DK 86	VP BI 2	S-B	BX 61	BX 46
D L C (jours)			30					63				
Date analyse (jours)	15	15	20	37	30	28	28	35	28	30	15	42
pH	3,6	4,2	5,0	5,2	5,4	5,4	5,5	5,5	5,8	6,4	7,1	7,5
Acide citrique mg p. 100g de chair	716	436	88	391	341	305	305	420	263	0	0	22
Acide benzoïque mg p. 100 g de chair	245	0	197	185	0	141	141	127	101	178	42	41
NaCl g. p. 100 g de chair	4,0	4,0	2,9	2,2	2,3			2,3	2,2	2,0	3,9	9,5
Microorganismes aérobies. 20°C par g	50	5,3 10 <sup>4</sup> + moisissu- res	-	50	7,5.10 <sup>6</sup>	3.10 <sup>3</sup>	3.10 <sup>2</sup>	6.10 <sup>2</sup>	3,5.10 <sup>6</sup>	4.108	5,4.10 <sup>8</sup>	2,2.10 <sup>8</sup>
A.B.V.T. mg p. 100 g	-	-	7,9	10	15,4	4,4	4,7	10,1	2,9	33,3	-	-
<u>Caractères organoleptiques</u>												
Odeur altérée	N	N	+	N	+	N	N	N	N	+	++	N
Saveur altérée	N	N	N	N	++	N	N	N	N	++	-	N
Saveur acide	+++	+++	++	+	N	+	+	+	+	N	-	N
Perte de saveur crevette	++	++	+	+	+	+	+	N	+	N	-	salée +++
Texture sèche	+++	+++	N	+	N	+	+	+	N	N	-	N

\* S - étude IFREMER réalisée en 1988

crevettes tropicales en saumure ;  
matière première : crevettes décortiquées crues congelées.

S-BC... saumure additionnée d'acide citrique et d'acide benzoïque

S-C.... saumure additionnée d'acide citrique sans acide benzoïque

S-B.... saumure additionnée de benzoate de sodium sans acide citrique

Notations utilisées pour l'évaluation sensorielle :

- N ..... altération non décelée ou caractère normal  
+, ++, +++ intensité de l'altération du caractère organoleptique  
- ..... absence de mesure ou d'évaluation.

Les données ont été classées par ordre croissant de pH. En effet, la valeur du pH de l'échantillon danois DK 86 pris comme référence correspond à la valeur médiane des pH de l'ensemble des préparations analysées.

Par ailleurs, les valeurs extrêmes de pH sont associées à des défauts majeurs des produits : globalement, au dessous de pH 5 on note une dénatura-tion des caractères organoleptiques (acidité) qui rend le produit inconsom-mable ; au-dessus de pH 6, les indices d'altération sont inacceptables, et en particulier les critères microbiologiques fixés dans l'arrêté du 31 décembre 1979 (cf. annexe 3) ne sont plus respectés.

L'importance du facteur pH est bien illustrée par les résultats se rapportant aux échantillons S-B et BX 61 préparés avec de l'acide benzoïque mais sans acide citrique : on constate l'absence d'effet conservateur de l'acide benzoïque dans une saumure non acidifiée. Il est bien connu en effet que l'activité antimicrobienne de cet additif est principalement due à la molécule non dissociée d'acide benzoïque. Or, à pH 6,5, le pourcentage d'acide non dissocié n'est que de 0,5 % contre 5 % à pH 5,5 et 33 % à pH 4,5.

La comparaison des résultats d'analyses des échantillons BX 56 et BX 51 montre que le pH acide de la saumure est un facteur nécessaire mais non suffisant pour obtenir un effet conservateur. En effet, malgré le pH de 4,2 BX 51 préparé en saumure sans acide benzoïque avec la même matière première crevette que BX 56 présente une contamination bactérienne non négligeable au bout de deux semaines et de nombreuses moisissures.

Malgré tout, il est difficile d'affirmer que la faible contamination bactérienne de BX 56 est due plus à la présence d'acide benzoïque qu'à l'acidité de la saumure. Quoiqu'il en soit cette acidité est telle que, au plan organoleptique, le produit est inacceptable.



En fait, les préparations pour lesquelles la double contrainte de respect des qualités organoleptiques et d'augmentation de la durée de conservation est satisfaite se situent dans une zone de pH supérieurs à 5,0 et inférieurs à 6,0.

C'est pour cette raison que l'IFREMER a veillé à travailler dans cette zone de pH lors de la réalisation de ses essais.

Les résultats présentés dans le tableau et notés S et VP, qui sont extraits des comptes rendus de deux essais IFREMER, montrent que l'addition à la saumure acidifiée par de l'acide citrique d'acide benzoïque en quantité telle que la teneur résiduelle dans la chair de crevette soit inférieure à 200 mg permet de conserver pendant 5 semaines le produit sans dénaturation marquée de ses caractéristiques organoleptiques.

A l'inverse, le même produit non additionné d'acide benzoïque ne peut prétendre atteindre cette durée de conservation.

Ces constatations répondent à la question posée en introduction de ce dossier quant à la nécessité de l'addition d'acide benzoïque dans ce type de produit.

Toutefois, il convient d'aller plus loin que les simples constatations qui découlent de l'examen des résultats. La qualité du produit fini dépend, comme dans tout produit transformé, du soin apporté à l'ensemble des opérations de fabrication et de la qualité de la matière première. Un traitement conservateur quel qu'il soit n'est efficace que s'il s'intègre dans une "bonne pratique de fabrication".

C'est pourquoi il nous a paru utile de joindre en annexe de ce dossier les comptes rendus des deux études réalisées à l'IFREMER sur ce sujet, et d'en faire dans ce chapitre une rapide synthèse.

En effet, bien que les objectifs ne fussent pas exactement identiques au départ, et que les matières premières mises en oeuvre fussent différentes, les deux études ont conduit à des résultats et des recommandations comparables.

#### A - Etude V.P. (cf. annexe 4)

La première étude, réalisée par le laboratoire "Technologies de traitement" du département "Utilisation et Valorisation des Produits" avait pour double objectif de vérifier le bien-fondé de l'utilisation de l'acide benzoïque pour la conservation des semi-conserves de crevettes en saumure et d'apprécier l'intérêt d'un traitement permettant de mieux maîtriser la qualité de la matière première. Partant de l'échec d'essais préalables réalisés en France et considérant la bonne tenue et la longue durée de conservation des produits danois, (jusqu'à 9 semaines) les auteurs émettaient l'hypothèse qu'un traitement autre que la simple adjonction d'agents conservateurs avait pu être utilisé et en particulier l'ionisation.

La matière première était de la crevette nordique (*Pandalus borealis*) décortiquée cuite congelée.

Cette matière première a subi des traitements d'ionisation de 3 intensités différentes : 1, 2 et 3 Kgray. Le lot témoin et les lots ionisés ont fait l'objet ensuite de préparations en saumure.

Plusieurs formulations ont été testées :

- avec acide benzoïque et acide citrique,
- avec acide citrique seul,
- avec acide citrique, acide benzoïque et acide sorbique.

On peut tirer de cette étude les enseignements suivants :

1 - Intensité du traitement ionisant :

Les crevettes ne supportent qu'un traitement de faible intensité ; au-delà de 2 kgray des saveurs étrangères apparaissent.

2 - Efficacité

Le traitement ionisant à 1 Kgray réduit suivant les échantillons la flore aérobie totale de la matière première de 70 à 98,8 %.

- 3 - La saumure sans acide benzoïque (acide citrique seul) ne permet pas de conserver le produit au-delà de deux semaines.
- 4 - L'acide benzoïque est indispensable pour conserver le produit jusqu'à 6 semaines.

Néanmoins, il ne fait que retarder l'altération du produit, aussi, compte tenu par ailleurs des contraintes de pH (apparition d'une saveur excessivement acide au dessous de pH 5), la contamination bactérienne de la matière première et le rapport crevettes/couverture sont des facteurs très importants.

B - Etude S (cf. annexe 5)

La deuxième étude a été réalisée par le Laboratoire Central de méthodologie du département "Contrôle et Suivi des Ressources et de leur Utilisation". Elle avait pour objectif de vérifier l'intérêt de l'utilisation de l'acide benzoïque pour la conservation de semi-conserves de crevettes tropicales en saumure.

Outre l'espèce, la matière première différait de celle de l'étude précédente par le fait qu'il s'agissait de crevettes décortiquées crues et

congelées en provenance du Sénégal. La fabrication comprenait donc les étapes suivantes :

- décongélation
- cuisson
- empotage et jutage
- refroidissement
- entreposage à + 4°C.

A l'exception de la cuisson, les différentes opérations ont été effectuées dans des conditions pratiquement identiques à celles décrites dans l'étude précédente. En particulier la composition de la saumure additionnée d'acide benzoïque et d'acide citrique était la même ; les conditions de décongélation (en cellule à air pulsé à 20° C) et d'empotage (jutage "à refus" avec la saumure à 60° C) étaient similaires.

Les enseignements que l'on peut tirer de cette étude sont les suivants :

- 1 - Partant d'une matière première plus contaminée, la cuisson est une opération déterminante pour réduire de façon significative la contamination initiale. En fait l'ensemble des opérations décongélation - cuisson empotage - jutage - refroidissement - stockage doit être enchaîné rapidement et avec le maximum de soin dans l'hygiène des manipulations.
- 2 - L'acide benzoïque est indispensable pour conserver le produit fini jusqu'à 5 semaines. La dose d'emploi de 0,4 % dans la saumure permet d'obtenir l'effet conservateur recherché et détermine une teneur résiduelle dans la chair de crevette proche de 2 g/kg.

En résumé, les deux essais conduisent à des conclusions identiques :

L'addition d'acide benzoïque est efficace pour retarder l'altération des crevettes et permet dans le cas des semi-conserves de crevettes décortiquées cuites en saumure, de prolonger la durée de conservation du produit jusqu'à cinq semaines au moins à une température d'entreposage de + 4° C.

Pour satisfaire à la double contrainte de respect des qualités organoleptiques et d'augmentation de la durée de conservation, le produit fini en saumure doit présenter les caractéristiques suivantes :

- pH compris entre 5,2 et 5,8
- teneur en acide benzoïque comprise entre 100 et 200 mg pour 100 g de chair,
- proportion de remplissage : crevettes..... 60 %  
saumure..... 40 %

Au niveau de la préparation, l'ensemble des opérations doit être enchaîné rapidement et en veillant au respect des règles d'hygiène, de

manière que les crevettes séjournent le moins longtemps possible à des températures favorables à la multiplication des microorganismes.

Enfin cette technologie n'est efficace que pour une matière première faiblement contaminée. Au vu des différents essais réalisés, la contamination en microorganismes aérobies mésophiles au moment de l'empotage ne devrait pas dépasser  $10^3$  germes par g.

L'application d'un traitement adéquat pour faire chuter la contamination bactérienne est donc tout à fait souhaitable. Pour une matière première décortiquée cuite, un traitement ionisant à 1 kgray effectué à l'état congelé paraît efficace. Pour une matière première décortiquée crue, une cuisson bien conduite suivie d'un empotage immédiat avec jutage à chaud de la saumure peut également faire chuter la contamination bactérienne de façon significative.

## JUSTIFICATIONS ECONOMIQUES

Les statistiques contenues dans le rapport du Comité Central des Pêches Maritimes sur le Commerce Extérieur des Produits de la Pêche en 1987 (cf. annexe 6) montrent que le marché d'importation des crevettes est en expansion. Il atteint 38 200 T. pour une valeur de 1 500 MF, alors que la production nationale n'est que de 1 600 T.. Les crevettes pèsent lourd dans la balance commerciale des produits de la mer puisqu'elles représentent 13,8 % du déficit et arrivent en deuxième position derrière les salmonidés.

Si l'on déduit les exportations, soit 6 400 T., la consommation apparente des crevettes en France, toutes préparations confondues, est d'environ 31 800 T.

Sur ce tonnage les présentations ou préparations susceptibles de contenir de l'acide benzoïque sont :

- les crevettes grises fraîches cuites essentiellement importées des Pays-Bas, soit 3 100 T.,
- les crevettes décortiquées cuites en saumure surtout importées du Danemark, environ 600 T., mettant en oeuvre l'espèce *Pandalus borealis*.  
(source : Fédération Nationale du Commerce Extérieur des Produits Alimentaires)

D'autres espèces se prêtent à la présentation en saumure, notamment des crevettes tropicales comme *Penaeus duorarum* pêchées au Sénégal. En effet si les individus de grande taille sont généralement commercialisés à l'état congelé ou incorporés dans certaines préparations culinaires, il peut être intéressant de valoriser d'une autre manière les individus de plus petite taille. De même l'Equateur développe une production aquacole de crevettes Penaeides.

Les sources d'approvisionnement se diversifiant, de même que les espèces disponibles sur le marché international, il est nécessaire que les professionnels aient la possibilité de valoriser au mieux ces différentes matières premières.

L'extension de l'autorisation d'utilisation de l'acide benzoïque dans les crevettes autres que Crangon crangon permettra d'effectuer cette valorisation en France, ce qui ne peut qu'être bénéfique pour notre balance commerciale.

Le produit semble particulièrement apprécié par la restauration collective, et le marché potentiel serait à moyen terme de 2 000 T.  
(source : un industriel intéressé par la production de crevettes en saumure).

Si l'on retient ce chiffre, l'apport d'acide benzoïque imputable aux crevettes en saumure serait au niveau national, en prenant la teneur limite résiduelle de 2 g par kg, de :  $2\ 000\ 000 \times 2 = 4\ 000\ 000$  g par an, soit encore 4 tonnes.

## METHODE DE DETECTION DE L'ADDITIF

La méthode utilisée à l'IFREMER est présentée en annexe 7. C'est la méthode décrite dans les Annales de Falsification et d'Expertise Chimique - septembre 1985 - 78 n°840 p. 321-328. Elle s'applique à l'identification et au dosage de l'acide sorbique et de l'acide benzoïque dans les produits marins.

## REFERENCES REGLEMENTAIRES

### en France

L'arrêté du 13 septembre 1982 (J.O. du 19 octobre 1982) placé en annexe 1, autorise l'utilisation de l'acide benzoïque E 210 ou du benzoate de sodium E 211 pour la conservation des crevettes grises de l'espèce *Crangon crangon*.

### A l'étranger (dans les produits marins, sans précision sur les espèces)

Autriche.....	3 g/kg
Italie.....	1,5 g/kg
Suisse.....	3 g/kg
Norvège.....	5 g/kg
Danemark.....	1 g/kg
Pays-Bas.....	10 g/kg
Belgique.....	8 g/kg
R.F.A. ....	4 g/kg

## CONCLUSION

L'extension d'autorisation d'utilisation de l'acide benzoïque est demandée pour un produit qui a déjà un marché, approvisionné actuellement pour l'essentiel par l'importation.

Les résultats des différents essais ou études réalisés montrent que l'addition d'un agent conservateur est indispensable pour obtenir la conservation du produit dans de bonnes conditions au-delà de 2 semaines, et jusqu'à 5 ou 6 semaines, pour autant que la matière première soit faiblement contaminée et que les règles d'hygiène soient respectées à toutes les étapes de la fabrication. L'acide benzoïque permet d'atteindre cet objectif de durée de conservation tout en respectant les qualités organoleptiques du produit.

En vue de permettre la valorisation en France, sur un pied d'égalité avec les entreprises d'autres pays, d'espèces autres que *Crangon crangon*, qu'elles soient nordiques ou tropicales, il est donc demandé que soit autorisée l'utilisation de l'acide benzoïque pour la conservation des crevettes décortiquées cuites en saumure, sans distinction d'espèce.

**MINISTÈRE DE LA CONSOMMATION**

**Dispositions relatives à certains agents conservateurs pouvant être employés dans les crevettes et les langoustines.**

Le ministre d'Etat, ministre de la recherche et de l'industrie, le ministre de l'économie et des finances, le ministre de l'agriculture, le ministre de la santé, le ministre de la mer et le ministre de la consommation,

Vu la loi du 1<sup>er</sup> août 1905 sur les fraudes et falsifications en matière de produits ou de services, modifiée par la loi n° 78-23 du 10 janvier 1978;

Vu le décret du 15 avril 1912, modifié par le décret n° 73-138 du 12 février 1973, pour l'application de la loi susvisée du 1<sup>er</sup> août 1905 en ce qui concerne les denrées alimentaires, et notamment son article 1<sup>er</sup>;

Vu le décret n° 72-937 du 12 octobre 1972, modifié par le décret n° 78-975 du 26 septembre 1978, portant application de la loi susvisée du 1<sup>er</sup> août 1905 en ce qui concerne les conditions de vente des denrées, produits et boissons destinés à l'alimentation de l'homme et des animaux, ainsi que les règles d'étiquetage et de présentation de celles de ces marchandises qui sont préemballées en vue de la vente au détail;

Vu l'arrêté du 24 septembre 1971 relatif aux agents conservateurs pouvant être employés dans les denrées destinées à l'alimentation humaine;

Vu les avis du conseil supérieur d'hygiène publique de France en date du 25 mars 1975 et du 11 juin 1980;

Vu les avis de l'académie nationale de médecine en date du 15 mars 1977 et du 13 novembre 1979,

**Arrêtent :**

Art. 1<sup>er</sup>. — Est autorisé, en vue de prévenir le noircissement enzymatique des chairs de crevettes et de langoustines, le trempage de ces crustacés, à l'état cru, dans une solution de disulfite de sodium ou de potassium (métabisulfite de sodium ou de potassium : E 223 ou E 224), de sulfite de sodium (E 221) ou de sulfite acide de sodium (bisulfite de sodium : E 222).

La teneur résiduelle de ces agents conservateurs exprimée en anhydride sulfureux dans le produit fini ne doit pas excéder 30 milligrammes par kilogramme de chair cuite.

Art. 2. — Est autorisé, en vue d'assurer la conservation des crevettes grises de l'espèce *Crangon Crangon* F, le trempage de ces crustacés, à l'état cuit, dans une solution d'acide benzoïque (E 210) ou de benzoate de sodium (E 211).

La teneur résiduelle exprimée en acide benzoïque dans le produit fini ne doit pas excéder 2 grammes par kilogramme de chair cuite.

Art. 3. — L'addition des agents conservateurs mentionnés aux articles 1<sup>er</sup> et 2 doit être signalée conformément aux dispositions concernant l'étiquetage des denrées alimentaires.



MINISTÈRE DE LA MER

Traitements de conservation autorisés pour la préparation des semi-conserves d'animaux marins.

Le ministre de l'agriculture, le ministre de la santé, le ministre de la mer et le ministre de la consommation,

Vu le décret du 15 avril 1912, modifié par le décret n° 73-138 du 12 février 1973, pour l'application de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905 en ce qui concerne les denrées alimentaires, et notamment son article 1<sup>er</sup> ;

Vu le décret n° 55-241 du 10 février 1955 portant règlement d'administration publique pour l'application, en ce qui concerne le commerce des conserves et semi-conserves alimentaires, de la loi du 1<sup>er</sup> août 1905 modifiée et complétée, sur la répression des fraudes, et notamment ses articles 2, 3, 5 et 8 ;

Vu le décret n° 60-1524 du 30 décembre 1960 sur le contrôle de la fabrication des conserves et semi-conserves de poissons, crustacés et autres animaux marins, et notamment son article 23 ;

Vu l'avis du conseil supérieur d'hygiène publique rendu en sa séance du 15 décembre 1981,

Arrêtent :

Art. 1<sup>er</sup>. — Le traitement de conservation autorisé pour la préparation des semi-conserves d'animaux marins au sens des décrets susvisés du 10 février 1955 (art. 2) et du 30 décembre 1960 (art. 2), comprend l'application d'une ou plusieurs des techniques décrites ci-après, de manière à augmenter la durée de conservation de la denrée qui le subit.

Dans tous les cas, le traitement appliqué doit être tel, qu'après conditionnement en récipient étanche aux liquides, le produit présente une durée de conservation d'au moins deux semaines dans les conditions d'entreposage et de commercialisation prescrites par la réglementation ou recommandées par le conditionneur.

Art. 2. — Le salage est l'opération qui consiste à placer des animaux marins ou parties d'animaux marins au contact de sel sec ou dans une saumure de qualité alimentaire pendant un temps suffisant pour que leur teneur en chlorure de sodium soit augmentée.

Sont dits salés les animaux marins ou parties d'animaux marins qui ont été soumis à un salage ; leur teneur en chlorure de sodium est au moins égale à 5 p. 100 de leur poids.

Art. 3. — Le séchage est l'opération qui consiste à exposer des animaux marins ou parties d'animaux marins à une ambiance de faible degré hygrométrique, naturelle ou artificielle, de manière à réduire leur teneur en eau.

Sont dits séchés les animaux marins ou parties d'animaux marins qui ont été soumis à un séchage et qui, de ce fait, présentent, après chauffage prolongé à 100-105 °C, un résidu sec au moins égal à 60 p. 100 de leur poids.

Art. 4. — La déshydratation est l'opération qui consiste à exposer des animaux marins ou parties d'animaux marins, précuits ou non, à un séchage artificiel de façon à réduire fortement leur teneur en eau.

Sont dits déshydratés les animaux marins ou parties d'animaux marins qui ont été soumis à une déshydratation et qui, de ce fait, présentent, après chauffage prolongé à 100-105 °C, un résidu sec au moins égal à 85 p. 100 de leur poids.

Art. 5. — Le fumage est l'opération qui consiste à exposer des animaux marins ou parties d'animaux marins à la fumée obtenue par combustion lente de produits ligneux de façon à abaisser leur teneur en eau et à y introduire divers composants de la fumée.

Il y a fumage à chaud lorsque, au cours de l'opération de fumage, les animaux marins ou parties d'animaux marins se trouvent exposés à une température provoquant leur cuisson. Dans le cas contraire, le fumage est dit à froid.

Sont dits fumés les produits qui ont été soumis à un fumage pendant un temps suffisant pour acquérir le goût de fumée.

Art. 6. — Le marinage est l'opération qui consiste à immerger des animaux marins ou parties d'animaux marins dans une marinade, chauffée ou non, pendant un temps suffisant pour substituer une

partie de leur eau de constitution par du vinaigre ou par un acide organique autorisé en application du décret du 15 avril 1912 susvisé.

Une marinade est constituée par une saumure légère, éventuellement aromatisée ou sucrée, acidifiée par le vinaigre ou par un acide organique autorisé à usage alimentaire. Elle est utilisée pour le marinage ou comme liquide de couverture du produit fini.

Sont dits marinés les animaux marins ou parties d'animaux marins qui ont été soumis à un marinage ou qui sont conditionnés avec une couverture de marinade.

Art. 7. — L'addition d'agents conservateurs aux animaux marins ou parties d'animaux marins, telle qu'autorisée par la réglementation en vigueur, constitue également l'une des techniques de conservation visée à l'article 1<sup>er</sup> du présent arrêté.

Art. 8. — Le directeur de la qualité, le directeur général de la santé et des hôpitaux, le directeur des pêches maritimes et des cultures marines, le directeur de l'institut scientifique et technique des pêches maritimes, le directeur de la consommation et de la répression des fraudes sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent arrêté, qui sera publié au *Journal officiel* de la République française.

Le ministre de la mer,

Pour le ministre et par délégation :

Le directeur des pêches maritimes et des cultures marines,  
J.-P. PROUST.

Le ministre de l'agriculture,

Pour le ministre et par délégation :

Le directeur du cabinet,  
J.-F. LARGER.

Le ministre de la santé,

Pour le ministre et par délégation :

Le directeur du cabinet,  
J. LATRILLE.

Le ministre de la consommation,

Pour le ministre et par délégation :

Le directeur du cabinet,  
F. GIQUEL.

**ARRETE DU 21 DECEMBRE 1979**  
relatif aux critères microbiologiques auxquels doivent satisfaire certaines denrées animales ou d'origine animale.

(Journal officiel - N. C. du 19 janvier 1980.)

55-10
55-16

Le ministre de l'agriculture et le ministre des transports,

Vu le décret n° 71-636 du 21 juillet 1971, pris pour l'application des articles 258, 259 et 252 du code rural et relatif à l'inspection sanitaire et qualitative des animaux vivants et des denrées animales ou d'origine animale, et notamment son article 3 ainsi conçu : « Des arrêtés du ministre de l'agriculture et, lorsqu'il s'agit de produits de la mer, des arrêtés conjoints du ministre de l'agriculture et du ministre chargé des pêches maritimes fixeront les normes sanitaires et qualitatives auxquelles devront satisfaire les animaux, les denrées animales et les denrées d'origine animale, pour être reconnus propres à la consommation » ;

Vu l'arrêté du 15 mai 1974 concernant les viandes hachées destinées à la consommation humaine ;

Vu l'arrêté du 26 juin 1974 réglementant les conditions d'hygiène relatives à la préparation, la conservation, la distribution et la vente des plats cuisinés à l'avance ;

Vu l'arrêté du 8 juillet 1977 sur les ovoproduits destinés à la consommation humaine,

**Arrêtent :**

**Art. 1<sup>er</sup>.** — Pour être reconnues propres à la consommation, les denrées animales ou d'origine animale, ci-après énumérées, doivent satisfaire aux critères microbiologiques fixés au présent arrêté et vérifiés selon les dispositions décrites en annexe. En outre, elles doivent être exemptes de micro-organismes ou toxines dangereux pour la santé publique :

**Viandes de boucherie ;**

Viandes hachées à l'avance, viandes cuites, produits de charcuterie, quenelles, plats cuisinés à l'avance, potages déshydratés ;

**Viandes de volaille ;**

**Produits de la pêche ;**

Ovoproduits, pâtisseries, crèmes pâtisseries ;

Laits fermentés (yaourts, kéfir, ...), laits gélifiés, fromages frais pasteurisés, crèmes fraîches pasteurisées, glaces et crèmes glacées, caséines et caséinates ;

Conserves à base de denrées animales ou d'origine animale ;

Semi-conserves à base de denrées animales ou d'origine animale ;

**Grasses animales.**

**Art. 9.** — Les critères microbiologiques relatifs aux semi-conserves à base de denrées animales ou d'origine animale sont les suivants :

DÉSIGNATION	MICROORGANISMES aérobies 30 °C (par gramme).	COLIFORMES (par gramme).	STAPHYLOCOCCUS aérobies (par gramme).	ANAÉROBIES SUL. réducteurs 46 °C (par gramme).	SALMONELLA dans 25 grammes.
Semi-conserves pasteurisées (1).....	10 <sup>4</sup>	Absence.	Absence.	Absence.	Absence.
Semi-conserves non pasteurisées (1) : Rollmops, harengs saurs, anchois, au sel ou à l'huile.....	10 <sup>4</sup>	Absence.	Absence.	Absence (2).	Absence.
Saumon fumé, haddock et autres poissons légèrement salés et fumés .....	10 <sup>4</sup> (3)	Absence.	1	Absence.	Absence.

(1) Revivification de la suspension mère pendant deux heures à la température du laboratoire pour les semi-conserves et pendant trente à quarante-cinq minutes pour les semi-conserves non pasteurisées.

(2) Cas particulier des anchois en saumure : anaérobies sulf. réducteurs 46 °C : moins de 10 par gramme.

(3) Dénombrement en milieu à l'eau de mer ou à défaut à l'eau de salinité 35 p. 1000 et à une température d'incubation de 20 °C pendant cinq jours.

Etude V. P.

PRÉPARATION DE CREVETTES (PANDALUS BOREALIS)  
CUITES DÉCORTIQUÉES EN SAUMURE

Intérêt de l'ionisation préalable des crevettes et de  
l'incorporation d'acide benzoïque dans le produit fini.

J.L. VALLET, J. CORNET, C. KNOCKAERT.

# PRÉPARATION DE CREVETTES CUITES DÉCORTIQUÉES EN SAUMURE

*Pandalus borealis*

1 - ETUDE DU PRODUIT DANOIS

2 - IONISATION DE LA MATIERE PREMIERE

- essai à 1 Kgray

- essai à 1, 2 et 3 Kgray

3 - MISE AU POINT D'UNE FORMULATION AVEC ACIDE BENZOIQUE

1) - à partir de matière première ionisée à 1 Kgray

2) - à partir de matière première ionisée à 1, 2 et 3 Kgray

4 - PREPARATION DE CREVETTES EN SAUMURE SANS ACIDE BENZOIQUE

5 - INFLUENCE DE L'ACIDE SORBIQUE

6 - TECHNOLOGIE DE FABRICATION

Chaque année, plus de 400 tonnes de crevettes Pandalus borealis sont importées du Danemark, soit sous forme congelée, soit pour l'essentiel préparée en saumure.

Dans la majorité des cas, les sociétés françaises importent ces produits pour une revente directe, ou éventuellement après reconditionnement en contenants plus petits et étiquetage à leur marque.

De par la réglementation, aucune société française n'est actuellement en mesure de fabriquer de tels produits.

En effet cette préparation en saumure est une semi-conserve à entreposer au froid (+ 4°C) qui fait appel, outre à l'acide citrique, à l'acide benzoïque et parfois à l'acide sorbique pour assurer une conservation de 4 à 9 semaines.

En France l'acide benzoïque est autorisé pour la seule conservation des crevettes grises Crangon crangon mais l'acide sorbique n'est pas autorisé pour la conservation des crustacés.

D'autre part, au Danemark l'ionisation des crevettes surgelées est autorisée. C'est un atout supplémentaire pour la conservation de tels produits.

Cette étude a pour objet de vérifier le bien fondé de l'utilisation de l'acide benzoïque pour assurer la conservation des crevettes en saumure.

Une série d'essai sera également menée sur des produits ionisés afin de juger de l'intérêt d'un tel traitement pour la fabrication de crevettes en saumure.

L'espèce retenue pour cette étude est Pandalus borealis, néanmoins il serait souhaitable que d'autres espèces, notamment les crevettes africaines puissent bénéficier de cette technologie.

## 1 - ETUDE D'UN PRODUIT DANOIS

### 1-1. Etiquetage (fig. 1)

L'étiquetage fait apparaître l'utilisation de l'acide citrique (E 330) à 0,15 % ainsi que du benzoate de sodium (E 211), la concentration n'étant pas précisée. La durée de conservation est de 9 semaines à + 2°/+ 5°C.

### 1-2. Composition et Conservation

Le produit a été stocké à + 4°C et analysé à la 5ème et 9ème semaine.

#### 1-2.1. Analyses chimiques (Tableau 1)

L'étiquetage indique l'utilisation de 0,15 % d'acide citrique, en fait une teneur de plus de 0,4 % a été mesurée en fin de conservation lors de la fabrication, la teneur de la couverture devait se situer aux environs de 1 %.

Nous avons par ailleurs mis en évidence l'utilisation d'acide sorbique, non mentionné sur l'étiquetage, à une concentration de 0,06 % dans la chair et la saumure ; elle devait se situer autour de 0,15 % dans la saumure lors de la fabrication.

Il faut noter également la stabilité des valeurs d'azote basique volatil total (ABVT) à 5 et 9 semaines.

#### 1-2.2. Analyses bactériologiques (Tableau 2)

Après 9 semaines de conservation à 14°C, ce produit a une qualité bactériologique correcte : contamination totale aérobie inférieure à  $10^6$  germes par gramme et absence de germes pathogènes.



Fig. 1 - Etiquetage du produit danois.

	Après 5 semaines à + 4°C		Après 9 semaines à + 4°C	
	Chair	Saumure	Chair	Saumure
pH	5,47	5,52	5,50	5,53
NaCl g % g	2,32	2,98	2,44	3,10
Eau g % g	77,49		78,68	
ABVT mg % g	10,10		10,38	
Protéines g % g	18,06		17,70	
ABVT/Azote g % g	0,349		0,367	
Graisses g % g	0,65			
Sucre g % g	0,115			
Ac.citrique mg%g			420	414
Ac.benzoïque mg%g			127	103
Ac.sorbique mg%g			57,5	58,0

Tableau 1.- Analyses chimiques des échantillons de crevettes en saumure danoise.

Temps de conservation	5 semaines	9 semaines
Aérobies/g	$6,0 \times 10^2$	$6,5 \times 10^5$
Coliformes/g	absence	absence
Staphylocoques pathogènes/g	absence	absence
Anaérobies SR/g	absence	absence

Tableau 2.- Analyses bactériologiques des échantillons de crevettes en saumure danoise.



### 1-2.3. Evaluation organoleptique

Les constatations suivantes ont été faites :

- 5 semaines : une saveur très acide mais également la saveur spécifique de crevette. La texture est ferme ;
- 9 semaines : la saveur très acide demeure et la saveur spécifique a disparu. La texture est devenue très ferme.

En conclusion, ce produit danois possédant une très bonne aptitude à la conservation est cependant non conforme à la législation française, par utilisation de l'acide sorbique et du benzoate de sodium.

Des essais préliminaires ne mettant en jeu que des conservateurs chimiques<sup>à</sup> diverses concentrations n'ayant pas donné les résultats visés, nous ont conduit à penser que ce produit avait pu subir d'autres traitements.

Parmi ceux possibles, nous avons choisi l'ionisation. C'est ainsi que les essais décrits ci-après ont été réalisés à partir de matière première ionisée, toujours en comparaison avec un témoin.

## 2 - IONISATION DE LA MATIERE PREMIERE

Dans le domaine agroalimentaire l'ionisation est une technique de décontamination et d'assainissement qui connaît un développement important.

Déjà autorisé au Danemark, l'ionisation des crevettes congelées vient d'être admise en France par le Conseil Supérieur de l'hygiène et devrait donc être prochainement officialisée par la parution d'un texte réglementaire.

Dans le cadre de nos essais nous avons testé ce traitement sur des crevettes décortiquées congelées cuites.

## 2-1. Technique d'ionisation

Les crevettes cuites congelées décortiquées ont été ionisées par faisceau d'électrons accélérés aux doses de 1, 2 et 3 Kgray.

Le traitement a été effectué au laboratoire CARIC à Orsay.

Avant ionisation, les crevettes congelées ont été conditionnées sous vide en plaques monocouches de 300 g, l'accélérateur utilisé ayant une limite de pénétration de rayonnement d'environ 2,5 cm, pour des produits de densité voisine de 1.

Pour des produits d'épaisseur comprise entre 2,5 et 5 cm il est nécessaire d'appliquer un traitement "double face".

La durée du traitement des produits étant très courte (de 3 à 4 mn), ces derniers n'ont pas le temps de décongeler.

## 2-2. Première série d'essais : ionisation à 1 Kgray

Nous disposons de 3 lots d'origine différente : les lots A et B avaient trois mois d'entreposage congelé alors que le lot C avait 9 mois d'entreposage.

Tableau 3 : composition chimique initiale

Lot	A	B	C
PH	7,60	7,58	7,55
Nacl g % g	0,83	1,03	2,18
Eau g % g	79,25	77,19	78,21
ABVT mg % g	2,73	2,84	18,81
Protéines g % g	20,50	20,37	18,12
ABVT/Azote g % g	0,083	0,087	0,649
Acide citrique mg % g	5	6,5	18
Acide benzoïque mg % g	Absence	Absence	Absence

Tableau 4 : effet de l'ionisation sur la contamination

	Avant ionisation			Après ionisation		
	A	B	C	A	B	C
Aérobies /g	$2,0 \times 10^4$	$8,0 \times 10^3$	$1,5 \times 10^3$	$5,5 \times 10^3$	$3,0 \times 10^3$	$3,5 \times 10^1$
Coliformes totaux /g	> 50	≥1 et <50	Absence	Absence	Absence	Absence
Coliformes fécaux /g	> 50	Absence	Absence	Absence	Absence	Absence
Anaérobies S R /g	Absence	Absence	Absence	Absence	Absence	Absence
Staphylocoques pathogènes /g	> 5	≥1 et <5	Absence	≥1 et <5	Absence	Absence

L'ionisation a permis de réduire notablement la contamination totale.

Par contre, pour le lot A les staphylocoques pathogènes n'ont pas été totalement détruits.

Le meilleur résultat a été obtenu pour le lot C où le stockage congelé de 9 mois avait déjà permis une diminution de la flore bactérienne. La contamination aérobie totale a été, dans ce cas, réduite de 98,8 %.

En revanche la contamination des lots A et B reste élevée.

### 2-3. Seconde série d'essais : ionisation à 1, 2 et 3 Kgray

Cet essai a été réalisé à partir d'un même lot de crevettes cuites décortiquées congelées, ayant 3 mois d'entreposage.

Conditionnées comme précédemment, ces crevettes ont été ionisées à 1, 2 et 3 Kgray.

Tableau 5 : évolution de la flore aérobie totale

	Contamination aérobie totale
Témoin non ionisé	$7,2 \cdot 10^3$ germes/g
ionisé 1 Kgray	$5,2 \cdot 10^2$ germes/g
" 2 Kgray	$4,3 \cdot 10^2$ germes/g
" 3 Kgray	$6,2 \cdot 10^1$ germes/g

On note l'absence, dans tous les échantillons, de Coliformes fécaux et totaux, de germes anaérobies sulfite réducteur, et de staphylocoques pathogènes.

Nous constatons que les doses de 1 et 2 Kgray donnent sensiblement le même taux de réduction, supérieur à 90 %.

La dose de 3 Kgray a permis une réduction de plus de 99 % des germes aérobies totaux.

L'évolution des caractères organoleptiques peut se résumer de la façon suivante :

- témoin non ionisé : saveur de crevette spécifique faible, texture normale
- ionisé 1 Kgray : caractéristiques semblables au témoin
- ionisé 2 Kgray : saveur anormale non spécifique
- ionisé 3 Kgray : saveur anormale identique à l'échantillon 2 Kgray mais accentuée la rendant désagréable.

L'ionisation introduit une modification sensible des caractéristiques organoleptiques, dont l'intensité est proportionnelle à la dose appliquée.

Pour 2 et 3 Kgray ces modifications pénalisent le produit. Il serait donc souhaitable de ne pas aller au-delà de 1,5 Kgray. Cette valeur est d'ailleurs proposée dans les publications danoises.

### 3 - PREPARATION DE CREVETTES EN SAUMURE AVEC ACIDE BENZOIQUE

Différents essais ont été menés afin de définir les concentrations optimum en additif, nécessaires à la bonne conservation du produit sans en altérer les qualités organoleptiques.

Nous avons retenu pour la saumure de couverture :

1 % d'acide citrique

0,4 % de benzoate de sodium

#### 3-1. Essai comparatif à partir de crevettes non ionisées et ionisées à 1 Kgray

##### 3-1.1. Matière première

Nous avons utilisé des crevettes cuites décortiquées congelées.

Composition chimique initiale :

- pH	7,58
- NaCl g % g	1,03
- eau g % g	77,2
- Protéines g % g	20,4
- ABVT mg % g	2,84
- Acide citrique mg % g	6,5
- Acide benzoïque mg % g	absence

Une partie du lot congelé, après conditionnement en plaque sous vide, a été ionisée à 1 Kgray.

##### 3-1.2. Composition de la saumure

Les crevettes utilisées étant peu salées, la concentration en sel de la couverture a été renforcée.

D'autre part les différents résultats obtenus lors de la mise au point organoleptique du produit fini nous ont conduit à sucrer la saumure à 1 % afin de compenser l'acidité due à l'acide citrique.

Composition :

- eau	91,6 %
- sel	6 %
- sucre	1 %
- acide citrique	1 %
- benzoate de sodium	0,4 %

Le remplissage des pots a été fait dans les proportions suivantes :

- chair 150 g
- saumure 75 ml

Les échantillons ont été entreposés à + 4°C . Le suivi analytique a été fait pendant 6 semaines.

### 3-1.3. Commentaires des résultats analytiques

#### a) Résultats analyses chimiques

Les différentes valeurs sont regroupées sur le tableau 6. Les pH sont voisins pour les 2 lots au cours des 6 semaines. Ils sont cependant supérieurs à ceux trouvés dans les échantillons DANOIS (environ 5,5).

Lors de l'entreposage la teneur en eau des crevettes diminue de 1 % pour les deux lots du fait des échanges avec la saumure. La concentration initiale de la saumure est convenable pour obtenir une concentration de 2,2 % dans la chair. Il est à noter que la pénétration du sel est rapide et dès la fin de la 1ère semaine les échanges semblent terminés.

Semaine		Lot témoin						Lot ionisé à 1 Kgray					
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
pH	C	5,89	5,80	5,65	5,72	5,72	5,79	5,79	5,79	5,68	5,86	5,66	5,55
	Jus	5,89	5,83	5,72	5,73	5,76	5,85	5,77	5,86	5,75	5,88	5,71	5,59
Eau g % g		77,7	76,6	76,5	76,6	77,0	76,7	77,1	76,6	77,1	76,4	76,2	76,3
NaCl g % g	C	2,20	2,12	2,27	2,21	2,17	2,24	2,28	2,21	2,18	2,26	2,24	2,21
	Jus	3,14	3,34	2,98	2,78	2,82	2,73	3,19	3,18	2,76	2,92	2,80	2,72
ABVT mg % g		2,23	2,49	3,46	4,56	10,24	22,52	2,59	2,42	2,77	2,90	5,46	7,88
Protéines g % g		18,8	19,5	19,9	19,8	19,0	19,5	18,9	19,6	19,7	19,7	19,5	19,9
ABVT/NT g % g		0,075	0,080	0,109	0,144	0,337	0,724	0,085	0,077	0,088	0,092	0,175	0,248
Acide citrique mg % g	C	284	274	274	248	217	244	275	311	264	263	212	223
	Jus	378	356	326	339	211	201	369	325	312	375	234	228
Acide benzoïque mg % g	C	105	98	95	100	109	109	95	105	101	101	110	104
	Jus	96	82					99	72				

Tableau 6.- "Influence de l'ionisation" Résultats des analyses chimiques

Le dosage de l'azote basique volatil total (ABVT) (fig. 2) met en évidence une différence importante entre les deux lots de crevettes. Dans le lot ionisé, la production d'ABVT est stabilisée jusqu'à la 4ème semaine et n'atteint que 7,9 mg % g au bout de 6 semaines ce qui est une valeur très faible, le témoin atteignant 22,5 mg % g au bout du même laps de temps.

Les dosages d'acide citrique montrent une pénétration rapide dans la chair et la teneur devient stable dès la fin de la 1ère semaine pour ensuite diminuer en fin de conservation tant dans la chair que dans la saumure, il pourrait s'agir d'un phénomène lié au développement bactérien produisant des dérivés basiques.

L'acide benzoïque pénètre également très rapidement dans la chair pour se stabiliser à une concentration de 0,1 % dès la fin de la première semaine.

Il est à noter que le dosage de l'acide benzoïque par entraînement à la vapeur a été abandonné au profit de l'extraction par l'isooctane (cf. annexe) plus précise et plus rapide, les deux méthodes ayant été intercalibrées.

#### b) Résultats bactériologiques

Les résultats sont regroupés sur le tableau 7. L'ionisation a permis de réduire d'environ 97 % la contamination initiale en germes aérobies totaux.

Si l'on compare l'évolution de la flore aérobie totale des 2 lots au cours de l'entreposage à + 4°C (figure 3), il apparaît que le nombre de germes est multiplié par 10 chaque semaine.

Les courbes de croissance ont une pente sensiblement identique et la différence de contamination due à l'ionisation est maintenue tout au long des 6 semaines d'essai.



Fig. 2 - Evolution de la teneur en ABVT

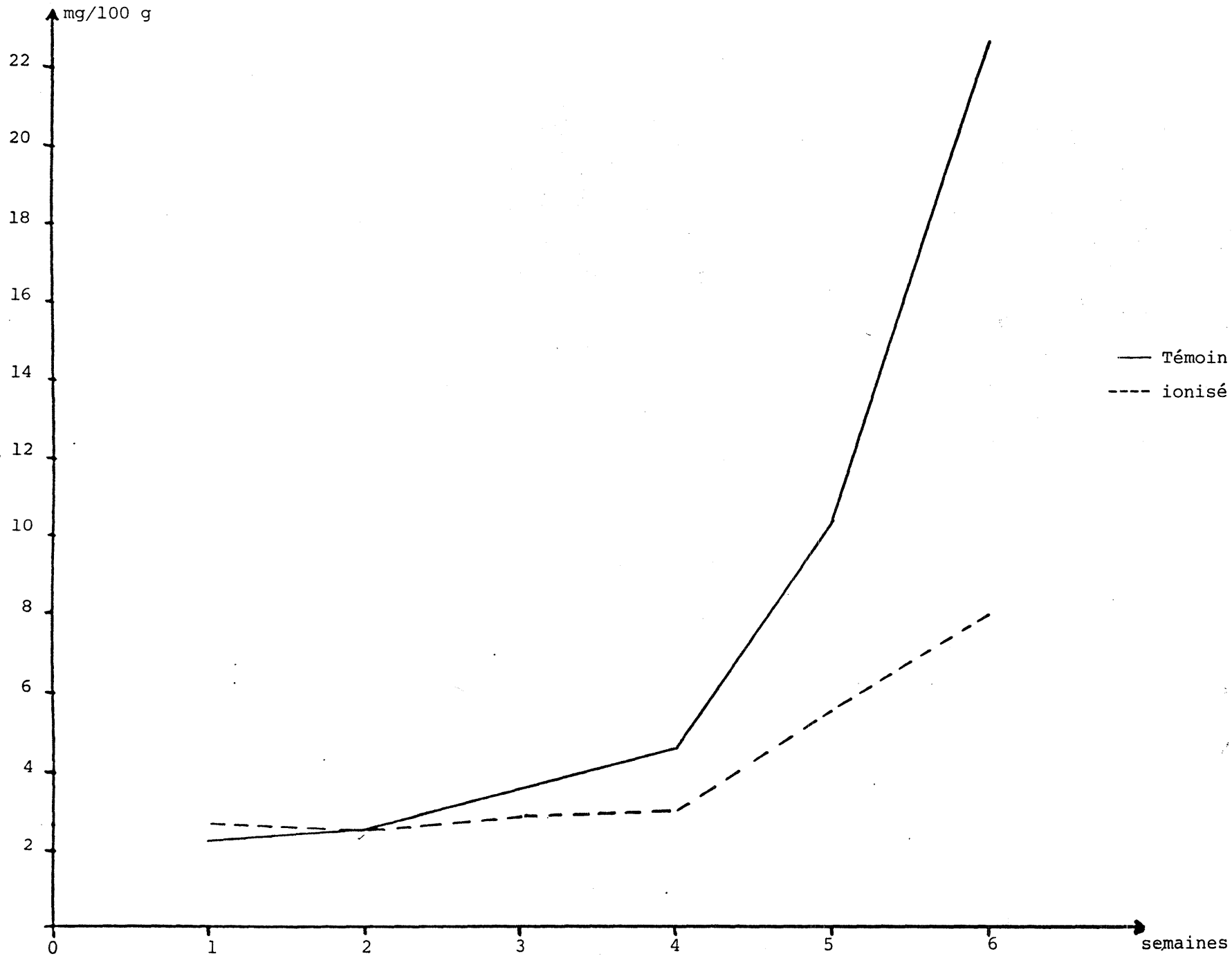
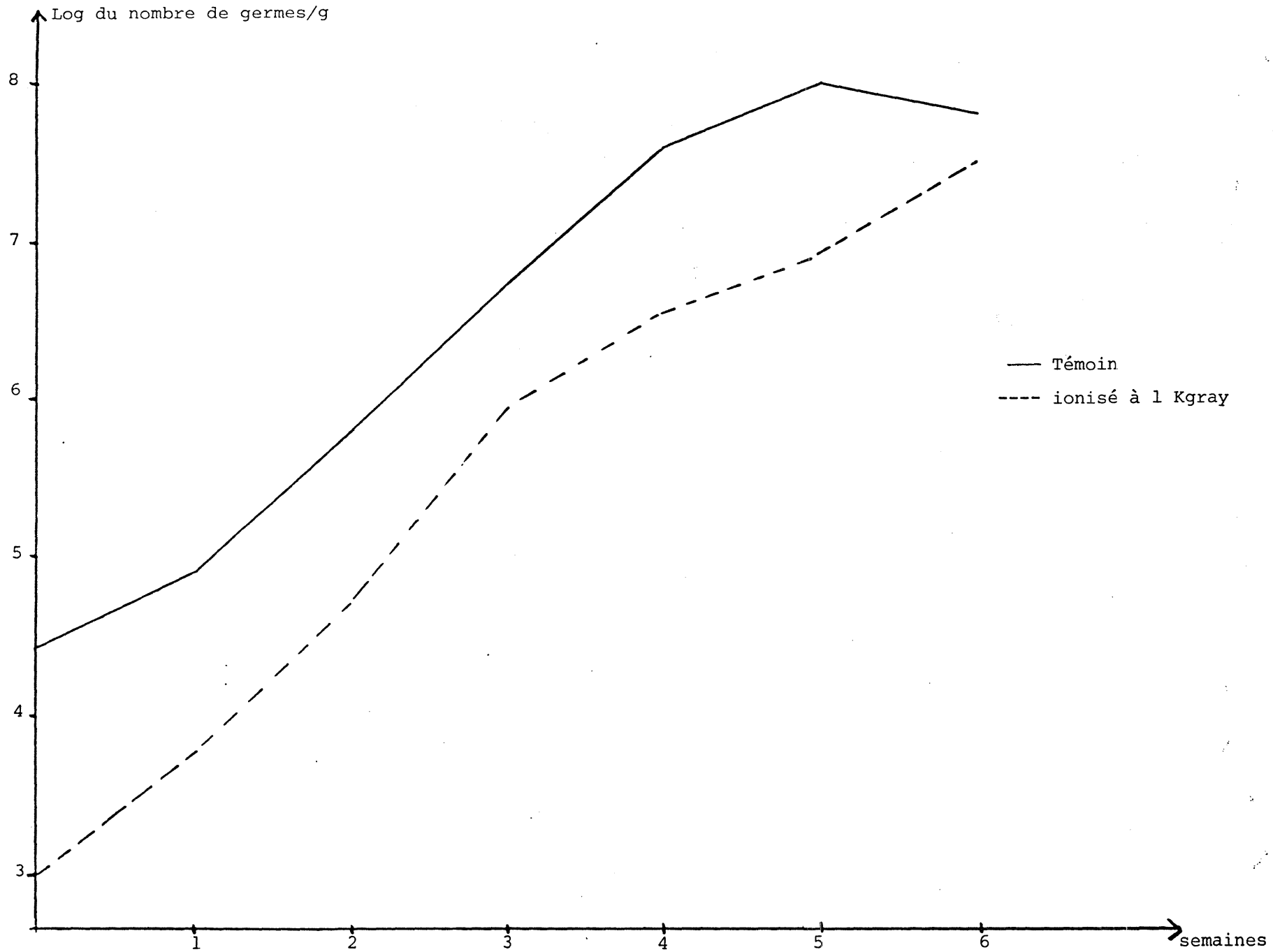


Fig. 3 - Evolution de la flore aerobie totale



Semaine	Lot témoin							Lot ionisé 1 Kgray						
	T0	1	2	3	4	5	6	T0	1	2	3	4	5	6
Aérobies/g	$3,0 \times 10^4$	$8,5 \times 10^4$	$6,5 \times 10^5$	$5,5 \times 10^4$	$4,0 \times 10^7$	$1,0 \times 10^8$	$6,5 \times 10^7$	$1,0 \times 10^3$	$6,0 \times 10^3$	$5,5 \times 10^4$	$9,5 \times 10^5$	$3,5 \times 10^4$	$7,5 \times 10^4$	$3,0 \times 10^7$
Coliformes/g	>50	$\geq 1 - < 50$	abs	$\geq 1 - < 50$	abs	abs	abs	>50	$\geq 1 - < 50$	abs	$\geq 1 - < 50$	abs	abs	abs
Coliformes fécaux / g	$\geq 1 - < 50$	$\geq 1 - < 50$	abs	$\geq 1 - < 50$	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs
Staphylocoques pathogènes/g	abs	$\geq 1 - < 5$	abs	>5	$\geq 1 - < 5$	$\geq 1 - < 5$	$\geq 1 - < 5$	$\geq 1 - < 5$	$\geq 1 - < 5$	abs	abs	abs	abs	$\geq 1 - < 5$
Anaérobies S.R. /g	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs

Tableau 7.- Résultats des analyses bactériologiques

Notons que le lot témoin atteint le seuil  $10^6$  germes/g après 15 jours de conservation. Ce seuil ne sera atteint qu'en fin de 3ème semaine par le lot ionisé.

Concernant la flore pathogène, il est intéressant de noter l'absence de Coliformes fécaux dans le lot ionisé et en règle générale la non prolifération des germes présents.

D'autre part le ralentissement de la formation d'ABVT dans l'échantillon ionisé est probablement à mettre en relation avec une modification de la flore, les germes responsables de l'altération pouvant être particulièrement radiosensibles.

c) Résultats du suivi organoleptique (tableau 8)

Le caractère altéré apparaît dès la 4ème semaine sur l'échantillon témoin.

En revanche, il n'apparaît qu'à la 6ème semaine pour l'échantillon ionisé. Cependant sa contamination totale devient excessive dès la 3ème semaine.

Conclusion.

Pour l'échantillon ionisé comme pour le témoin le délai de conservation est insuffisant en regard de l'objectif fixé de 5 à 6 semaines.

La qualité de la matière première congelée est très importante. Cette dernière ne devrait pas comporter plus  $10^2$  à  $10^3$  germes aérobies totaux/gramme, avoir une bonne saveur spécifique et une teneur en sel voisine de 2 %.

D'autre part, comparé à celui du produit danois, le pH de nos échantillons est trop élevé. Les essais suivants ont donc été modifiés quant au rapport crevette/saumure, passant de 2/1 à 3/2.

Tableau 8 - Résultats des tests organoleptiques

1ère semaine	Témoin : saveur peu salée, légèrement acide texture croquante
	Ionisée : saveur moins spécifique, avec arrière goût désagréable texture moins ferme
2ème semaine	Témoin : saveur non altérée texture correcte
	Ionisée : saveur pas altérée, bien salée, pas acide texture correcte
3ème semaine	Témoin : saveur salée et acide (/T, et T,) pas altérée texture sèche
	Ionisée : idem témoin
4ème semaine	Témoin : odeur désagréable, altérée + pas de dégustation jus filant
	Ionisée : saveur salée et acide texture agréable
5ème semaine	Témoin : signe d'altération + pas de dégustation
	Ionisée : odeur et saveur un peu désagréables mais pas altérées texture ferme
6ème semaine	Témoin : altérée
	Ionisée : altérée

N.B.- Les échantillons Témoin et Ionisés ont eu le même défaut durant ces essais : absence de saveur spécifique (liée à la matière première).

### 3-2. Essais menés à partir de crevettes ionisées à 1, 2 et 3 Kgray

#### 3-2.1. Matière première

Pour cet essai nous avons utilisé des crevettes cuites décortiquées congelées ayant 3 mois d'entreposage.

Sur le plan organoleptique ces crevettes avaient une saveur spécifique et salée agréables.

Elles ont été divisées en 4 lots, conditionnées à l'état congelé en plaques sous vide, dont 3 ont été ionisés à respectivement 1, 2 et 3 Kgray.

Cette matière première a été ensuite décongelée dans son emballage, en air pulsé à 20°C pendant 1 heure, pour la préparation en saumure.

#### 3-2.2. Préparation des crevettes en saumure

En tenant compte des résultats précédents la proportion chair/saumure est de 60 % de chair pour 40 % de saumure.

##### Composition de la saumure :

- sans sucre	: eau	96 %
	sel	3,5 %
	acide citrique	1 %
	acide benzoïque	0,4 %
- avec sucre	: eau	95 %
	sel	3,5 %
	sucre	1 %
	acide citrique	1 %
	acide benzoïque	0,4 %

Les lots sont entreposés à + 4°C durant 6 semaines. Les lots non sucrés seront analysés toutes les deux semaines. En revanche, les lots sucrés ne seront analysés qu'en fin de conservation.

### 3-2.3. Résultats analytiques

#### a) résultats chimiques

Les résultats sont regroupés dans le tableau 9. Les nouvelles proportions chair/saumure permettent cette fois d'obtenir un pH inférieur à 5,5.

Durant les 6 semaines d'entreposage l'ABVT (fig. 4) est resté faible pour tous les lots y compris ceux non ionisés.

Par rapport à l'essai précédent, ces résultats soulignent l'importance du pH, de la concentration en acide benzoïque ainsi que de la qualité de la matière première.

#### b) résultats bactériologiques

Les résultats bactériologiques (tableau 10) mettent en évidence l'effet positif de l'ionisation de la matière première, par une réduction notable de la contamination aérobie totale, à savoir 93 % pour les lots traités à 1 et 2 Kgray, et 99 % pour le lot traité à 3 Kgray. Cependant comme nous avons déjà pu le constater, la possibilité d'augmenter la dose d'ionisation est limitée par la modification des caractères organoleptiques.

Après 6 semaines d'entreposage à + 4°C aucun des lots ne dépasse le seuil de  $10^6$  germes/g pour la flore aérobie totale (fig. 5).

Pour ce qui est des germes pathogènes on constate que Coliformes totaux et fécaux, Anaérobies sulfitoréducteurs et Staphylocoques aureus sont absents dans tous les lots.

Il semble également que la présence de sucre soit responsable d'une augmentation de la contamination sur les lots ionisés à 2 et 3 Kgray.

#### c) résultats organoleptiques

Les résultats sont regroupés sur le tableau 11.

	T0				2 semaines				4 semaines				6 semaines			6 semaines lots sucrés			
	T	1	2	3	T	1	2	3	T	1	2	3	T	1	2	TS	1S	2S	3S
eau	80,9	79,7	80,2	79,8	77,67	77,45	77,46	77,38	78,57	78,19	78,34	77,74	78,30	78,12	78,30	78,12	77,95	78,32	78,05
pH chair					5,29	5,47	5,49	5,45	5,35	5,54	5,32	5,45	5,41	5,47	5,29	5,29	5,44	5,29	5,40
jus					5,30	5,48	5,50	5,47	5,32	5,46	5,50	5,39	5,44	5,51	5,34	5,34	5,47	5,34	5,43
azote total					2,86	2,90	2,90	2,90	2,83	2,87	2,84	2,92	2,87	2,89	2,89	2,65	2,86	2,84	2,83
protéine					17,89	18,16	18,12	18,15	17,71	17,96	17,76	18,28	17,97	18,07	18,06	16,57	17,89	17,73	17,70
ABVT	5,67	10,33	6,23	6,36	4,57	4,43	5,12	4,57	4,43	4,70	4,29	4,98	5,40	5,12	4,70	4,98	4,84	4,70	3,32
ABVI/NT					0,16	0,15	0,18	0,16	0,16	0,16	0,15	0,17	0,19	0,18	0,16	0,19	0,17	0,17	0,12

Tableau 9.- Résultats chimiques



	T 0	2 semaines	4 semaines	6 semaines
T	$7,2 \cdot 10^3$	$6,2 \cdot 10^2$	$3,0 \cdot 10^3$	$9,0 \cdot 10^5$
1	$5,2 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^2$	$3,0 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$
2	$4,3 \cdot 10^2$	$3,8 \cdot 10^2$	$2,1 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^1$
3	$6,2 \cdot 10^1$	$5,8 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^2$	/
T sucré				$3,5 \cdot 10^5$
1 sucré				$5,0 \cdot 10^1$
2 sucré				$1,2 \cdot 10^4$
3 sucré				$2,5 \cdot 10^4$

Numération germes aérobies totaux (germes/g)

Flores pathogènes.

Pour tous les échantillons :

anaérobies sulfito-réducteurs	] absence
coliformes totaux	
fécaux	
staphylocoques aureus	

Tableau 10.- Résultats bactériologiques

Fig. 4 - Evolution de l'ABVT rapporté à l'azote totale

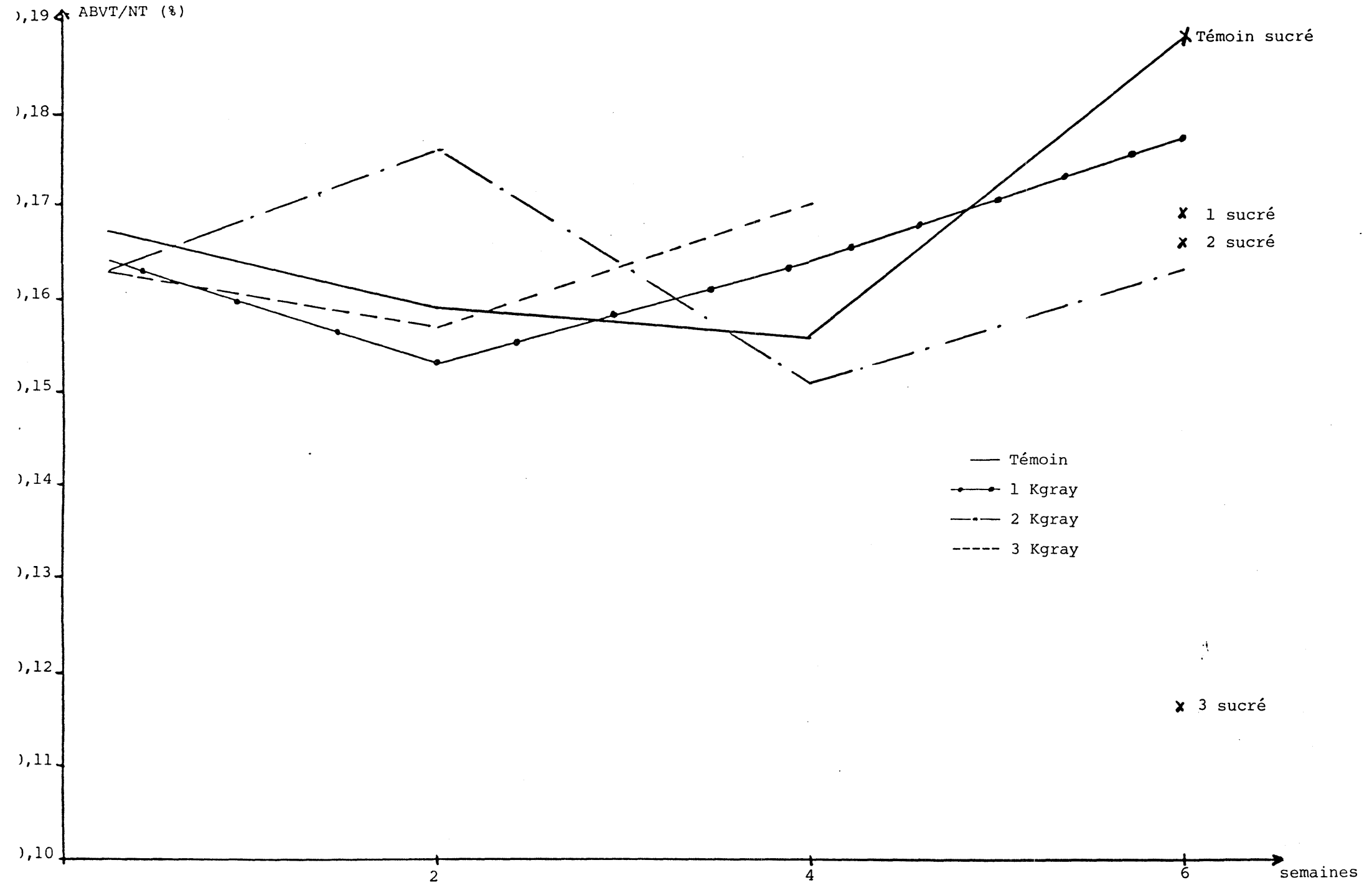
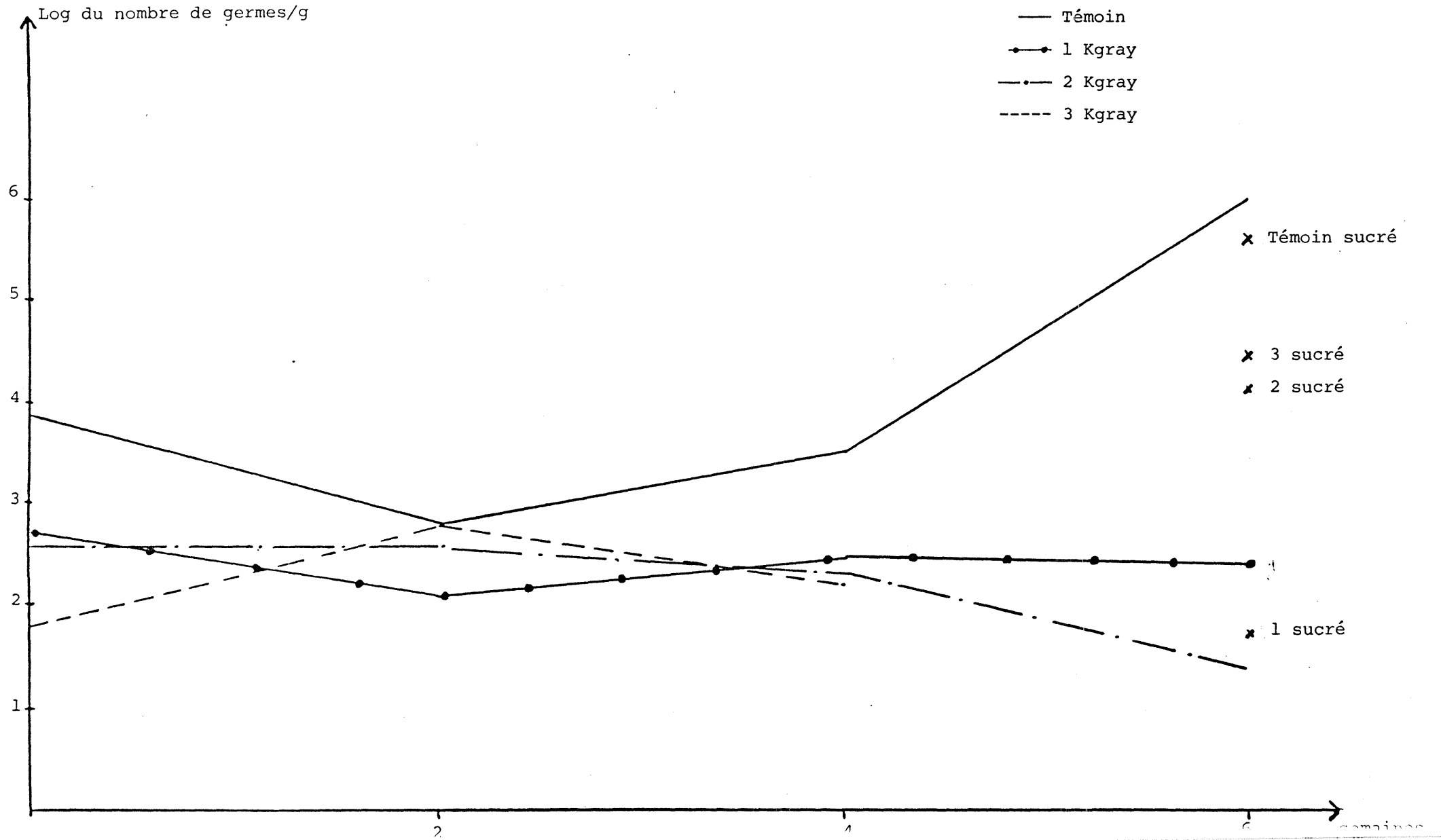


Fig. 5 - Evolution de la flore totale aerobie



- Avant ionisation : saveur de crevette spécifique, agréable
- Après ionisation (et après un mois d'entreposage à - 30°C)

Témoin : saveur de crevette faible mais bonne  
 1 Kgray : ressemble au témoin  
 2 Kgray : saveur "bizarre", pas de crevette  
 3 Kgray : saveur désagréable

Les crevettes ionisées présentent une odeur de "champignon de Paris, très nette pour les 2 et 3 Kgray.

- Après 2 semaines :

Témoin ] neutres  
 1 Kgray ] acides

2 Kgray ] neutres  
 3 Kgray ] amères

- Après 4 semaines :

Témoin : neutres  
 1 Kgray : mieux que témoin  
 2 Kgray : neutre  
 3 Kgray : saveur "bizarre" ] texture sèche

- Après 6 semaines :

T	altérée	T sucré	altéré
1 Kgray	désagréable	1 Kgray	satisfaisant
2 Kgray	acide	2 Kgray	désagréable
3 Kgray	acide neutre	3 Kgray	désagréable

Tableau 11.- Résultats des tests organoleptiques

L'ionisation de la matière première, modifie sensiblement la saveur et la texture des crevettes. Ces modifications (qualifiées de "goût d'ion") sont d'autant plus importantes que la dose est élevée.

A 2 et 3 Kgray le produit présente un goût désagréable.

Il conviendra donc de ne pas dépasser une dose de 1,5 Kgray, le traitement à 1 Kgray paraissant satisfaisant.

Les lots non ionisés sont organoleptiquement altérés après 4 semaines d'entreposage.

Le caractère "altéré" n'apparaît pas sur les lots ionisés, néanmoins, compte tenu des modifications de saveur, seul l'échantillon sucré fabriqué à partir de matière première ionisée à 1 Kgray est satisfaisant après 6 semaines d'entreposage.

### 3-3. Conclusion

La synthèse de ces deux essais montre que l'utilisation conjuguée de l'acide citrique à 1 % et de l'acide benzoïque à 0,4 %, et d'un traitement préalable d'ionisation de la matière première congelée de 1 Kgray, permet d'assurer à ce produit une conservation de 6 semaines entreposé à + 4°C.

Cependant, un tel résultat ne peut être obtenu qu'avec une matière première d'excellente qualité dont la contamination aérobie totale ne semble pas devoir excéder  $10^3$  germes/gramme avant ionisation.

#### 4 - PREPARATION DE CREVETTE EN SAUMURE AVEC ACIDE CITRIQUE SEUL

Afin de mieux cerner le rôle de l'acide benzoïque dans la préparation de crevettes en saumure nous avons réalisé un essai en utilisant comme seul conservateur l'acide citrique.

La fabrication a été faite à partir de crevettes décortiquées cuites congelées, en provenance d'Islande, ayant 6 mois d'entreposage.

Elles ont été décongelées en 1 heure à + 20°C. Les proportions crevettes/saumure étaient les mêmes que pour les essais précédents, soit de 60 % de chair pour 40 % de saumure.

La composition de la couverture était la suivante :

eau	94,5 %
sel	3,5 %
sucre	1 %
acide citrique	1 %

Les échantillons ont été entreposés à + 4°C et les analyses bactériologiques ont été effectuées après 1 et 2 semaines (tableau 12).

Nous constatons qu'après 2 semaines d'entreposage à + 4°C la contamination aérobie totale dépasse  $10^6$  germes/gramme.

Il est à noter également un développement important des streptocoques pathogènes.

Une telle préparation ne pourrait donc prétendre à plus d'une dizaine de jours de conservation, ce qui est très inférieur à notre objectif fixé à 5 semaines.

	T 0	1 semaine	2 semaines
Aérobies germes/g	$3,7 \times 10^3$	$2,5 \times 10^3$	$1,2 \times 10^6$
Coliformes	abs	abs	abs
Staphylocoques pathogènes germes/g	$\geq 5$	$\geq 5$	abs
Streptocoques pathogènes	--	$\geq 50$	> 5 000

Tableau 12. Analyses bactériologiques : Préparation à l'acide citrique seul.

## 5 - INFLUENCE DE L'ACIDE SORBIQUE

L'analyse du produit danois a mis en évidence l'utilisation de l'acide sorbique.

Nous avons réalisé un essai comparatif acide benzoïque et acide benzoïque + acide sorbique afin de vérifier l'effet sur le délai de conservation.

La matière première est constituée de crevettes cuites décortiquées congelées non ionisées.

### Composition des saumures :

	I	II
eau	94,95 %	95,10 %
sel	3,5 %	3,5 %
acide citrique	1 %	1 %
acide benzoïque	0,4 %	0,4 %
acide sorbique	0,15 %	/

Le choix de la teneur en acide sorbique est issue de l'analyse du produit danois.

Le rapport chair/saumure est de 60 %/40 %. Les pots sont entreposés à + 4°C pendant 6 semaines.

### 5-1. Résultats analytiques

#### a) analyse chimique (tableau 13)

Les observations concernant la pénétration de l'acide sorbique dans la chair, sont identiques à celles faites pour l'acide citrique et benzoïque. L'équilibre est obtenu dans les deux premières semaines d'entreposage.



Crevettes surgelées non ionisées	T0	2 semaines (+ 4°C)				4 semaines (+ 4°C)				6 semaines (+ 4°C)			
		A. benzoïque		A. benzoïque +A. sorbique		A. benzoïque		A. benzoïque +A. sorbique		A. benzoïque		A. benzoïque +A. sorbique	
		chair	jus	chair	jus	chair	jus	chair	jus	chair	jus	chair	jus
pH		5,61	5,60	5,52	5,51	5,59	5,59	5,52	5,51	5,57	5,57	5,56	5,54
NaCl	2,17	2,37	3,02	2,43	3,05	2,40	3,11	2,44	3,17	2,37	2,90	2,40	2,97
Eau	76,7	77,57		77,39		75,41		74,97					
ABVT mg/100 g	8,02	5,53		4,84		4,77		4,77		4,84		5,67	
Ac. citrique						305	352	305	320	380	334	347	352
Ac. benzoïque mg/100 g		137	122	178	146	141	129	173	145	149	114	173	139
Ac. sorbique mg/100 g				69	57			62	56			57	51

Tableau 13.- Etude de l'influence de l'acide sorbique. Analyses chimiques.

Si l'on s'intéresse à l'évolution de l'ABVT on peut faire deux observations, d'une part, il n'y a pas de différence notable entre la formulation acide benzoïque seule et acide benzoïque + acide sorbique. Dans les deux cas l'association sel, pH, conservateurs remplit parfaitement le rôle d'inhibition de l'altération. D'autre part, pour tous les échantillons le taux d'ABVT reste faible.

b) Analyse bactériologique (tableau 14)

Dans les deux essais, acide benzoïque et acide benzoïque + sorbique, les courbes de cuissance des germes aérobies totaux ont la même évolution avec cependant une contamination sensiblement inférieure avec l'acide sorbique. (Fig. 6)

Néanmoins, après 6 semaines d'entreposage l'échantillon avec acide benzoïque seul reste en dessous du seuil de  $10^6$  germes/g.

Nous observons d'autre part une chute de la contamination après les deux premières semaines d'entreposage. Ce phénomène déjà observé dans les essais précédents peut s'expliquer par le jutage à chaud des pots de crevettes. La température de la saumure (60°C) serait responsable de la destruction d'une partie des germes présents.

c) Evaluation organoleptique (tableau 15)

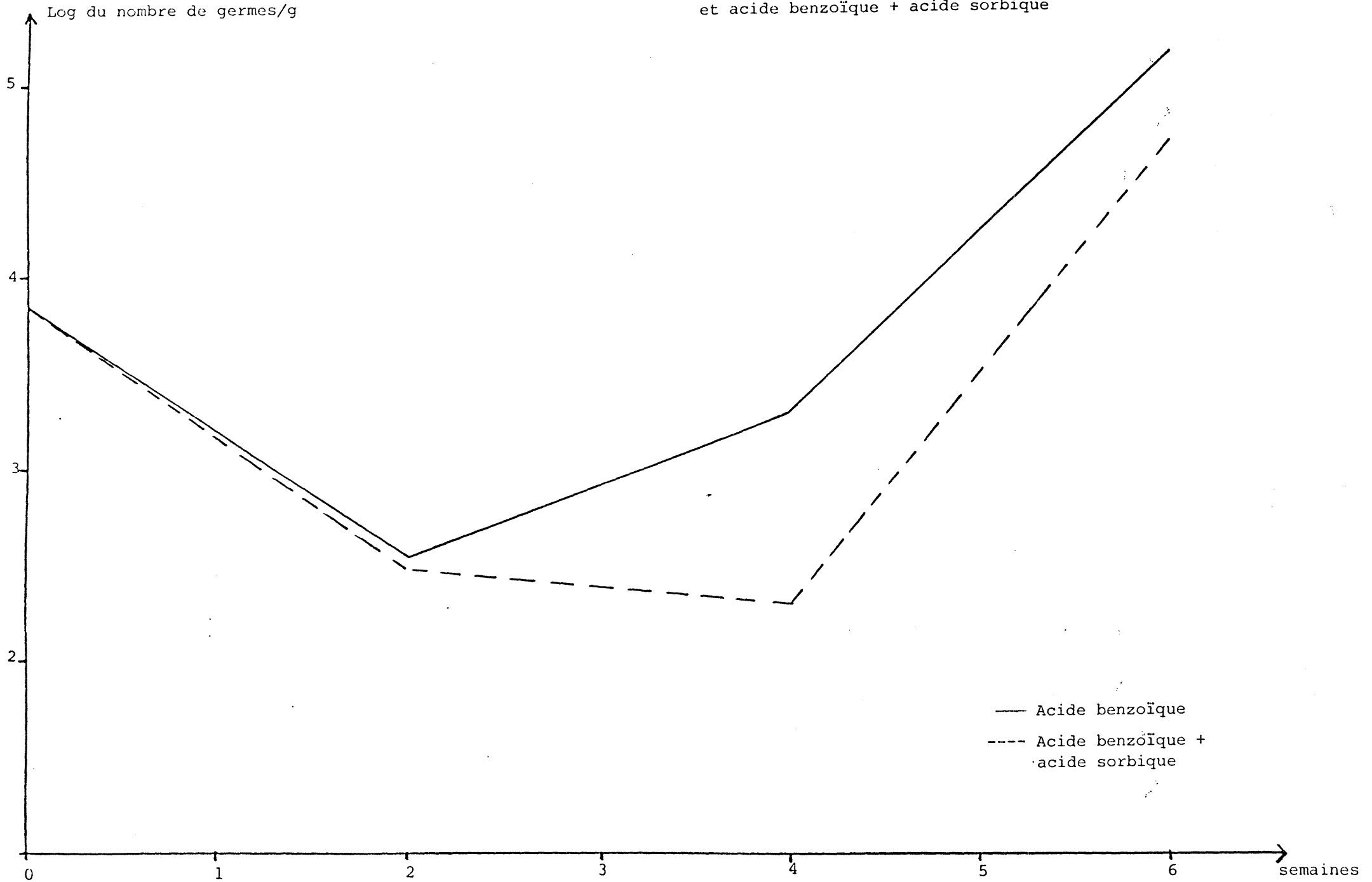
La présence d'acide sorbique modifie notablement la saveur en introduisant une note amère et salée que l'on ne retrouve pas dans l'échantillon avec acide benzoïque et acide citrique seuls.

5-2. Conclusions de l'essai

Dans le cadre de notre objectif, qui est de conserver ce produit 6 semaines, l'utilisation de l'acide sorbique n'apporte pas d'éléments positifs nouveaux.

En outre, d'un point de vue organoleptique sa présence modifie défavorablement les qualités du produit.

Fig. 6 - Croissance comparée des germes aerobies totaux  
pour des préparations : avec acide benzoïque  
et acide benzoïque + acide sorbique



Crevettes surgelées non ionisées	T0	2 semaines (+ 4°C)		4 semaines (+ 4°C)		6 semaines (+ 4°C)	
		A.B	A.B.+ A.S	A.B	A.B.+ A.S	A.B.	A.B.+ A.S
Aérobies germes/g	$7,00 \times 10^3$	$3,5 \times 10^2$	$3,0 \times 10^2$	$2,0 \times 10^3$	$2,0 \times 10^2$	$1,5 \times 10^5$	$5,0 \times 10^4$
Coliformes / g	≥ 1 et ≤ 5	absence	absence	absence	absence	absence	absence
Coliformes fécaux / g	absence	absence	absence	absence	absence	absence	absence
Staphylocoques pathogènes / g	≥ 1 et < 5	≥ 1 et < 5	≥ 1 < 5	absence	absence	absence	absence

Tableau 14.- Etude de l'influence de l'acide sorbique. Analyses bactériologiques.

A.B. acide benzoïque

A.S. acide sorbique

T0	saveur agréable, spécifique, un peu acide, texture ferme
T2	B : saveur agréable texture ferme
	BS : saveur agréable mais différente (+ salée) texture ferme
T4	B : saveur acide, pas altérée texture sèche
	BS : saveur acide et amère, pas altérée texture moins sèche
T6	B : saveur acide et amère, pas altérée texture sèche
	BS : saveur désagréable, amère, pas altérée texture sèche

Tableau 15. Etude de l'influence de l'acide sorbique.

Tests organoleptiques

B. acide benzoïque

BS : acide benzoïque + acide sorbique

## 6 - TECHNOLOGIE DE PREPARATION

A l'issue de ces différents essais il apparaît que l'acide benzoïque est indispensable pour assurer la conservation du produit, l'ionisation à 1 Kgray est souhaitable et l'acide sorbique n'est pas nécessaire.

### \* Caractéristique du produit fini :

- crevettes cuites décortiquées (*Pandalus borealis*) en saumure
- durée de conservation : 6 semaines à + 4°C

### \* Profil optimum de la matière première :

- crevettes cuites décortiquées congelées (teneur en sel ≈ 2 %)
- maximum 3 mois d'entreposage à l'état congelé
- contamination après décongélation n'excèdent pas  $10^3$  germes aérobies totaux par gramme

### \* Technologie de préparation

- ionisation de la matière première congelée à 1 Kgray
- décongélation rapide de l'ordre de 1 heure à + 20°C par exemple
- conditionnement immédiatement après décongélation
  - ° proportion de remplissage - crevettes 60 %
    - saumure 40 %
  - ° la quantité de crevette voulue est déposée dans les pots puis le jutage se fait "à refus" avec la saumure à 60°C, immédiatement après jutage les pots sont fermés et refroidis rapidement à 4°C en 1 heure au maximum. L'entreposage se fait à + 4°C.

### \* Composition de la saumure

- eau 94,10 %
- NaCl 3,5 % (pour une matière première non salée en mettre 6 %)
- acide citrique 1 %
- sucre 1 %
- acide benzoïque 0,4 %

\* Mode de préparation de la saumure

Afin de solubiliser l'acide benzoïque (insoluble dans l'eau froide) il est nécessaire de chauffer sans agitation à environ 90°C. Pour le jutage la température sera ramenée à 60°C.

Ce procédé permet de conserver 6 semaines les crevettes en saumure à 4°C en restant en dessous du seuil de  $10^6$  germes aérobies totaux par gramme. Les qualités organoleptiques sont satisfaisantes.

PREPARATION DE CREVETTES TROPICALES (*PENAEUS DUORARUM*)  
CUITES DECORTIQUEES EN SAUMURE

Intérêt de l'addition d'acide benzoïque  
pour la conservation du produit fini

Département Technique  
"Contrôle et Suivi des Ressources et  
de leur Utilisation"

CENTRE DE NANTES

1988



# SOMMAIRE

## 1 - INTRODUCTION - OBJECTIFS

## 2 - PROTOCOLE

2.1 - Matière première - Décongélation

2.2 - Cuisson

2.3 - Empotage - Composition des saumures

## 3 - RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 - Examens chimiques

3.2 - Examens bactériologiques

3.3 - Examens organoleptiques

## 4 - CONCLUSIONS

## 1 - INTRODUCTION - OBJECTIFS

L'arrêté du 13 septembre 1982 autorise l'utilisation de l'acide benzoïque pour la conservation des crevettes de la seule espèce *Crangon crangon* (crevette grise).

Or il existe une demande de la part des importateurs d'une part, d'entreprises françaises spécialisées dans la préparation des produits de la mer d'autre part, de légaliser l'utilisation de cet agent conservateur dans des crevettes d'espèces autres, destinées en particulier à la préparation de semi-conserves de crevettes décortiquées cuites en saumure.

La présente étude a été entreprise en vue d'étayer un dossier de demande d'autorisation d'additif conformément aux dispositions de la circulaire du 6 août 1980.

Elle a pour objet de vérifier l'efficacité du traitement conservateur en comparant l'évolution de l'altération d'un lot de crevettes tropicales de l'espèce *Penaeus duoratum* en saumure additionnée d'acide benzoïque et d'un lot témoin sans agent conservateur.

Elle complète les résultats obtenus dans l'étude réalisée en 1986 à l'IFREMER (\*) sur la crevette nordique *Pandalus borealis*. L'application du traitement conservateur est identique dans les deux études. Seule la matière première et sa préparation diffèrent.

Les critères fixés pour apprécier l'efficacité du traitement sont les suivants :

- assurer la conservation du produit pendant au moins 5 semaines,
- teneur résiduelle en acide benzoïque dans le produit fini inférieure à 2 mg par kg,
- absence de dénaturation des qualités organoleptiques du produit.

---

(\*) Préparation de crevettes nordiques (*Pandalus borealis*) cuites décortiquées en saumure. Intérêt de l'ionisation préalable des crevettes et de l'incorporation par J.L. VALLET, J. CORNET et C. KNOCKAERT, Département "Utilisation et Valorisation des Produits" 1986.

## 2 - PROTOCOLE

### 2.1 - Matière première

La matière première est constituée de crevettes du Sénégal décortiquées crues congelées recouvertes d'un givrage de protection. Quatre plaques recouvertes chacune d'un film plastique sont réunies dans un carton de 12 kg.

L'essai sera réalisé sur 2 plaques d'un poids brut congelé de 7,695 kg.

La décongélation est opérée dans une cellule à air pulsé pendant 35 mn à une température de 20° C. Un prélèvement est effectué pour analyse bactériologique avant sortie de la matière première de la cellule de décongélation.

Les crevettes décongelées sont mises à égoutter puis pesées.

Un prélèvement pour analyses chimiques est effectué sur les crevettes décongelées et égouttées.

Les crevettes sont ensuite réparties en barquettes aluminium à raison de 500 g par barquette.

### 2.2 - Cuisson

On procède alors à la cuisson du contenu de chaque barquette dans l'eau bouillante salée pendant le temps nécessaire pour que les crevettes soient cuites à coeur.

### 2.3 - Empotage - Composition des saumures

Les crevettes sont empotées à raison de 125 g par pot et couvertes de saumure chaude de telle sorte que la proportion crevette/saumure soit d'environ 3/2. Un pot non saumuré servira pour les analyses bactériologiques et chimiques au temps to.

*Composition des saumures :*

Témoin sans acide benzoïque :

NaCl..... 3,5 %  
Acide citrique..... 1,0 %                   pH 2,20  
Saccharose..... 1,0 %  
Eau

Saumure avec acide benzoïque :

NaCl..... 3,5 %  
Acide citrique..... 1,0 %                   pH 2,20  
Saccharose..... 1,0 %  
Acide benzoïque..... 0,4 %  
Eau

Les pots sont capsulés (capsule Eurocap) puis refroidis dans un mélange eau/glace et entreposés dans une chambre froide à + 4° C.

3 - RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 - Examens chimiques

Le tableau (1) présente l'ensemble des résultats des examens chimiques pratiqués sur la matière première crue (M.P.C.), sur les crevettes après cuisson (C.A.C.) puis sur les deux lots - non traité et traité - à différents stades de la conservation.

*Eau - Sel - pH.*

On observe une perte de 5 % de la teneur en eau du produit cuit par rapport à la matière première crue.

Durant l'entreposage en saumure, la teneur en eau diminue tout d'abord dans le lot témoin comme dans le lot traité par rapport à la matière première cuite, puis remonte au bout de 2 semaines à un niveau légèrement plus élevé que le niveau de départ, et reste ensuite pratiquement stable jusqu'à la fin de l'entreposage. Cette perte d'eau au départ s'explique par les échanges avec la saumure.

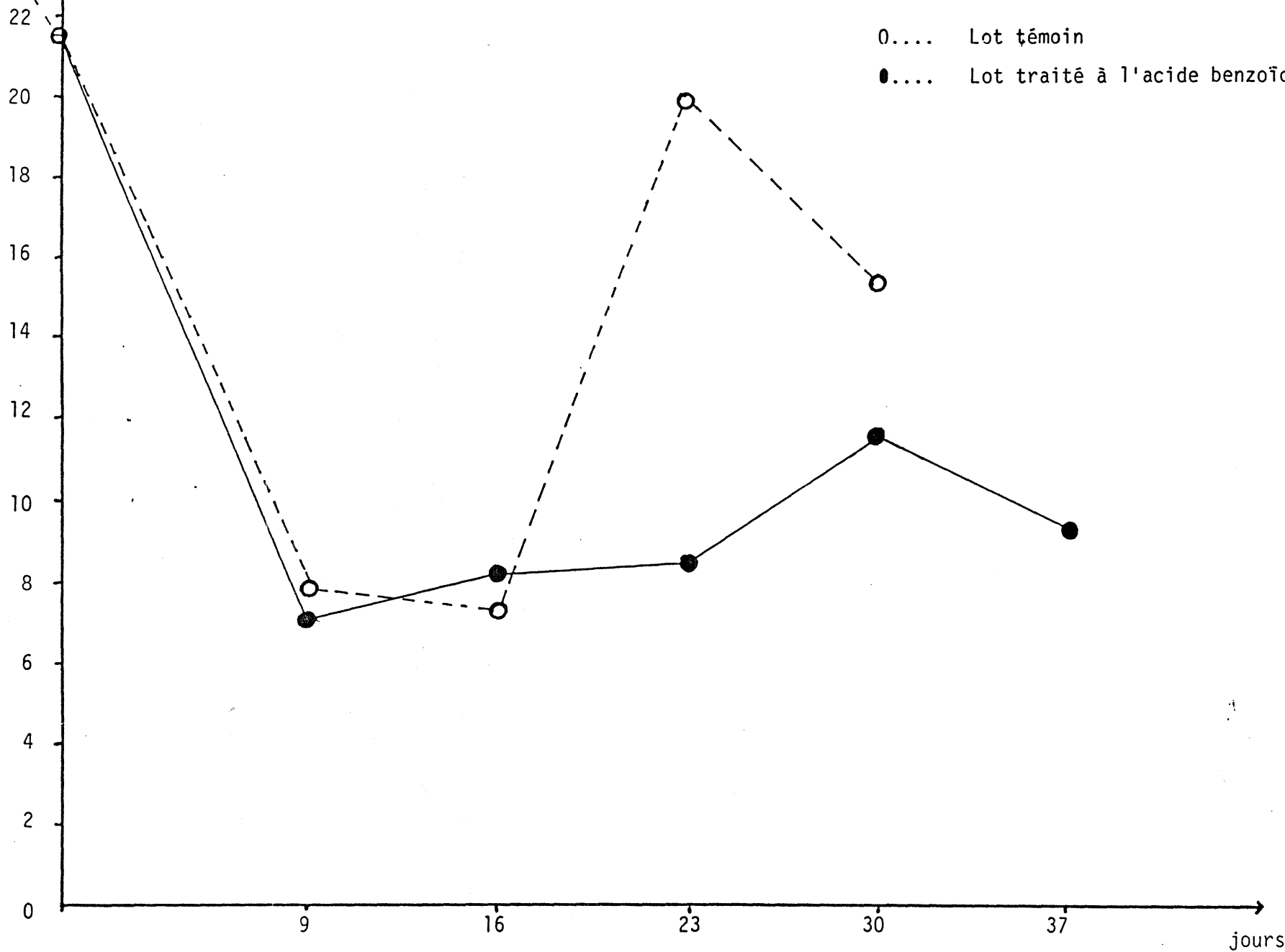


A.B.V.T. mg / 100g

Fig. (1) Evolution de la teneur en A.B.V.T.

○.... Lot témoin

●.... Lot traité à l'acide benzoïque



Corrélativement la teneur en sel augmente par rapport à celle de la matière première cuite.

Par contre la remontée de la teneur en eau la deuxième semaine ne peut s'expliquer que par une perte de constituants de la matière sèche notamment de matières azotées, ce qu'illustre le fait que la proportion de sel dans la matière sèche augmente sensiblement entre la première et la deuxième mesure.

Le pH de la saumure témoin comme de la saumure additionnée d'acide benzoïque est de 2,20. L'équilibre s'établit dès la première semaine entre la saumure et la chair de crevette. Il varie peu dans les deux lots au cours de l'entreposage, exception faite pour la mesure effectuée à 30 jours où le pH de la chair est nettement plus élevé que celui de la couverture.

#### *Acide benzoïque*

Les teneurs résiduelles dans la chair de crevette sont au niveau de la teneur limite fixée par l'arrêté du 13 septembre 1982.

#### *Azote basique volatil, Triméthylamine*

On observe une baisse spectaculaire de l'A.B.V.T. et de la T.M.A. entre la matière première et le produit fini, qui s'explique par un passage de ces composants dans la saumure.

Au cours de l'entreposage, ils évoluent très différemment dans les deux lots : alors que l'on assiste à une augmentation considérable de l'A.B.V.T. et de la T.M.A. dans le lot témoin entre le 16ème et le 23ème jour, les valeurs restent beaucoup plus stables dans le lot traité à l'acide benzoïque ; on note une légère augmentation entre le 23ème et le 30ème jour mais les concentrations restent relativement basses. La figure (1) donne une représentation graphique de l'évolution de l'A.B.V.T. dans les deux lots.

### 3.2 - Examens bactériologiques

Le tableau (2) présente l'ensemble des résultats d'analyses bactériologiques.

#### *Matière première*

L'analyse bactériologique effectuée sur la matière première congelée révèle une contamination élevée en microorganismes aérobies et surtout la présence de staphylocoques dorés, ce qui témoigne de mauvaises conditions d'hygiène lors de la préparation, vraisemblablement au niveau du décorticage.

TABLEAU (2) - RÉSULTATS DES ANALYSES BACTÉRIOLOGIQUES

	M.P.C.	C.A.C.	LOT TEMOIN				LOT TRAITE				
			T 9	T 16	T 23	T 30	T 9	T 16	T 23	T 30	T 37
Microorganismes aérobies 30 °C 10 <sup>3</sup> /g	250	6,5	2,2	30	170	2,2	1,1	80	2	1	0,5
Microorganismes aérobies 20°C 10 <sup>3</sup> /g	300	5,5	30	1,7	350	7500	20	0,2	0,2	0,1	0,05
Coliformes 30°C / g	> 1 < 10	abs	≥ 1 < 10	> 1 < 10	> 1 < 10	abs	abs	abs	abs	abs	abs
Coliformes fécaux / g	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs
Staphylococcus aureus / g	≥ 500 < 1000	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs
Anaérobies sulfito-réducteurs 46°C /g	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs
Salmonella / 25g	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs	abs

MPC = matière première congelée  
CAC = crevettes après cuisson



nombre de germes/g

Fig. (2) Evolution de la flore aérobie totale

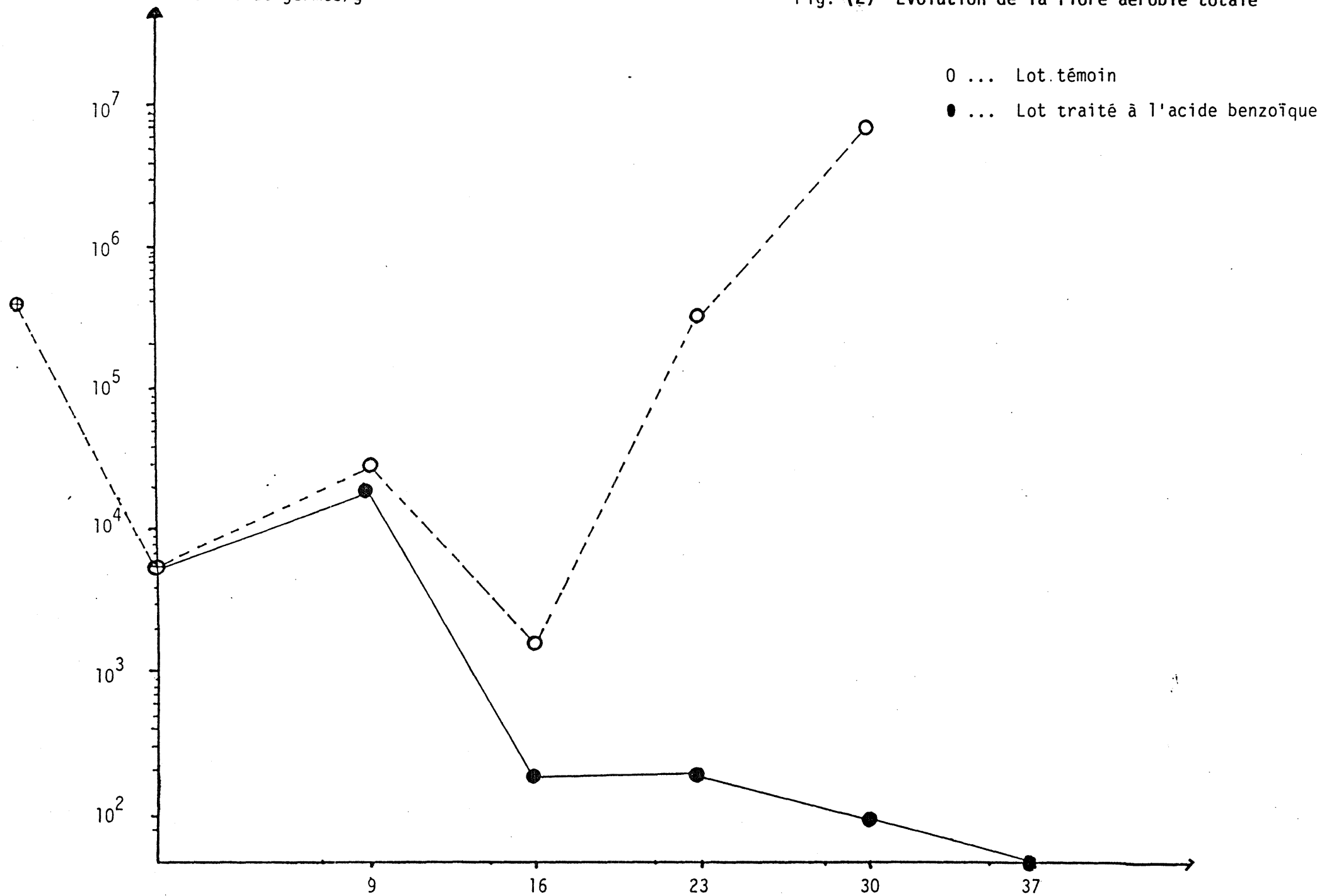


TABLEAU (3)-- RESULTATS DES EXAMENS ORGANOLEPTIQUES

JOURS	TEMOIN	LOT TRAITE
T 9	Odeur normale, saveur légèrement acide, texture normale	Odeur normale, saveur légèrement acide, texture ferme en surface
T 16	Odeur, saveur et texture sans déféctuosité	Odeur normale, saveur légèrement acide, texture ferme
T 23	Odeur et saveur légèrement altérées, texture normale	Légère odeur d'acide lactique, Saveur légèrement acide, Texture ferme
T 30	Odeur douceâtre, acide lactique, Saveur légèrement altérée, Texture sans déféctuosité	Odeur faible lactique, Saveur légèrement acide sans déféctuosité marquée, Texture un peu sèche
T 37		Odeur lactique, Saveur légèrement acidulée, Texture normale, Pas de déféctuosité notable

La cuisson fait chuter sensiblement cette contamination bactérienne et, même, élimine les staphylocoques.

On constate d'ailleurs l'absence de germes de contamination fécale et de germes pathogènes tout au long de l'entreposage.

### *Produit fini*

#### *Microorganismes aérobies à 30° C*

Dans le lot témoin, la numération des microorganismes aérobies à 30° C, après une augmentation régulière entre les mesures T 9 et T 23 tombe au 30ème jour au même niveau qu'en T 9. Dans le lot traité la contamination reste très faible durant tout l'entreposage exception faite de la mesure T 16 difficile à interpréter sinon par une hétérogénéité de la contamination de la matière première.

La figure (2) donne une représentation graphique de l'évolution des microorganismes aérobies 30° C dans les deux lots.

#### *Microorganismes aérobies 20° C*

On note dans les deux lots une augmentation de la contamination à la mesure T 9 par rapport à la matière première cuite.

Au 16ème jour la contamination a baissé dans les deux lots. Elle reste très faible et même diminue dans le lot traité jusqu'à la fin de l'essai, tandis qu'elle augmente très rapidement dans le lot témoin.

### 3.3 - Examens organoleptiques

Le tableau 3 présente l'ensemble des résultats des examens organoleptiques.

On ne note pas de différences marquées entre les deux lots jusqu'au 16ème jour.

L'altération est perceptible dans le lot témoin à partir de 23ème jour.

On n'observe pas de caractères d'altération dans le lot traité. La saveur est légèrement plus acide que dans le lot témoin et la texture légèrement plus ferme, plus croquante, notamment en surface.

#### 4 - CONCLUSIONS

Les questions posées étaient les suivantes :

- . L'addition d'acide benzoïque est-elle nécessaire pour assurer la bonne conservation des semi-conserves de crevettes décortiquées cuites en saumure ?
- . Quelle est la concentration optimale de l'acide benzoïque dans la saumure pour obtenir l'effet conservateur désiré tout en maintenant sa teneur dans la chair de crevette en deçà de la limite tolérée par la réglementation dans les crevettes de l'espèce *Crangon crangon* ?
- . Quelles sont les conséquences du traitement sur les qualités organoleptiques du produit fini ?

L'objectif fixé était de mettre en oeuvre un traitement adéquat pour atteindre une durée de conservation du produit de 5 semaines, durée couramment affichée sur les produits en provenance du Danemark.

##### \* *Nécessité de l'addition d'acide benzoïque*

La comparaison effectuée dans cette étude entre deux lots de crevettes en saumure issus du même lot de matière première, l'un additionné d'acide benzoïque l'autre sans acide benzoïque, montre que le produit non traité ne se conserve pas au-delà de 3 à 4 semaines. A 3 semaines, on note déjà une saveur légèrement altérée ; à 4 semaines la contamination en micro-organismes aérobies mésophiles est trop élevée au regard des critères microbiologiques fixés par l'arrêté du 21 décembre 1979.

Par contre cette contamination reste à un niveau très bas pendant toute la durée de l'entreposage et on ne note pas de caractères organoleptiques altérés au bout de 5 semaines dans le produit contenant de l'acide benzoïque.

De même, l'évolution de l'azote basique volatil total est nettement ralentie dans les échantillons traités à l'acide benzoïque.

On peut constater que l'addition d'acide benzoïque à la saumure permet de prolonger la durée de conservation du produit. En corollaire l'objectif de durée de conservation de cinq semaines ne peut être atteint sans l'addition d'acide benzoïque.

\* *Concentration optimale et conditions de traitement*

La concentration en acide benzoïque utilisée dans cet essai, 0,4 %, se révèle efficace pour ralentir l'altération ; néanmoins elle détermine dans le produit fini, c'est-à-dire la chair de crevette, une teneur résiduelle correspondant sensiblement à la teneur limite autorisée par l'arrêté du 13 septembre 1982 pour les crevettes *Crangon crangon*.

L'évolution fortement ralentie par rapport au témoin des indices d'altération, qu'ils soient microbiologiques, chimiques ou organoleptiques, donne à penser que l'on pourrait diminuer quelque peu la concentration en acide benzoïque de la saumure afin de limiter les risques de dépassement de la teneur résiduelle de 2 mg/kg.

Toutefois, comme pour tout produit transformé, la durée de conservation n'est pas déterminée uniquement par le seul traitement conservateur appliqué. Elle dépend aussi largement de la qualité de la matière première mise en oeuvre et de l'ensemble des opérations effectuées au cours de la fabrication.

La condition sine qua non de l'efficacité du traitement est la parfaite maîtrise de la qualité de la matière première. En particulier la contamination bactérienne doit être la plus faible possible.

Dans cet essai, la matière première crue était assez fortement contaminée, avec 300 000 microorganismes aérobies/g et la présence de Staphylococcus aureus en nombre important. La cuisson a permis d'éliminer ces germes et de réduire de 98 % la flore aérobie mésophile.

Quelle que soit la matière première utilisée, la contamination au moment de la mise en oeuvre, c'est-à-dire à l'emportage, ne devrait pas dépasser à notre sens  $10^4$  microorganismes aérobies mésophiles/g.

Bien entendu, le respect de conditions d'hygiène rigoureuses est impératif à toutes les étapes de la fabrication notamment au niveau de la décongélation et après la cuisson. Il faut éviter que les crevettes ne séjournent à des températures favorables au développement des microorganismes.

En résumé, une saumure additionnée d'acide benzoïque en proportion de 0,3 à 0,4 permet la conservation pendant cinq semaines de crevettes décortiquées cuites conditionnées dans un récipient étanche aux liquides et entreposées à une température de + 4° C, pour une matière première faiblement contaminée et travaillée dans de bonnes conditions d'hygiène.

*\* Conséquences du traitement sur les qualités organoleptiques du produit*

L'addition d'acide citrique et d'acide benzoïque n'est bien sûr pas sans conséquence sur les qualités organoleptiques du produit fini.

L'acide citrique joue le rôle d'acidifiant du milieu ; cette acidification est indispensable, l'effet bactériostatique de l'acide benzoïque ne s'exerçant qu'en milieu acide.

Il en résulte une saveur légèrement acide du produit ; on note par ailleurs une texture plus ferme, un peu croquante des crevettes.

Au dessous de pH 5, cette acidité masque la saveur de crevette et la texture devient sèche.

En conclusion, pour une matière première faiblement contaminée et travaillée dans de bonnes conditions d'hygiène, une saumure additionnée de 1 % d'acide citrique et de 0,3 à 0,4 % d'acide benzoïque permet la conservation pendant cinq semaines au moins, sans dénaturation inacceptable de la saveur et de la texture, de crevettes décortiquées cuites conditionnées dans un récipient étanche aux liquides et entreposées à une température de + 4° C.

- A N N E X E 6 -

Rapport du C.C.P.M. sur le Commerce extérieur des produits  
de la pêche en 1987 - p. 31 et 32

- LES CREVETTES.

Production nationale de 1.600 tonnes en 1986 dont 1.217T de crevettes grises et 404 T\*de Pandalus sp. Cette production ne couvre que des besoins du marché. Les besoins supplémentaires sont trouvés à l'importation sur les produits suivants :

	R A P P E L S										
	1987	1986	1985	1984	1983	1982	1981	1980	1979	1978	1977
Crevettes grises	3.500	3.800	3.300	2.800	4.600	4.400	4.100	4.000	3.000	2.600	3.100
Pandalidae	10.500	11.600	11.400	10.000	11.700	10.600	9.100	10.500	9.000	6.200	6.500
Crevettes tropic.	24.200	20.300	17.800	13.000	15.700	15.500	14.500	12.000	12.400	10.500	9.400
<u>TOTAL</u>	38.200	35.700	32.500	27.000	32.000	30.500	27.700	27.000	24.000	19.400	19.000

Ce marché d'importation en expansion très rapide se satisfait, en priorité de la crevette tropicale. Cependant, on remarquera la progression importante du marché de la crevette arctique (pandalidae) susceptible de supplanter à moyen terme le marché de la crevette grise (même gamme de prix)

Après une croissance soutenue des importations qui atteignent 32.000 tonnes en 1983, celles-ci fléchissent en 1984 où elles ne représentent plus que 27.000 tonnes et remontent en 1985 à 32.500 tonnes pour atteindre en 1986 35.700 tonnes. et 38.200 T en 1987.

Les crevettes représentent au niveau de la balance commerciale une sortie de devises de 1.167 millions de Frs en 1986, soit 13,9 % du déficit de la balance.

(Suite)

## - ANNEXE 6 -

Rapport du C.C.P.M. sur le Commerce extérieur des produits  
de la pêche en 1987 - p. 62

IMPORT - EXPORT 1987

CREVETTES

ANNEXE 32

ESPECE	PRODUIT	IMPORTATIONS				EXPORTATIONS			
		ORIGINE	POIDS (T)	VALEUR (1000 F)	PRIX (F/Kg)	DESTINATION	POIDS (T)	VALEUR (1000 F)	PRIX (F/Kg)
Crevettes grises	Fraîches ou cuites à l'eau	Pays-Bas	3.097	82.980	26,79	Espagne	14	739	53,94
		U.E.B.L.				U.E.B.L.	14	1.123	83,19
	<b>TOTAL</b>	<b>3.119</b>	<b>83.685</b>	<b>26,83</b>	<b>TOTAL</b>	<b>31</b>	<b>2.079</b>	<b>67,28</b>	
Cranqoh sp.	Autres	Pays-Bas	17	258	15,09	Espagne	129	6.427	49,78
		Royaume-Uni	6	279	44,29	<b>TOTAL</b>	<b>154</b>	<b>7.911</b>	<b>51,37</b>
	<b>TOTAL</b>	<b>28</b>	<b>848</b>	<b>30,07</b>					
Crevettes Pandallidae	Cuites & décortiqu.	Danemark	240	19.152	79,77	Espagne	1	42	30,00
		U.E.B.L.	22	1.697	76,79	U.E.B.L.	1	70	63,64
	<b>TOTAL</b>	<b>340</b>	<b>24.870</b>	<b>73,17</b>	<b>TOTAL</b>	<b>4</b>	<b>174</b>	<b>40,47</b>	
Bouquets	Frais ou congelés	Groenland	5.069	125.202	24,70	Danemark	157	3.576	22,75
		Iles Féroë	2.277	52.912	23,24	Italie	94	4.227	45,21
	<b>TOTAL</b>	<b>10.448</b>	<b>263.274</b>	<b>25,20</b>	<b>TOTAL</b>	<b>447</b>	<b>19.636</b>	<b>43,97</b>	
Autres	Cuits et décortiqués	Danemark	2.188	59.679	27,28	Espagne	70	3.599	51,71
		Canada	446	11.431	25,61	R.F.A.	58	5.438	93,76
	<b>TOTAL</b>	<b>80</b>	<b>4.065</b>	<b>51,07</b>	<b>TOTAL</b>	<b>30</b>	<b>2.849</b>	<b>93,72</b>	
Autres	Autres	Irlande	42	1.959	46,64	Espagne	26	2.531	95,87
		Gambie	10	636	61,15				
	<b>TOTAL</b>	<b>80</b>	<b>4.065</b>	<b>51,07</b>	<b>TOTAL</b>	<b>30</b>	<b>2.849</b>	<b>93,72</b>	
Autres	Cuits et décortiqués	Inde	9	262	30,82				
		Chine	7	401	55,69				
	<b>TOTAL</b>	<b>6.293</b>	<b>235.559</b>	<b>37,43</b>	<b>TOTAL</b>	<b>728</b>	<b>36.102</b>	<b>49,82</b>	
Autres	Autres	Thaïlande	1.849	41.847	22,63	R.F.A.	252	12.409	49,28
		Inde	1.525	48.875	32,05	Italie	252	10.567	41,93
	<b>TOTAL</b>	<b>6.293</b>	<b>235.559</b>	<b>37,43</b>	<b>TOTAL</b>	<b>728</b>	<b>36.102</b>	<b>49,82</b>	
Autres	Autres	Royaume-Uni	953	30.320	31,83	U.E.B.L.	58	2.444	42,43
		Danemark	355	26.320	74,14	Pays-Bas	45	2.170	48,65
	<b>TOTAL</b>	<b>6.293</b>	<b>235.559</b>	<b>37,43</b>	<b>TOTAL</b>	<b>728</b>	<b>36.102</b>	<b>49,82</b>	
Autres	Autres	Islande	129	21.234	66,69	Espagne	1.010	40.200	40,10
		Sénégal	4.974	201.340	52,34	Royaume-Uni	867	77.031	88,86
	<b>TOTAL</b>	<b>6.293</b>	<b>235.559</b>	<b>37,43</b>	<b>TOTAL</b>	<b>728</b>	<b>36.102</b>	<b>49,82</b>	
Autres	Autres	Gabon	1.847	112.481	60,89	Japon	744	37.705	50,69
		Madagascar	1.264	78.874	62,41				
	<b>TOTAL</b>	<b>6.293</b>	<b>235.559</b>	<b>37,43</b>	<b>TOTAL</b>	<b>728</b>	<b>36.102</b>	<b>49,82</b>	
Autres	Autres	Inde	1.209	34.351	28,41	Italie	598	40.254	67,30
		Thaïlande	1.041	44.374	42,63	R.F.A.	413	26.055	63,12
	<b>TOTAL</b>	<b>6.293</b>	<b>235.559</b>	<b>37,43</b>	<b>TOTAL</b>	<b>728</b>	<b>36.102</b>	<b>49,82</b>	
Autres	Autres	Sierra Leone	854	46.343	54,30	Portugal	377	18.557	49,18
		Guyane	813	50.555	62,28	Suisse	359	26.288	73,42
	<b>TOTAL</b>	<b>6.293</b>	<b>235.559</b>	<b>37,43</b>	<b>TOTAL</b>	<b>728</b>	<b>36.102</b>	<b>49,82</b>	
Total tous produits			<b>28.183</b>	<b>1.549.562</b>	<b>40,58</b>		<b>6.391</b>	<b>182.703</b>	<b>59,88</b>
						Balance	<b>-31.792</b>	<b>-166.859</b>	



SERVICE TECHNIQUE CSRU

IDENTIFICATION ET DOSAGE DE L'ACIDE SORBIQUE  
ET DE L'ACIDE BENZOÏQUE DANS LES PRODUITS MARINS

1 - OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

L'acide sorbique (E 200) et l'acide benzoïque (E 210) ou leurs sels, sont des additifs antiseptiques dont l'utilisation comme agents conservateurs dans certaines semi-conserves de produits marins est autorisée jusqu'à des concentrations résiduelles limites bien définies.

La technique décrite ci-après permet de faire l'identification et le dosage de ces produits par une méthode simple, rapide et fiable.

2 - REFERENCE

Annales de Falsification et d'Expertise Chimique.- Septembre 1985 - 78, n° 840 p. 321-328.

3 - PRINCIPE

L'acide sorbique et l'acide benzoïque sont extraits par l'isooctane en milieu acide (acide phosphorique) soit directement dans le cas des produits liquides, soit après mise en solution aqueuse dans le cas des échantillons solides.

La mesure de l'absorbance est effectuée à la longueur d'onde du maximum d'absorption déterminé après établissement du spectre entre 220 nm et 400 nm. La quantification est réalisée à partir d'une courbe étalon de sorbate de potassium ou de benzoate de sodium selon le cas.

#### 4 - APPAREILLAGE

- Verrerie courante de laboratoire notamment : tubes cylindriques de 50 ml à bouchons à vis avec joint téflon
- Agitateur pour tubes type Vortex
- Spectrophotomètre permettant des mesures en U.V.
- Cuves de spectrophotomètre en quartz de 10 mm de trajet optique
- Pipette automatique de 250  $\mu$  à volume variable
- Bain marie réglé à 60° C.

#### 5 - REACTIFS

- isooctane (triméthyl - 2,2,4 pentane) pur pour spectrophométrie U.V.
- Acide orthophosphorique (85 % d = 1,70)
- Sorbate de potassium
- Benzoate de sodium.

#### 6 - MODE OPERATOIRE

##### 6.1 - Préparation de l'échantillon

Les échantillons sont homogénéisés, par agitation manuelle pour les échantillons liquides et par broyage pour les échantillons solides.

##### 6.1.1 - *Cas des échantillons liquides*

L'extraction est réalisée directement sur la solution.

##### 6.1.2 - *Cas des échantillons solides : mise en solution aqueuse*

Introduire une prise d'essai exactement pesée d'environ 15 g dans une fiole jaugée de 200 ml (soit E cette masse) ; ajouter 150 ml d'eau distillée amenée à une température de 60° C ; laisser macérer au bain marie pendant deux heures en agitant de temps en temps.

Refroidir et ajuster au trait de jauge. Mélanger. Filtrer sur filtre plissé.

## 6.2 - Identification du conservateur présent par réalisation du spectre

Conduire l'extraction comme il est dit au paragraphe "Dosage" et réaliser un spectre de la phase organique contre de l'isooctane pur entre 200 nm et 350 nm.

Comparer les caractéristiques de celui-ci à celles du spectre obtenu à partir d'une solution aqueuse pure de sorbate de potassium ou de benzoate de sodium traitée dans les mêmes conditions.

## 6.3 - Dosage

### 6.3.1 - *Préparation des solutions étalons nécessaires à l'établissement de la courbe d'étalonnage*

- Acide sorbique :

Préparer une solution mère en dissolvant 134 mg exactement pesés de sorbate de potassium dans 100 ml d'eau distillée. Introduire 2 ml, 4 ml, 6 ml, 8 ml, 10 ml de cette solution mère dans cinq fioles jaugées de 100 ml et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Les concentrations respectives en acide sorbique des solutions ainsi obtenues sont de : 20, 40, 60, 80, 100 mg/l.

- Acide benzoïque :

Préparer une solution mère en dissolvant 295,1 mg de benzoate de sodium exactement pesés dans 100 ml d'eau distillée. Introduire 2 ml, 4 ml, 6 ml, 8 ml, 10 ml, de cette solution dans cinq fioles jaugées de 100 ml et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Les concentrations respectives en acide benzoïque des solutions ainsi obtenues sont de 50, 100, 150, 200, 250 mg/l.

### 6.3.2 - *Distribuer les réactifs (ml) selon le tableau suivant :*

	Blanc Réactif	Etalons	X
* Eau	0,25	-	-
* Solutions de sorbate de potassium ou de benzoate de sodium	-	0,25	-
* Filtrat (produits solides ou produits liquides)	-	-	0,25
* Acide orthophosphorique	0,1	0,1	0,1
* isooctane	10	10	10

Agitation énergique pendant deux minutes - repos cinq minutes

Lire au maxima d'absorption déterminés lors de la réalisation des spectres contre de l'isooctane pur.

Effectuer au moins deux déterminations sur le même échantillon préparé.

## 7 - EXPRESSION DES RESULTATS

### 7.1 - Détection de l'acide sorbique et de l'acide benzoïque seuls ou en mélange

Paramètres caractéristiques des spectres :

- Acide sorbique : max = 254 - 255 nm
- Acide benzoïque : max = 228 - 229 nm  
épaulement à 236 nm  
2 pics secondaires à 280 et 274 nm
- Acide sorbique : suppression des 2 pics secondaires à 280 et 274 nm  
+ conservation du pic à 254 nm
- Acide benzoïque : pics ou épaulement à 236 nm et à 229-230 nm selon les proportions respectives des deux composés.

### 7.2 - Calculs

- Produits liquides : lire directement sur la droite d'étalonnage la concentration en mg/l d'acide sorbique ou d'acide benzoïque.
- Produits solides : lire sur la droite d'étalonnage la concentration en mg/l du filtrat (x).

La concentration en acide sorbique ou acide benzoïque exprimée en mg/kg du produit étudié s'écrit :

$$\frac{x \times 200 \times 1.000}{1.000 \times E} = \frac{x \times 200}{E}$$

E = Masse en grammes de la prise d'essai.

Prendre comme résultat la moyenne arithmétique des deux déterminations si les conditions de répétabilité sont remplies.

### 7.3 - Répétabilité

La différence entre les résultats de deux déterminations, effectuées simultanément ou rapidement l'une après l'autre par le même analyste, ne doit pas être supérieure à 20 mg/kg sachant que la dose maximale autorisée est de 1.000 mg/kg pour le caviar et les succédanés de caviar (circulaires des 12 Mars 1957 et 11 Mars 1963) et de 2.000 mg/kg de chair cuite pour les crevettes grises cuites.

### 7.4 - Seuil de détection

La limite de détection de l'acide sorbique est de 1,5 mg/l et celle de l'acide benzoïque de 20 mg/l. Ceci conduit donc à dire que la méthode d'extraction à l'isooctane permet de détecter une quantité d'acide sorbique de 20 mg/kg et une quantité d'acide benzoïque de 266 mg/kg dans le cas d'une prise d'essai de 15 g.

N.B. :

NUMEROTATION  
DE LA CEE

DENOMINATION

E 200	Acide sorbique
E 201	Sorbate de sodium
E 202	Sorbate de potassium
E 203	Sorbate de calcium
E 210	Acide benzoïque
E 211	Benzoate de sodium
E 212	Benzoate de potassium
E 213	Benzoate de calcium