

INSTITUT SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE

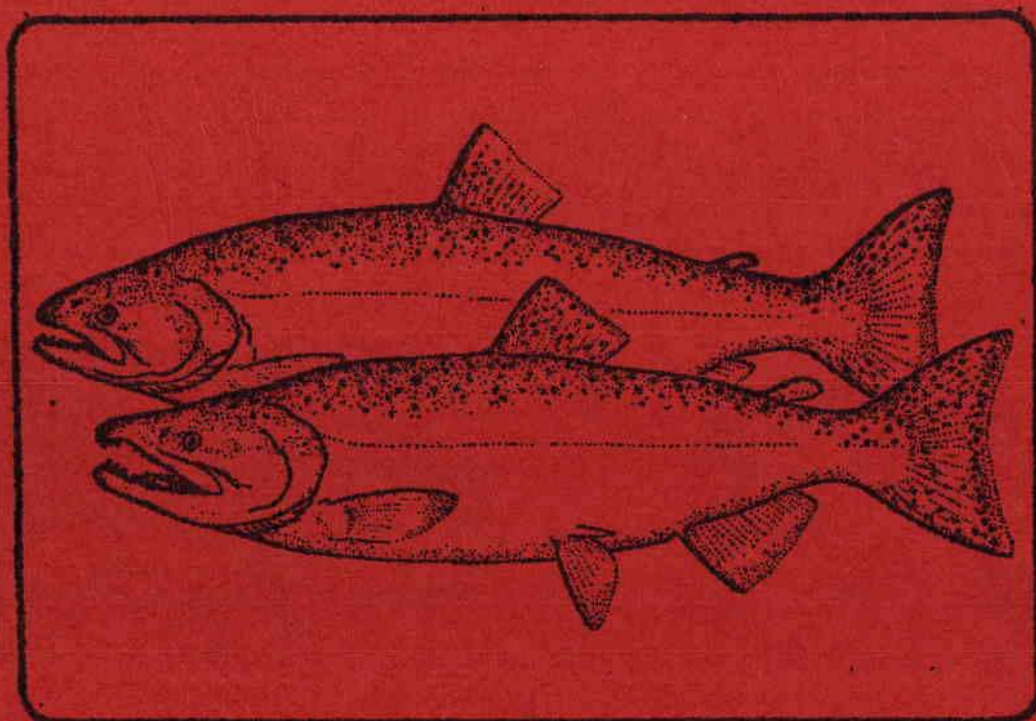
DES PECHES MARITIMES



TECHNOLOGIE DU FUMAGE.

APPLICATION AU SAUMON

JP. NICOLLE



Institut scientifique et technique
des Pêches maritimes

rue de l'Île d'Yeu
BP 1049

44037 NANTES Cedex.

----- TECHNOLOGIE DU FUMAGE -----

- APPLICATION AU SAUMON -

-:-

par JP. NICOLLE

PLAN

Méthodologie du fumage.

I. Fumage à chaud.

- La fumée
- Les différentes modalités du fumage.
 - Matériel
 - Rôle de la température
 - Densité de fumée
 - Durée de fumage
 - Influence de l'humidité.
- Autres techniques de fumage.
 - Procédé électrostatique
 - Fumage par fumersion.

II. Fumage à froid.

- Matière première
- Décongélation
- Parage
- Salage
- Baudruchage
- Séchage
- Fumage
- Parage
- Tranchage
- Reconstitution
- Conditionnement
- Etiquetage, pesage, stockage
- Observations diverses.

Rôle du sel nitrité pour la conservation
du saumon fumé.

I. Fumage à chaud.

Les produits fumés connaissent en France un regain d'intérêt depuis une quinzaine d'années. Le fumage est une technique appliquée traditionnellement depuis les temps les plus reculés pour conserver le poisson. Primitivement empiriques, les méthodes transmises de générations en générations sont en voie de devenir beaucoup plus contrôlables et surtout reproductibles.

Il nous est apparu souhaitable de rationaliser la pratique du fumage de façon à obtenir en quantité industrielle un produit identique à lui-même au cours du temps, qui ait des qualités adaptées au goût du consommateur.

Nous avons donc entrepris une étude systématique des conditions de fumage, puis nous avons appliqué les résultats au saumon, produit qui connaît un grand succès sur le marché français.

Principes du fumage et de ses diverses modalités.

Il existe plusieurs manières de fumer le poisson, dont deux principales, le fumage à chaud et le fumage à froid.

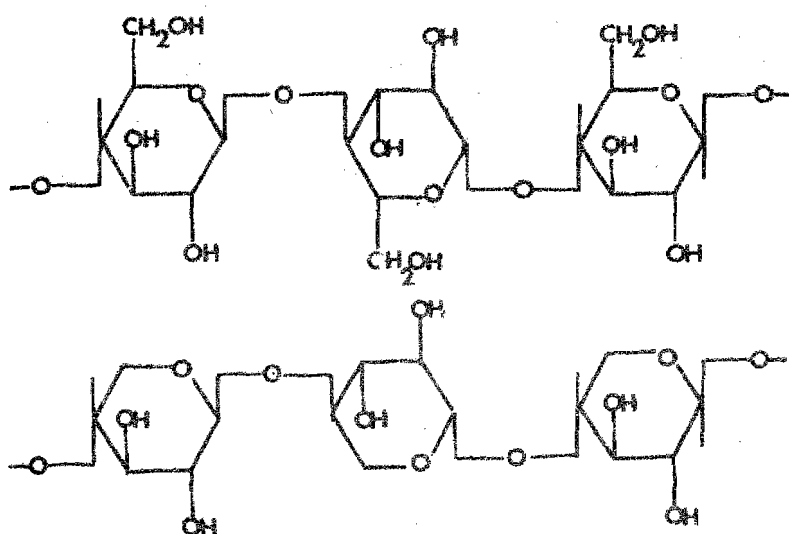
On désigne par fumage à chaud la technique dans laquelle la température des fumées venant au contact de la denrée est supérieure à 60°C, et par fumage à froid celle pour laquelle cette même température demeure inférieure à 30°C.

Quelle que soit la méthode employée, la couleur, l'odeur et la saveur des produits fumés varient selon la nature du bois utilisé. On admet en général que seule une fumée provenant de la combustion d'un bois dur donne un produit fumé de bonne qualité. Toutefois dans

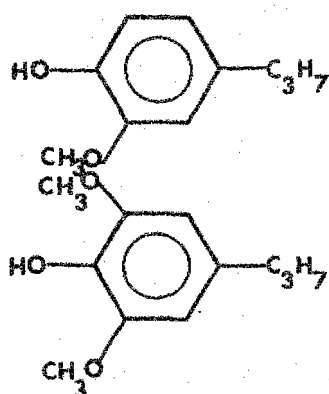
certaines pays tels que l'URSS, le Canada, l'Ecosse, l'Allemagne, des copeaux de bois tendre ou même de la tourbe et parfois des feuilles sont utilisées avec succès.

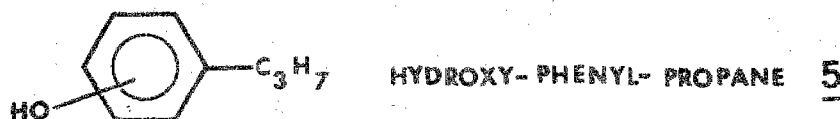
La fumée.

La fumée de bois contient une quantité importante de composés provenant de la pyrogénéation incomplète à des températures variables des polyoses et de la lignine qui constituent le bois. Les polyoses sont représentés essentiellement par la cellulose et l'hémicellulose 2 qui forment la "chair" de l'arbre.



Les structures de la lignine qui représente 1/3 de la matière solide du bois ne sont pas encore complètement élucidées, mais on s'accorde généralement pour considérer qu'elle est formée de deux édifications principales : un guaiacyl propane 3 et un syringyl propane 4. Une troisième édification, un hydroxy-phényl propane 5 a été reconnu dans les lignines des parties vertes.





Les états d'oxydation des chaînes latérales du propane et les liaisons intermoléculaires restent en partie à établir.

La combustion du bois telle qu'elle se fait dans les fumoirs est une pyrogénéation en vase clos, c'est à dire en atmosphère réductrice.

L'action combinée de la combustion et de la distillation donne un mélange complexe de vapeur d'eau, de composés aliphatiques et aromatiques ainsi que de dioxyde et de monoxyde de carbone. Les concentrations relatives en monoxyde (CO) et dioxyde (CO₂) de carbone dans la fumée dépendent des conditions de pyrogénéation :

- une bonne aération du foyer conduit à une combustion complète avec formation de CO₂ et de CO et à une densité de fumée faible :

- une combustion avec peu d'air conduit à la formation de composés intermédiaires dont le degré d'oxydation est moindre.

La production de fumée est alors importante. Les constituants de la fumée et leurs quantités relatives varient énormément selon les conditions de la combustion, qui engendrent des réactions différentes entre les constituants intermédiaires.^Y

Parmi les composés aliphatiques et aromatiques on a reconnu différents hydrocarbures, des aldéhydes, des acides, des alcools. Les phénols, qui représentent la partie dominante des composés aromatiques sont réputés venir de la lignine. Etant donné leur importance, il est commode d'utiliser les phénols qui peuvent être simples ou polycycliques selon la température de combustion, comme mesure de l'intensité du fumage. En plus des fractions acides, phénoliques, carbonyles et alcooliques responsables de l'arôme de la fumée a été décelée dans la fumée une série d'hydrocarbures polycycliques comprenant jusqu'à 200 composés différents. Parmi ceux-ci le 3 - 4 Benzopyrène est connu pour ses propriétés cancérigènes. Des expériences récentes (16) montrent que le fumage à chaud

du poisson entraîne une contamination en 3 - 4 Benzopyrène qui est 8 à 9 fois plus élevée que celle du fumage à froid. Par ailleurs la contamination propre au poisson est 5 fois plus élevée que celle des produits de la viande. Ceci serait dû au fait que la surface fumée par unité de masse qui est généralement plus grande dans le poisson que dans les viandes; de plus la durée et surtout la température de fumage sont différentes de celles appliquées dans l'industrie de la viande.

Quel que soit le bois utilisé, il faut veiller à ce que le foyer de combustion soit bien aéré de façon à obtenir une fumée claire. TILGNER(36,37) en opérant sur neuf espèces de bois différents dans des conditions identiques montre que si le bois est trop humide, la fumée produite renferme trop d'acides et devient impropre au fumage : la proportion d'eau dans les copeaux doit être comprise entre 16,8 et 20 %. Il ressort que les teneurs en acides carboxyliques, en aldéhydes, en cétones, en alcools et en phénols sont dues à des fluctuations dans le mode d'obtention de la fumée ainsi qu'à des variations dans l'apport des copeaux plus qu'à la diversité des essences. Le choix des industriels français du fumage s'est porté sur du chêne ou du hêtre.

La fumée de bois est un aérosol constitué de deux phases distinctes :

- une phase liquide dispersée contenant les gouttelettes de goudron ;
- une phase gazeuse dispersante formée par la vapeur.

Les constituants se répartissent entre les deux phases en fonction de leur point d'ébullition et de leur solubilité, suivant la loi de NERNST. Pour une température donnée, l'équilibre est atteint soit par dilution de la fumée dans l'air, soit par exclusion de certains composants de la fumée de la phase vapeur. Lors d'une élévation de température, la phase liquide libère au profit de la phase vapeur, ses composants les plus volatils et joue par conséquent le rôle de réservoir de produits empyreumatiques.

Le système de répartition entre les phases liquides et gazeuses peut être expliqué de la façon suivante. Quand le bois brûle, le nombre des produits de dégradation formés est considérable. A température élevée la quasi totalité des constituants est à l'état gazeux. Si la fumée est refroidie par mélange avec l'air, les produits les moins volatils se

condensent et forment une phase liquide dans laquelle se dissolvent les produits les plus volatils.

Les substances chimiques qui s'évaporent le plus facilement et qui sont absorbées par le poisson pendant le fumage se trouvent principalement dans les vapeurs. Elles suffisent à assurer le fumage (10).

Dans un tel système gaz-liquide, la surface de contact de la phase de dispersion étant infiniment grande par rapport à son volume, il est permis de penser que l'équilibre est obtenu instantanément.

Cet équilibre varie en fonction de divers paramètres qui interviennent différemment selon la méthode de fumage. Nous allons examiner leur influence ci-après.

Les différentes modalités de fumage.

Matériel.

Tous nos essais ont été faits dans un fumoir de marque CMC DUFOUR analogue au matériel employé en charcuterie, alimenté par un générateur de fumée utilisant de la sciure de hêtre. (Sch. 1 p. 6).

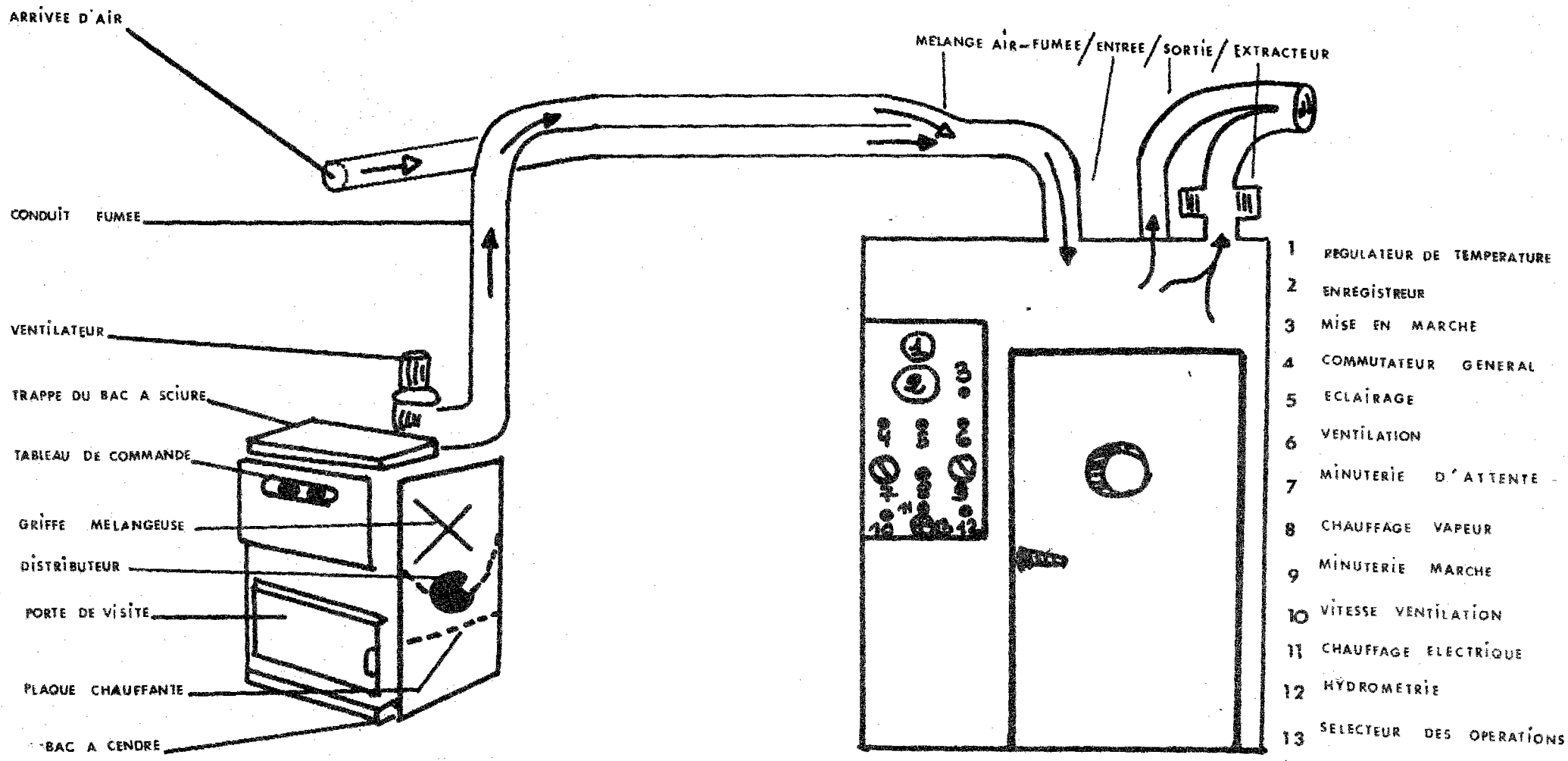
Générateur de fumée.

La sciure, stockée dans un bac muni d'une griffe mélangeuse, est distribuée sur une plaque chauffante au moyen d'un distributeur. La fréquence de distribution qui varie suivant les besoins est programmée à volonté. La conduite de la combustion se fait en deux temps : dans un premier temps le générateur est mis en chauffage continu (position "allumage préalable"). A cette période, de durée variable suivant les besoins, succède un chauffage réglé (position "chauffage intermittent"). La température du foyer ne doit pas dépasser 400°C, température à laquelle apparaissent des langues de feu. Au-delà de grandes quantités de CO₂ se dégagent, à la place des vésicules de fumée attendues.

Cellule de fumage.

La fumée produite dans le générateur est dirigée vers la cellule de fumage par un conduit de tôle (\varnothing : 167 mm) sur lequel est ménagé un registre qui permet l'introduction d'air. Les clapets d'arrivée d'air frais et de fumée sont commandés par verrins pneumatiques (air comprimé à 4 kg de pression), les clapets d'évacuation sont commandés manuellement. L'une des évacuations est à tirage naturel, l'autre à tirage forcé (13 m/s pour 1 500 tours/mn et 26 m/s pour 3 000 tours/mn).

L'hygrométrie de l'enceinte est régulée par pulvérisation d'eau



GENERATEUR DE FUMÉE

CELLULE DE FUMAGE

SCHEMA 1 -

par l'intermédiaire d'une buse, type atomiseur, placée sur la paroi latérale à la sortie de la gaine de ventilation. L'humidité est répartie à peu près également dans la cellule par la circulation d'air.

Poisson utilisé.

La matière première a été presque toujours du lieu noir (Pollachius virens L.) de première qualité. Livré congelé au laboratoire il a été décongelé à l'air à une température de +5°C dans les heures précédant les essais. Le lieu noir décongelé est paré, salé en saumure saturée pendant 15 minutes, rincé superficiellement puis égoutté pendant 15 minutes.

Fumage à chaud.

Dans tous les essais nous avons calculé le rendement de chacune des phases de la préparation, salage, séchage, fumage. Nous avons déterminé la teneur en phénols totaux et entraînables à la vapeur d'eau car ce sont des constituants caractéristiques de la fumée et faciles à doser.

La technique de dosage consiste à doser par colorimétrie du produit qu'ils forment avec la 4-amino-antipyrine en milieu alcalin.

Nous avons tenté de distinguer les phénols entrant dans la composition des fumées car les plus lourds sont réputés cancérogènes. Il importe donc d'utiliser des techniques produisant une fumée dont les phénols lourds soient peu abondants.

Pour tenter de distinguer les phénols entrant dans la composition des fumées, nous avons employé la technique de la chromatographie sur couche mince. Les plaques utilisées sont du type Merck Gel de Silice PF 254. Les éluants varieront en fonction de migrations recherchées et des temps d'élution (*), la révélation se fait grâce à l'acide sulfanilique diazoté, réactif de PAULI utilisé pour l'identification des phénols et des amines d'accouplement (cf. annexe 1).

(*) exemples déluants.

- Benzène-dioxane-acide acétique (90 - 25 - 4) (24)
- Chloroforme-acétate d'éthyle-acide formique (5 - 4 - 1) (35)
- Acétate d'éthyle-méthanol-eau (100 - 16,5 - 13,5)
- n.heptane - acide acétique (A00 - 20) (1)
- Chloroforme - acide acétique - eau (8 - 2 - 1)
- Méthanol - acétone - eau (3 - 1 - 1/6 - 1 - 1) (15).

./.

Nous avons effectué des essais de fumage à 75°C, 95°C, 115°C tantôt à température uniforme, tantôt en associant une phase à 75°C à d'autres phases. Les essais visaient à connaître l'influence de la température de fumage, du temps de fumage, du degré d'humidité dans le fumage à chaud.

Rôle de la température. Tableau I p. 8.

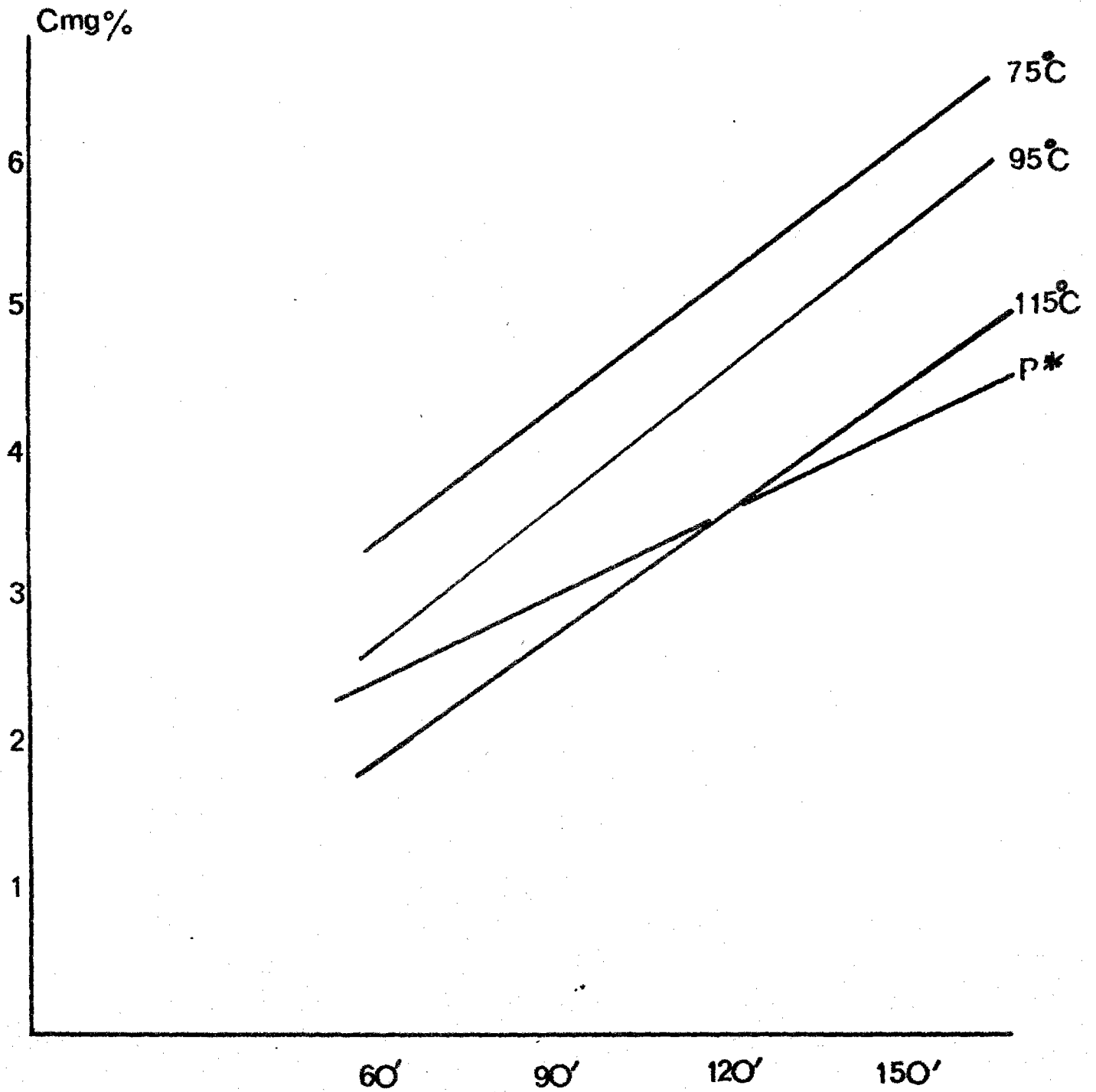
A température donnée, la teneur en phénols totaux aussi bien qu'en phénols entraînaibles à la vapeur d'eau est proportionnelle au temps de fumage dans l'intervalle de temps étudié (fig. 1 - 2 p. 9 & 10). Pour obtenir l'évaporation superficielle souhaitée, la température de 75°C paraît optimale.

Pour une durée de fumage donnée, la quantité de phénols fixée par une surface déterminée diminue quand la température augmente (fig. 3 et 4 p. 11 & 12). En effet l'élévation de la température augmente la tension de vapeur d'eau donc la déshydratation de la surface du poisson, et par là réduit la capacité d'absorption des constituants solubles dans l'eau que sont les phénols légers.

Ces résultats concordent avec ceux de FOSTER (9) qui font apparaître que la quantité de phénols absorbée par la phase vapeur est affectée par une augmentation de la température, entre 30°C et 80°C

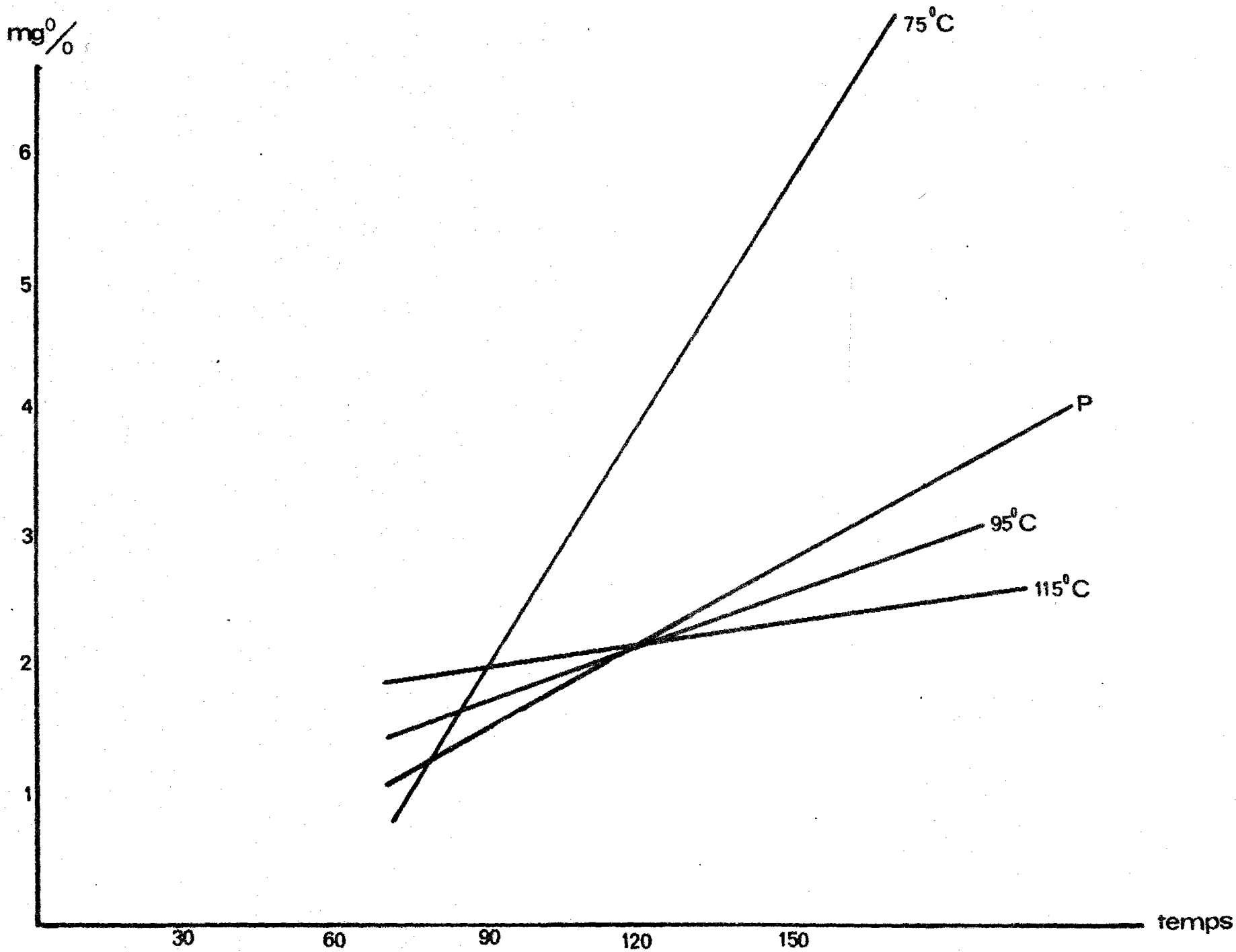
	T = 75°C 1 h 30	T = 75°C 2 h	T = 75°C 2 h 30	T = 95°C 1 h 30	T = 95°C 2 h	T = 95°C 2 h 30	T = 115°C 1 h 30	T = 115°C 2 h	T = 115°C 2 h 30	T = 75°C 1 h 30 +T = 95°C 30 mn	T = 75°C 1 h 30 +T = 95°C 30 mn	T = 75°C 1 h 30 +T = 95°C 30 mn
Poids Poisson cru	410 g	570 g	570 g	295 g	760 g	725 g	540 g	480 g	720 g	450 g	640 g	660 g
Poids Poisson fumé	340 g	490 g	420 g	230 g	605 g	530 g	360 g	340 g	490 g	360 g	480 g	470 g
Perte en eau en %	17	21	26,3	22	19,6	26,9	28	29	29,5	20	25	28
Phénols totaux: mg / 100 g	4,38	5,05	6,21	3,65	4,37	5,67	2,77	4,42	4,35	3,03	3,65	4,19
Phénols entraînables H ₂ O	2,09	3,88	5,94	1,73	2,30	2,46	1,72	2,06	2,11	1,36	1,09	2,59

Tableau I. - Influence de la température et du temps de fumage en fumage à chaud sur la perte en poids et sur le dépôt des phénols.



$$P^* = 75^\circ\text{C}(90') + 95^\circ\text{C}(30') + 115^\circ\text{C}(30')$$

Fig. 1.- Concentration en phénols totaux pour des températures de fumage différentes.



FIGURE_2. CONCENTRATION EN PHÉNOLS ENTRAÎNABLES A LA VAPEUR DEAU POUR DES TEMPERATURES DE FUMAGE DIFFERENTES

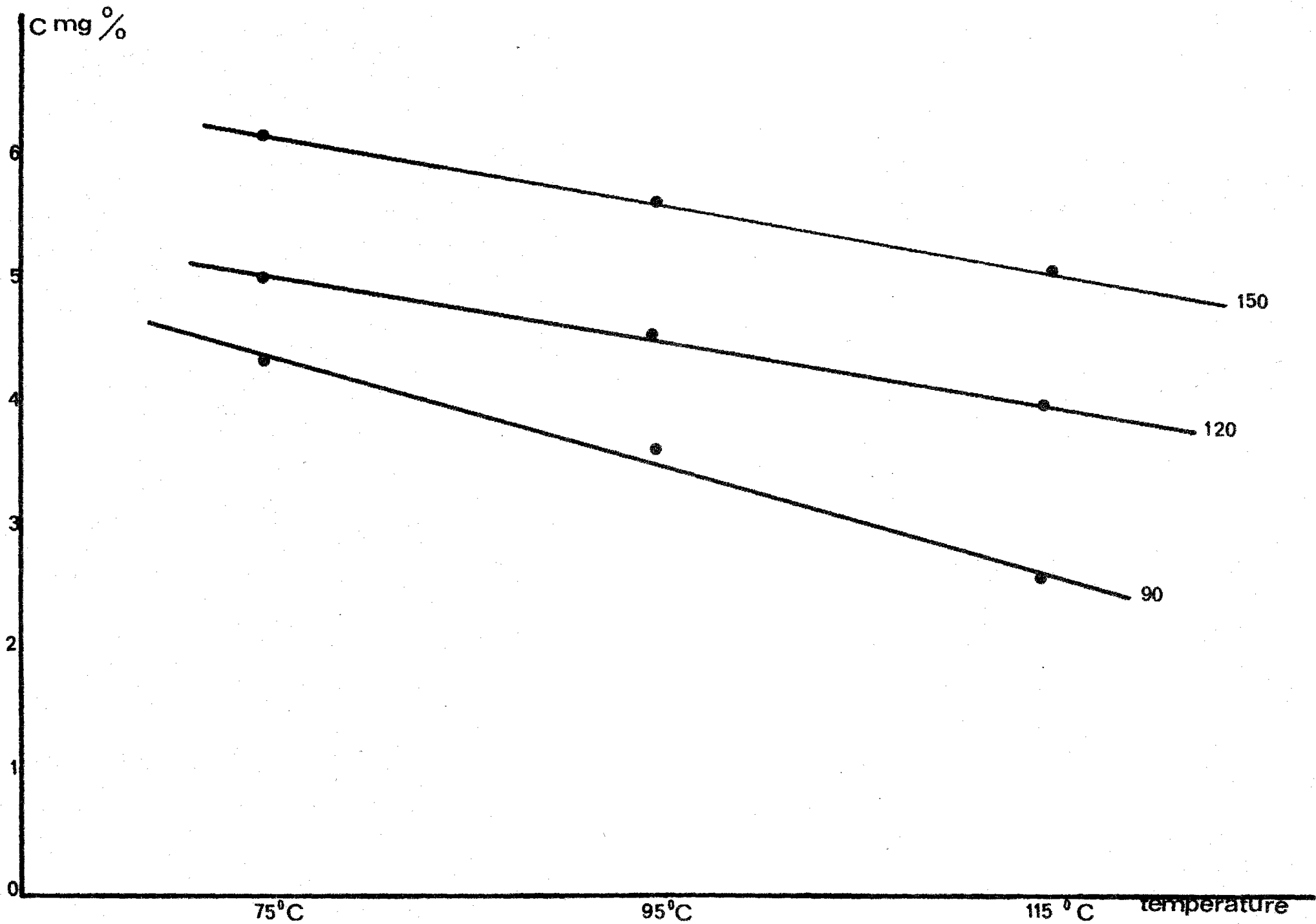


FIGURE 3 CONCENTRATION EN PHENOLS TOTAUX POUR DES TEMPERATURES DE FUMAGE VARIABLES A DES TEMPS DETERMINES

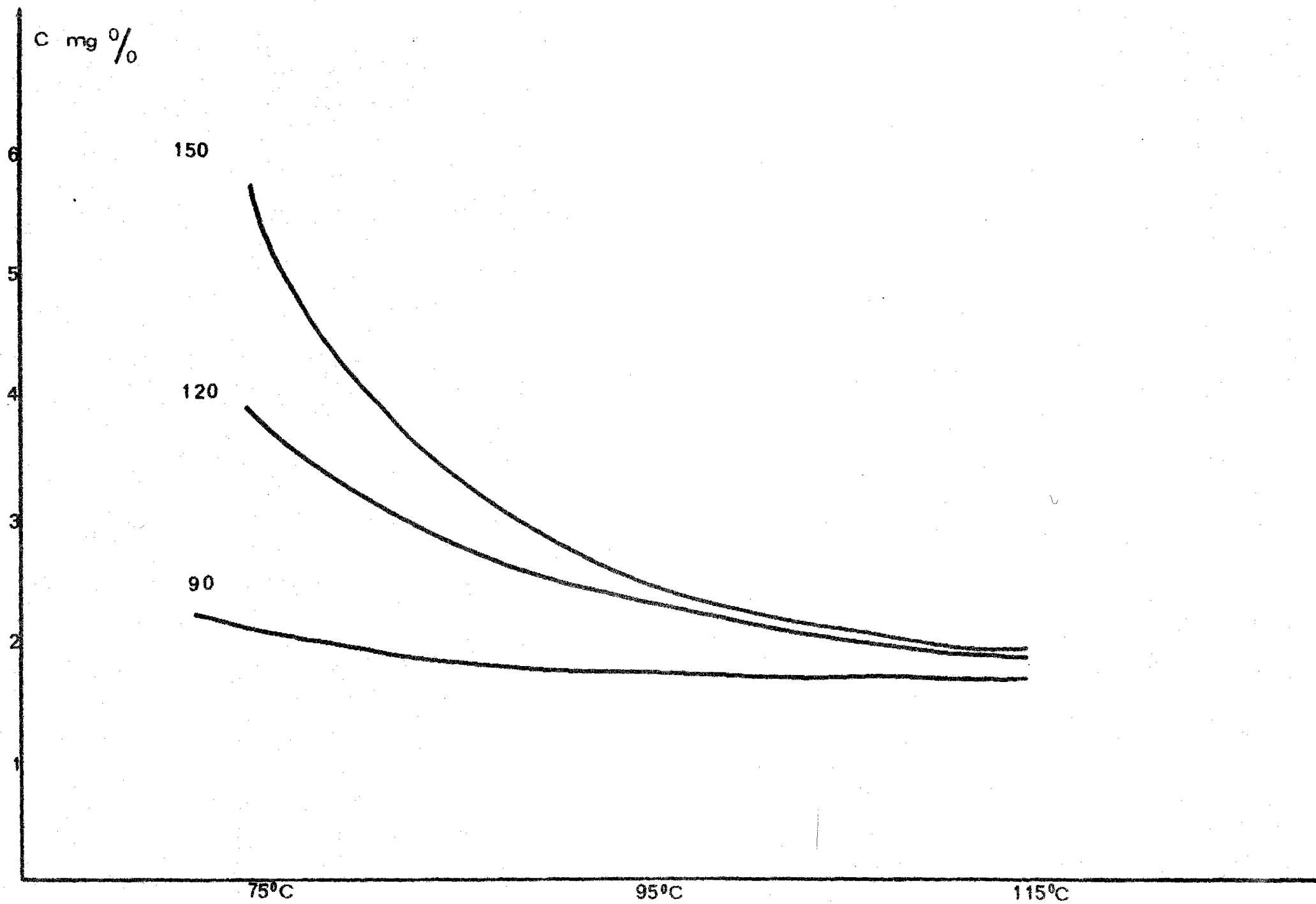
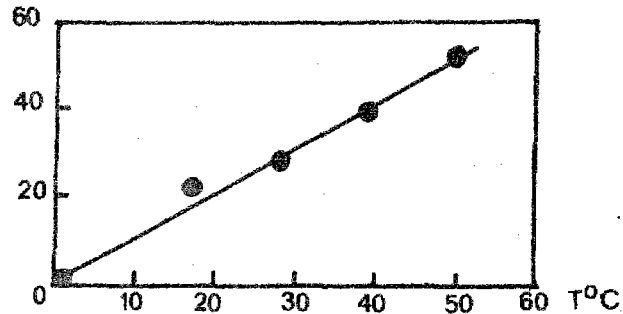


FIGURE 4. CONCENTRATION EN PHENOLS ENTRAINABLES POUR DES TEMPERATURES DE FUMAGE VARIABLES A DES TEMPS DETERMINES

Par contre une élévation de température influe de façon notable sur la masse totale de constituants présents dans la phase particulaire.

Pourcentage de disparition quantitative des phénols de la phase particulaire

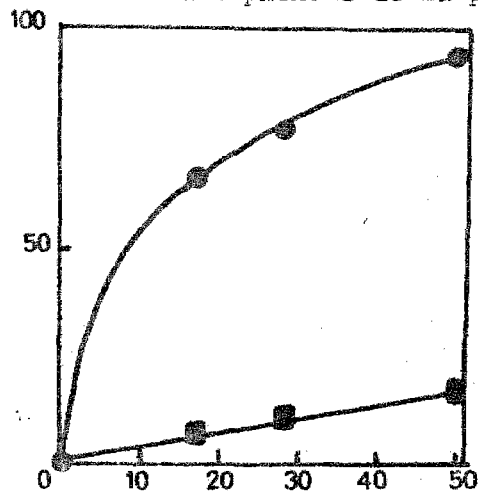


(● Cf Fig. 5.)

Fig. 6.- Influence de la température de la fumée sur la concentration de la phase particulaire (FOSTER).

Ces résultats concordent avec ceux de FOSTER, ce qui montre que les phénols passent de la phase particulaire à la phase vapeur quand la température s'élève.

Pourcentage de la disparition qualitative des phénols de la phase particulaire.



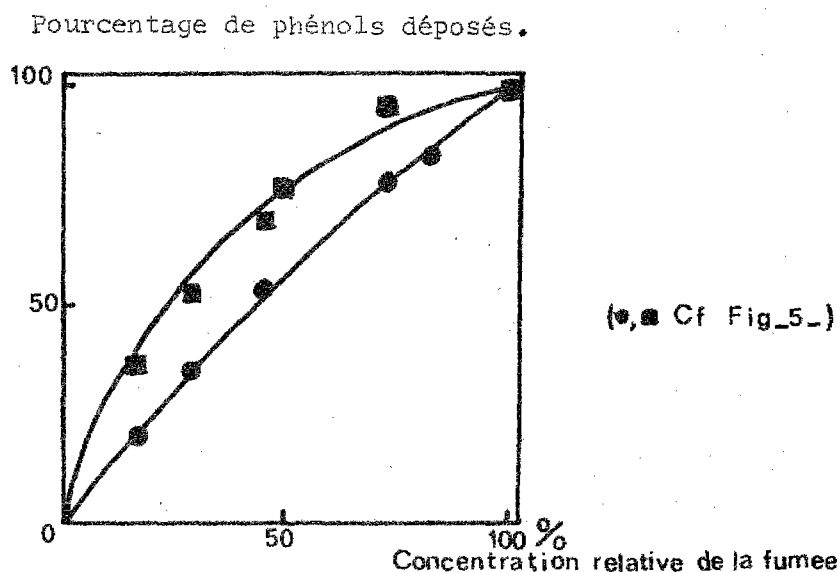
(●, ● Cf Fig. 5.)

Fig. 7.- Influence de la température de la fumée sur la disparition des phénols de la phase particulaire.

Densité de la fumée.

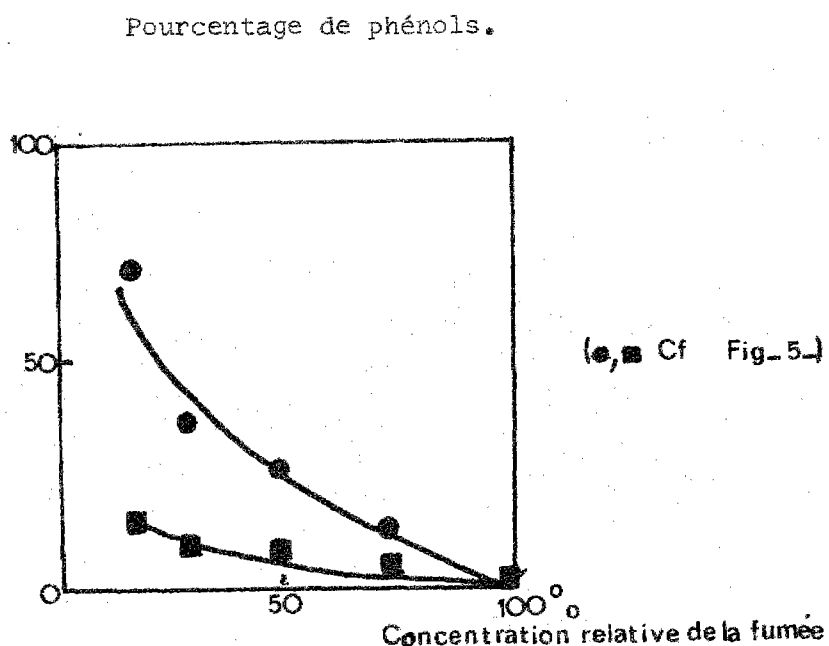
Après avoir mis en évidence le rôle primordial de la phase gazeuse, dans le fumage à chaud, FOSTER et ses collaborateurs ont analysé l'effet d'une diminution du débit de la fumée sur la concentration qualitative et quantitative des constituants de la fumée.

La figure 8 représente la relation existante entre la dilution de la fumée et la quantité de phénols absorbés par une surface d'eau placée dans le fumoir.



Fig_8_ Influence de la densité de la fumée sur le dépôt des phénols en milieu aqueux (FOSTER)

Enfin la concentration des différents phénols de la phase particulaire varie en fonction de la densité de la phase particulaire.

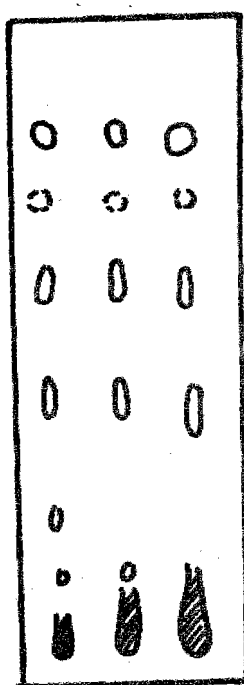


Fig_9_ Influence de la densité de la fumée sur la concentration en phénols de la phase particulaire (FOSTER.)

Il ressort de cette étude que la concentration des constituants absorbés par l'eau est proportionnelle à la concentration de ces constituants présents dans la phase vapeur. Le fumage proprement dit peut se faire par la seule intervention de la phase vapeur (10).

Durée de fumage.

L'importance du temps de fumage est mis en évidence par l'expérience suivante. Des lieux noirs ont été fumés pendant trois durées différentes. Les phénols ont été extraits par l'alcool à chaud puis la solution a été chromatographiée sur gel de silice MERCK PF 254 en utilisant comme éluant un mélange benzène - dioxane - acide acétique (80 - 25 . 4 $\frac{V}{V}$).

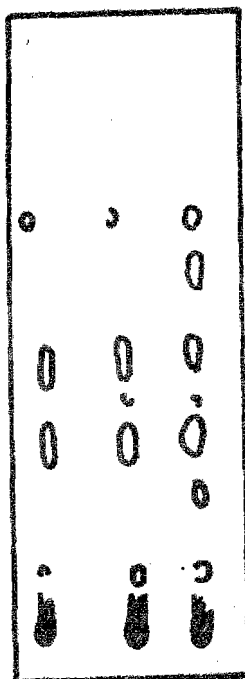


(1) (2) (3)

(1) 75°C - 90 min

(2) 75°C - 120 min

(3) 75°C - 150 min

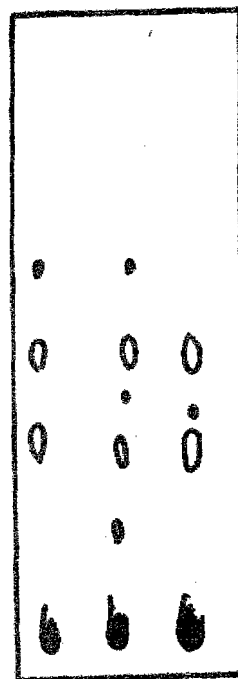


(1) (2) (3)

(1) 95°C - 90 min

(2) 95°C - 120 min

(3) 95°C - 150 min



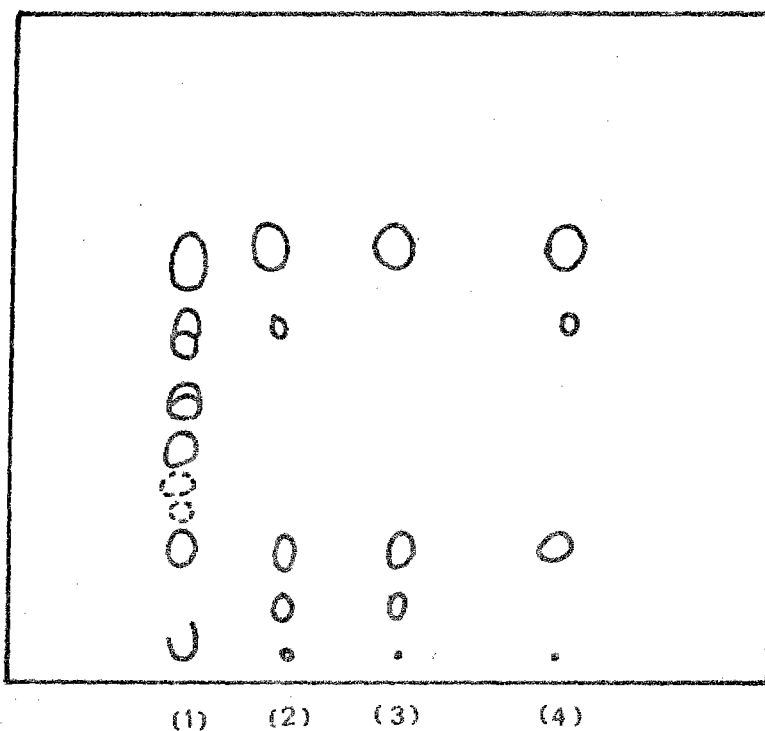
(1) (2) (3)

(1) 115°C - 90 min

(2) 115°C - 120 min

(3) 115°C - 150 min

Après révélation par le réactif de PAULI, il apparaît que les phénols les plus solubles dans le benzène, c'est à dire qui migrent le plus loin sont en quantité sensiblement équivalente dans les trois cas. Par contre la tache de RF nul constituée par les phénols les plus lourds est plus importante pour un fumage à 75°C. Après des temps de fumage variables à température constante, les phénols fixés et extractibles à l'éthanol à chaud sont dans le poisson, à une concentration très inférieure à ceux absorbés par la surface humide.



- (1) Phénols extraits de la feuille de papier humidifiée, fumée 150 min
- (2) Phénols extraits du poisson fumé à 75°C pendant 90 min
- (3) Phénols extraits du poisson fumé à 75°C pendant 120 min
- (4) Phénols extraits du poisson fumé à 75°C pendant 150 min

Lorsque la fumée issue du générateur est mélangée à l'air à même température, la concentration des produits présents dans la phase vapeur décroît proportionnellement à la dilution. Mais si la température de l'air est plus basse que celle de la fumée, cette concentration décroît différemment selon la température d'ébullition et la solubilité des constituants dans la phase particulaire. Tant que la température est nettement supérieure au point d'ébullition, la concentration des produits diminue suivant une fonction linéaire : il y a simplement dilution. Lorsque la température approche celle du point d'ébullition du produit considéré celui-ci tend à passer dans la phase particulaire par dissolution ou condensation : la variation de concentration dans la phase vapeur par rapport au volume d'air introduit n'est donc plus linéaire. L'introduction d'air provoque donc une redistribution des constituants de la fumée entre la phase vapeur et l'aérosol. Ce partage dépend non seulement du volume d'air admis et de sa température mais aussi de son humidité.

Influence de l'humidité.

Si nous introduisons dans le fumoir une surface humide, la quantité de phénols qui s'y dépose est pratiquement proportionnelle à la concentration relative de la phase vapeur.

cf. figure 10 p. 17bis

En pratique la surface humide du poisson se comporte exactement comme une surface d'eau.

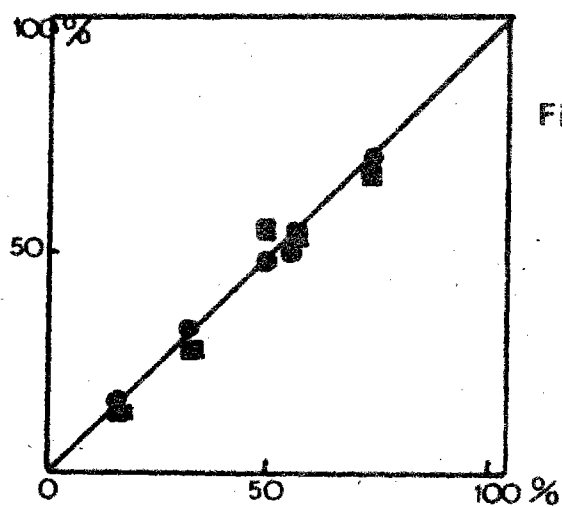
Humidité ambiante.

CHAN (2) a étudié la déposition des constituants de la fumée sur le poisson, selon l'humidité relative de l'air.

cf. figure 11 p. 17bis.

Figure 10.

Pourcentage de phénols déposés

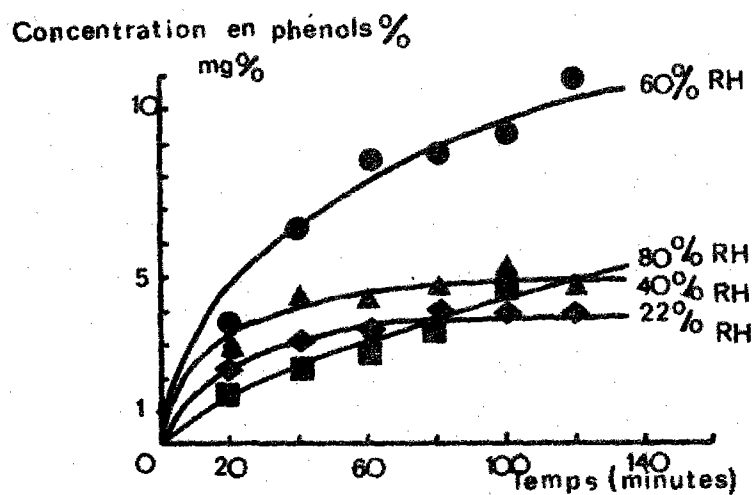


Fig_10_Influence de la phase
vapeur de la fumée sur la
concentration de phénols

(●, ■ Cf Fig_5_)

Concentration relative de la phase vapeur

Figure 11.



Fig_11_Influence de l'humidite relative sur l'absorption des
constituants de la fumée

Il apparaît qu'en atmosphère humide, les phénols sont peu absorbés. Si les filets sont introduits trop froids dans le fumoir, la vapeur d'eau se condense, des gouttelettes se forment à la surface et tombent en entraînant les phénols déposés. Ceci ne se produit pas lorsque la température des filets est plus élevée, mais le fumage s'opère néanmoins moins bien si l'ambiance est trop humide.

A chaque température de fumage et selon la nature de la surface à fumer, il existe une valeur d'humidité relative optimum (fig. 12 p. 18).

Ainsi, une texture où l'eau diffuse mal de l'intérieur vers l'extérieur sèche en surface et fixe moins les constituants de la fumée. C'est pourquoi il est préférable de travailler à une température plus basse et dans une atmosphère d'humidité plus élevée lorsqu'on fume un poisson avec sa peau.

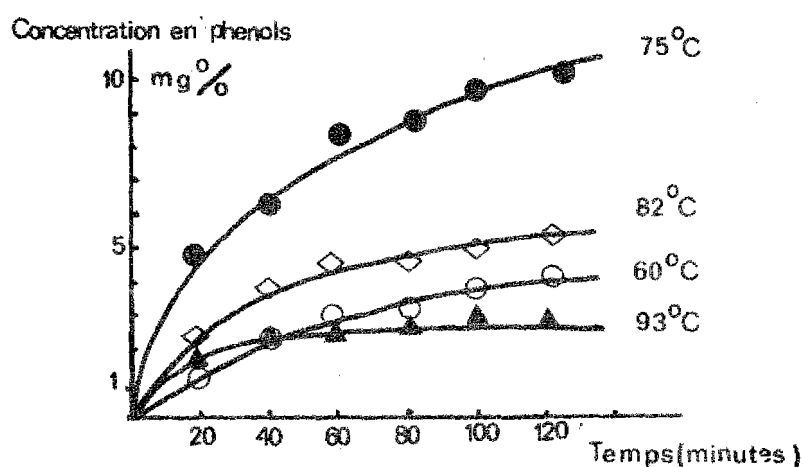
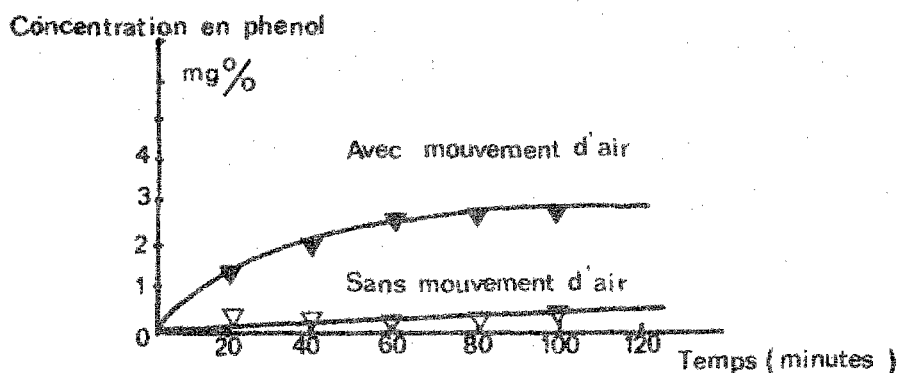


Fig. 12. Influence de la température sur l'absorption des constituants de la fumée par des filets de maquereaux (humidité relative de 60%)

Une circulation régulière de l'air dans le four permet d'obtenir une évaporation contrôlable. Dans un certain intervalle, plus la vitesse de circulation de l'air est grande, plus les échanges d'eau entre le poisson et l'air ambiant sont rapides. L'évaporation à la surface du poisson influe directement sur le dépôt de constituants de la fumée (fig. 13 p. 19).



Fig_13 _Influence de la circulation d'air sur l'absorption
des constituants de la fumee (RH=22%)

Humidité du poisson.

Les tissus du poisson exposés à l'air se trouvent dans une atmosphère dont la teneur en vapeur d'eau est nettement inférieure à celle qui serait en équilibre à la température considérée avec l'eau liquide qu'ils contiennent. Ils vont donc céder à l'air ambiant une partie de cette eau sous forme de vapeur. Si le système est clos, la pression de vapeur va augmenter jusqu'à atteindre la pression saturante pour la température du moment.

Cette pression est d'autant plus grande que la température est élevée. Soit $[P]$ la pression maximum de la vapeur d'eau à la température (T) et $[p]$ la pression de la vapeur d'eau existante dans une enceinte à la même température (état hygrométrique).

Si $[P] > [p]$ le poisson humide plongé dans cette atmosphère sèche jusqu'à ce que $[P] = [p]$.

Si $[P] = [p]$ le poisson ne sèche pas.

Si $[P] < [p]$ une partie de la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère se condense sur le poisson jusqu'à ce que $[P] = [p]$.

D'après ce qui précède on conçoit que l'état d'hydratation de la surface du poisson soit déterminant pour la fixation de la fumée.

Le rôle de l'eau libre dans la capacité d'absorption des constituants de la fumée et en particulier des phénols a été mis en évidence en fumant dans des conditions rigoureusement identiques du poisson préalablement séché et du poisson non séché. Si le poisson est séché, les phénols les plus volatils de la phase gazeuse se déposent

seulement jusqu'à saturation de la phase aqueuse. Celle-ci étant infime, le prélèvement sur la fumée est très faible : l'équilibre propre de la fumée évolue donc très peu.

Si le poisson est humide, les phénols se dissolvent dans l'eau libre présente à la surface jusqu'à saturation par rapport à leur pression partielle dans la fumée. Le prélèvement dans la fumée est alors relativement important et suscite l'établissement d'un nouvel équilibre entre la phase gazeuse de la fumée et la phase vésiculaire. Celle-ci cède des phénols volatils à la phase gazeuse. La fumée est en fait un aérosol au sein duquel l'équilibre de chaque constituant entre la phase gazeuse et la phase particulaire est remis en cause à tout moment par la présence de la phase liquide présente sur le poisson (2).

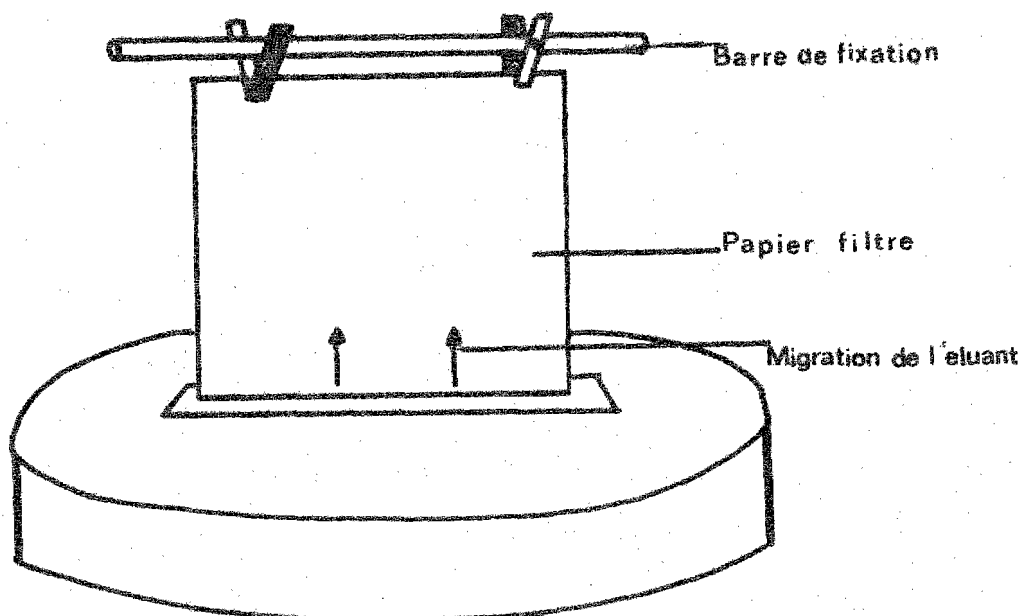
L'évaluation quantitative de la concentration de phénols déposée lors du fumage a été réalisée de deux façons différentes :

- Essais d'évaluation de la concentration des phénols présents sur une feuille de papier soumise au fumage.

Nous avons tenté de mettre en évidence l'influence de l'humidité de la surface captante, sur la quantité et la nature des phénols fixés. Pour recueillir les constituants de la fumée, nous avons utilisé des feuilles de papier humidifiées :

- une série de feuilles étant humidifiée par absorption d'eau,
- une seconde série de feuilles étant humidifiée à la fois par absorption puis par vaporisations répétées.

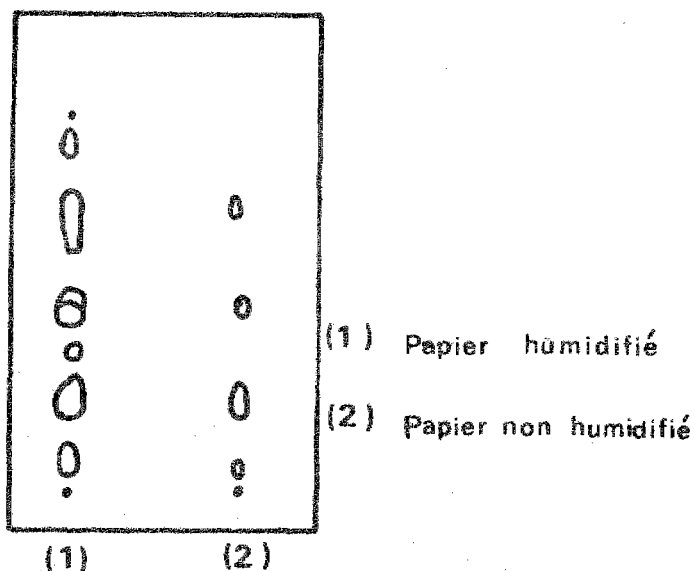
Des feuilles de papier filtre ont été suspendues à une barre da manière à affleurer la surface de l'eau contenue dans une boîte. La boîte était fermée par un couvercle où était ménagée une fente au travers de laquelle passaient les feuilles de papier.



Le couvercle a pour but d'isoler la réserve d'eau de la fumée de manière à placer la feuille émergente dans des conditions comparables à celles d'un poisson dans le fumoir.

Après deux heures de fumage à 75°C les feuilles ont été découpées en morceaux et agitées dans de l'acétone. La solution filtrée, concentrée a été soumise à une chromatographie sur couche mince de Gel de Silice PF 254. Après 90 mn d'élution par un mélange de Benzène (62 cc) + acide acétique (36 cc) + eau (1,5 cc) le front a migré de 10 cm environ. La plaque a été séchée à l'étuve (T = 80°C) pendant 60 mn puis révélée avec le réactif de PAULI (annexe 1).

Le chromatogramme montre que le nombre et la quantité des phénols détenu sont plus grands sur le papier humidifié et vaporisé que sur le papier qui a été seulement humidifié.



Nous n'avons pas réussi à isoler les différents phénols présents dans la fumée, malgré des essais répétés avec des supports et des éluants variés.

- Essais sur du poisson.

Après avoir étudié sur le lieu noir la variation de la concentration des phénols en fonction de la température et du temps de fumage il était intéressant de connaître la pénétration des phénols dans l'épaisseur du produit fini.

TUCKER (38) a montré que les phénols restaient surtout en surface,

LINTON (18) à la même époque a montré, en découpant des tranches dans l'épaisseur du poisson, que la plus grande partie des phénols est concentrée dans une couche de 5 mm d'épaisseur. (tabl. II)

:	:	:	:	:	:	:
: Epaisseur mm	: 0 à 2	: 2 à 4	: 4 à 6	: 6 à 8	: 8 à 10	:
:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:
: mg phénol / 100g:	23	14	11	7	3	:
:	:	:	:	:	:	:

Tableau II. - Variation de la concentration de phénols en fonction de l'épaisseur.

Nous avons étudié la pénétration des phénols dans le poisson selon qu'il est dépouillé ou non.

Des filets de lieu noir ont été salés en saumure saturée pendant 15 mn, rincés puis égouttés. Ils ont ensuite été disposés dans des boîtes de conserve de manière à exposer seulement une face à la fumée. Le fond de la boîte était perforé afin de permettre l'écoulement de l'eau d'exsudation.

Un filet a été disposé dans la boîte avec la peau en surface, un second placé de la même manière mais après enlèvement de la peau. Si on se contente de retourner le filet en laissant la peau au fond de la boîte, l'eau s'élimine mal comme l'indique la perte de poids négligeable pendant le fumage. Pour découper les tranches de poisson fumé le poisson a été légèrement congelé, puis scié à l'aide d'une scie réglable. Chaque couche avait 5 mm d'épaisseur. L'expérience a été répétée à deux températures de fumage : 75°C et 95°C pour trois durées différentes : 90, 120 et 150 minutes (tableaux III et IV p. 23 et 24).

	Temps 90 mn côté chair (CH)	Temps 90 mn côté peau (P)	Temps 120 mn CH	Temps 120 mn P	Temps 130 mn CH	Temps 130 mn P
Poids poisson salé	230	250	240	240	230	250
Poids poisson fumé	200	225	205	210	190	210
Perte en eau %	15,8	11,9	17,5	15	22	19
Tranche 1 : Phénols totaux	2,4	1,8	2,76	2,1	3,06	2,5
0 à 5 mm : Phénols entraînables	0,9	0,6	1,2	0,78	1,60	0,9
Tranche 2 : Totaux	0,8	0,9	1,02	1,10	1,20	0,94
5 à 10 mm : entraînables	0,42	0,1	0,5	0,1	0,65	0,03
Tranche 3 : Totaux	0,22	0,3	0,5	0,3	0,6	0,3
10 à 15 mm : entraînables	0,05	0,03	0,03	/	0,05	/

Tableau III- Teneurs en phénols (exprimées en mg pour 100 g) dans la chair de poisson selon la distance par rapport à la surface exposée à la fumée pour une température de fumage de 75°C.

	Temps 90 mn	Temps 90 mn	Temps 120 mn	Temps 120 mn	Temps 130 mn	Temps 130 mn
	CH	P	CH	P	CH	P
Poids Poisson salé	225	240	235	240	220	240
Poids Poisson fumé"	190	210	192	200	175	200
Perte en eau %	20	15	22	20	25	20
Tranche 1 : Phénols totaux	2,5	2	2,6	2,3	2,65	2,5
Tranche 2 : Phénols entraînables	0,4	0,05	0,4	0,05	0,4	0,04
Tranche 3 : Phénols entraînables	traces	traces	traces	traces	traces	traces

Tableau IV - Teneurs en phénols (exprimées en mg pour 100 g) dans la chair de poisson selon la distance par rapport à la surface exposée à la fumée pour une température de fumage de 95°C.

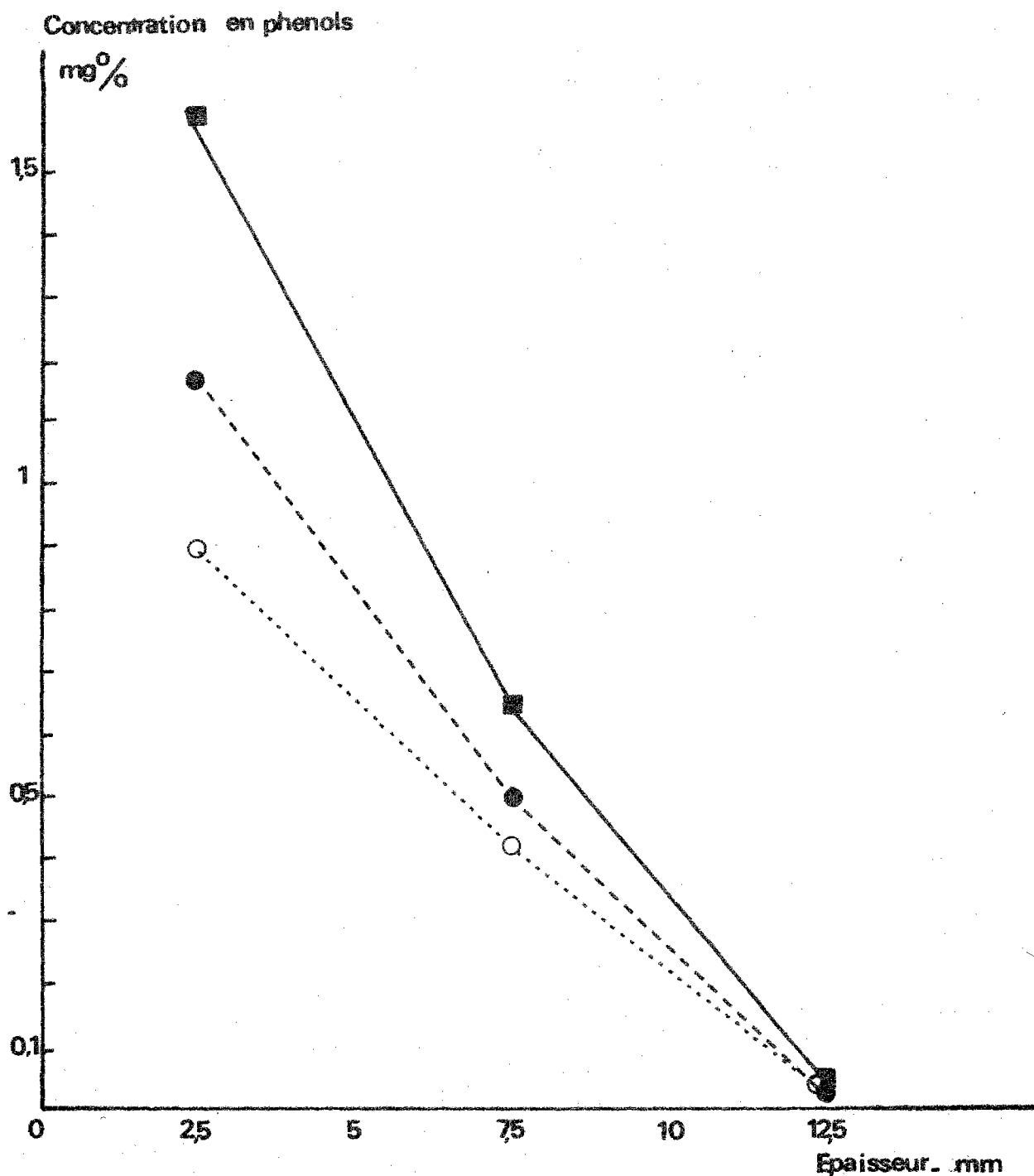


Fig.14 Variation de la concentration de phénols en fonction de l'épaisseur sur du lieu noir sans peau pour trois temps de fumage à température constante de 75°C. Phénols entrainables à la vapeur d'eau

- — ■ 150 min
- - - ● 120 min
- · · · ○ 90 min

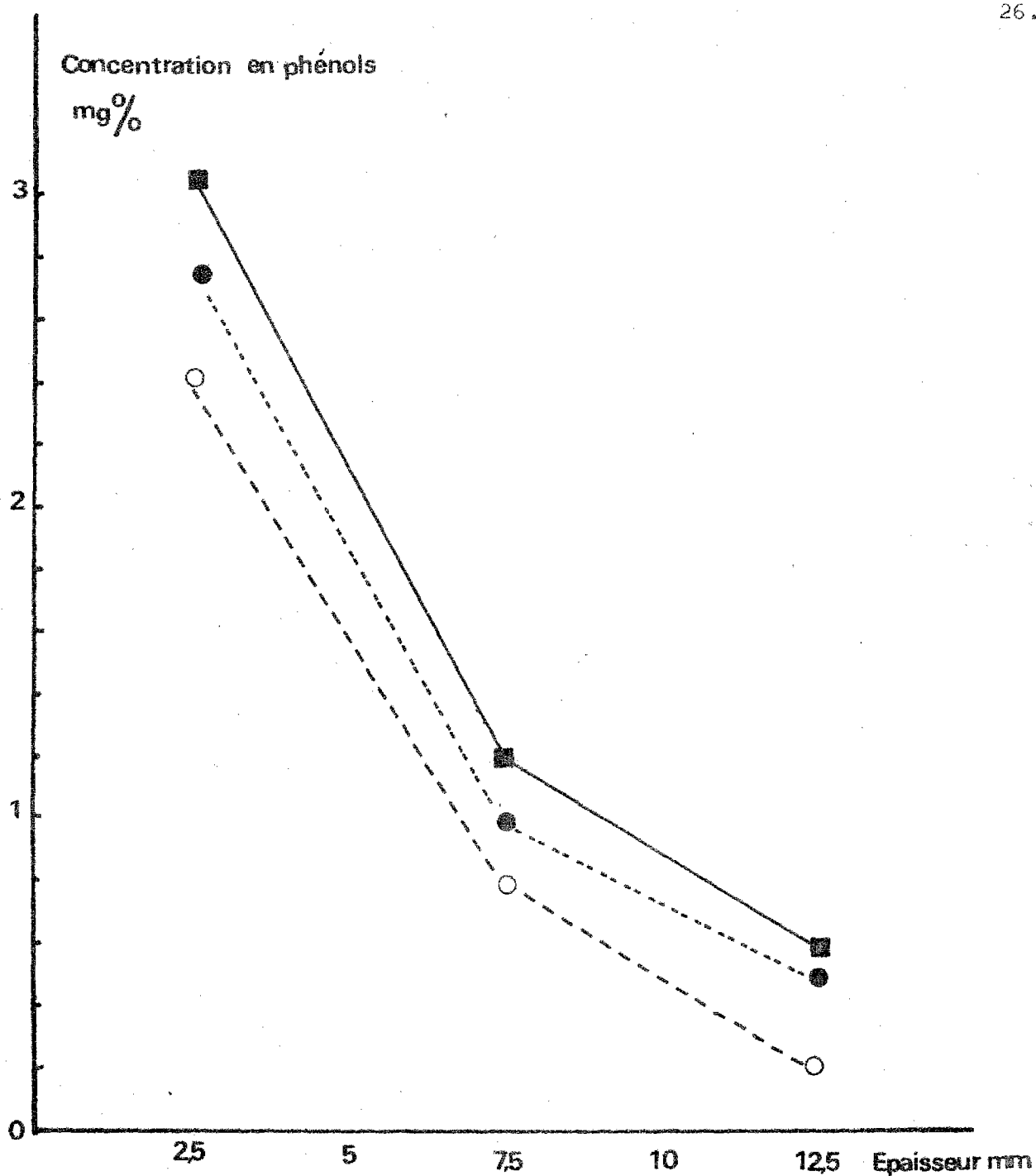
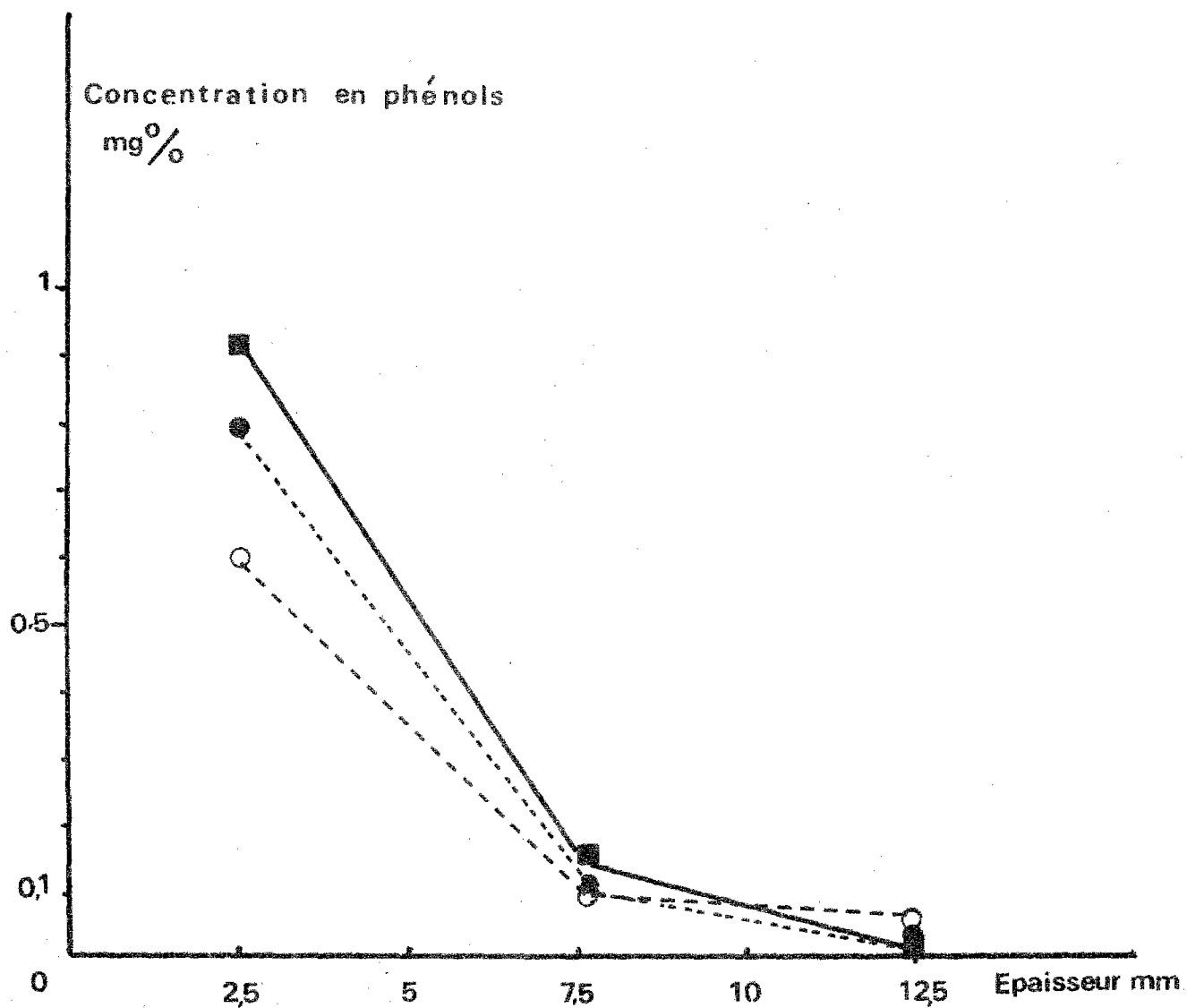


Fig. 15 - Teneur en phénols totaux en fonction

de l'épaisseur dans du lieu noir sans peau fumé

à 75°C pendant des temps variables

- 150 min
- 120 min
- 90 min

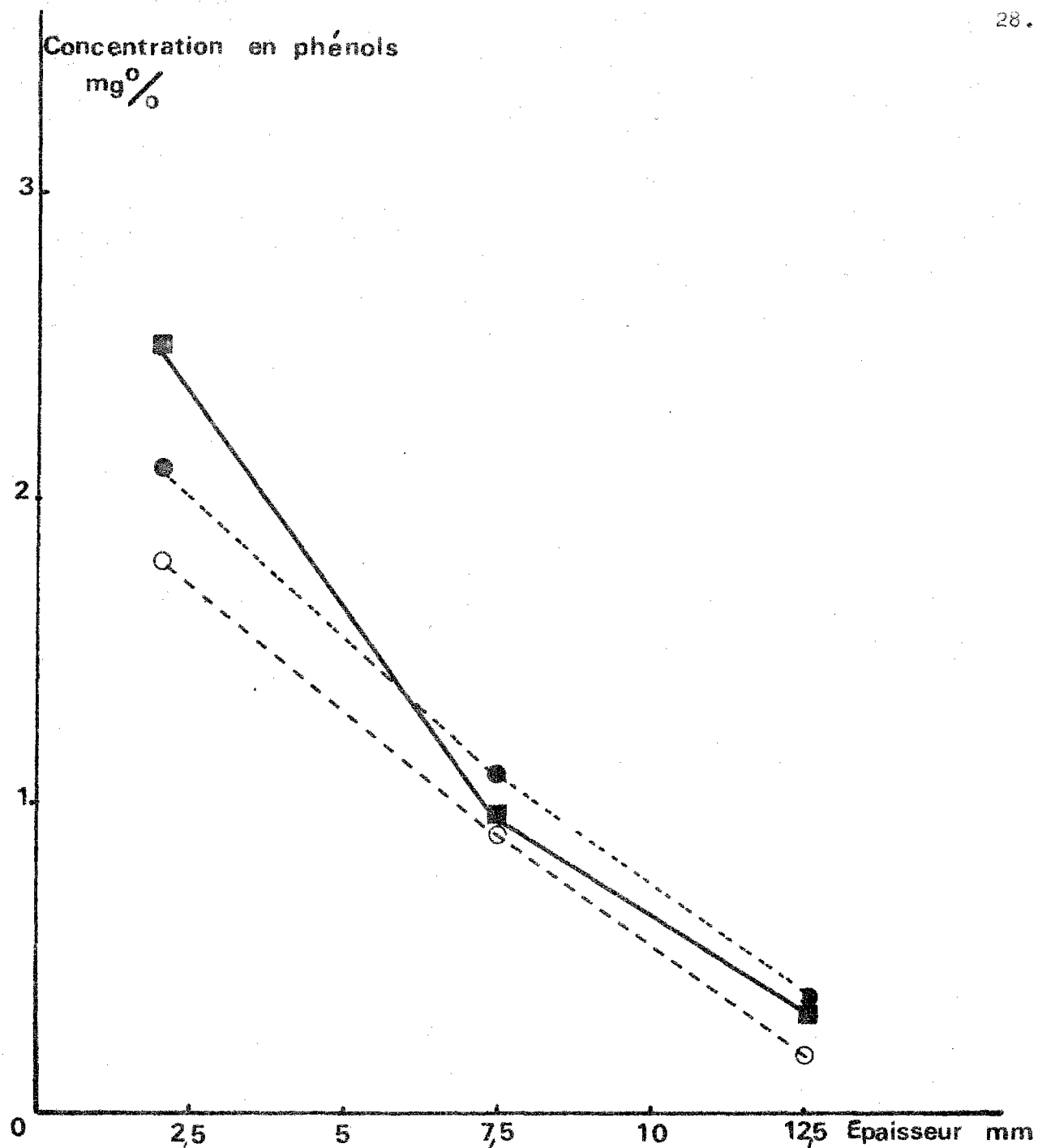


Fig_16 - Teneur en phénols extractibles à la vapeur d'eau

en fonction de l'épaisseur dans du lieu noir avec peau

fumé à 75°C pendant des temps variables

- — ■ 150 min
- - - ● 120 min
- - - ○ 90 min



Fig_17 - Teneur en phénols totaux en fonction de l'épaisseur

dans du lieu noir fumé à 75°C pendant des

temps variables.

- — ■ 150 min
- - - ● 120 min
- - - ○ 90 min

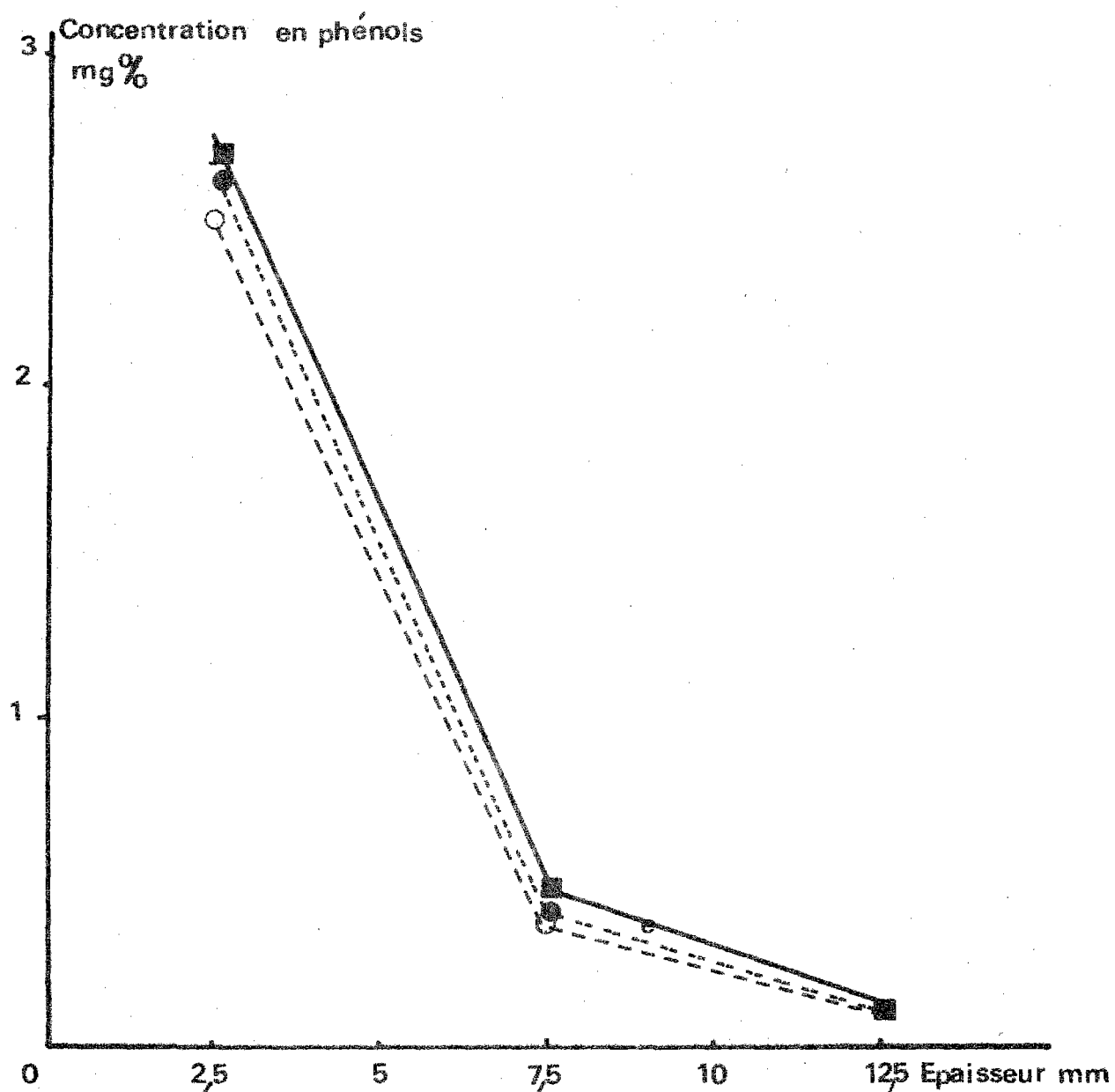
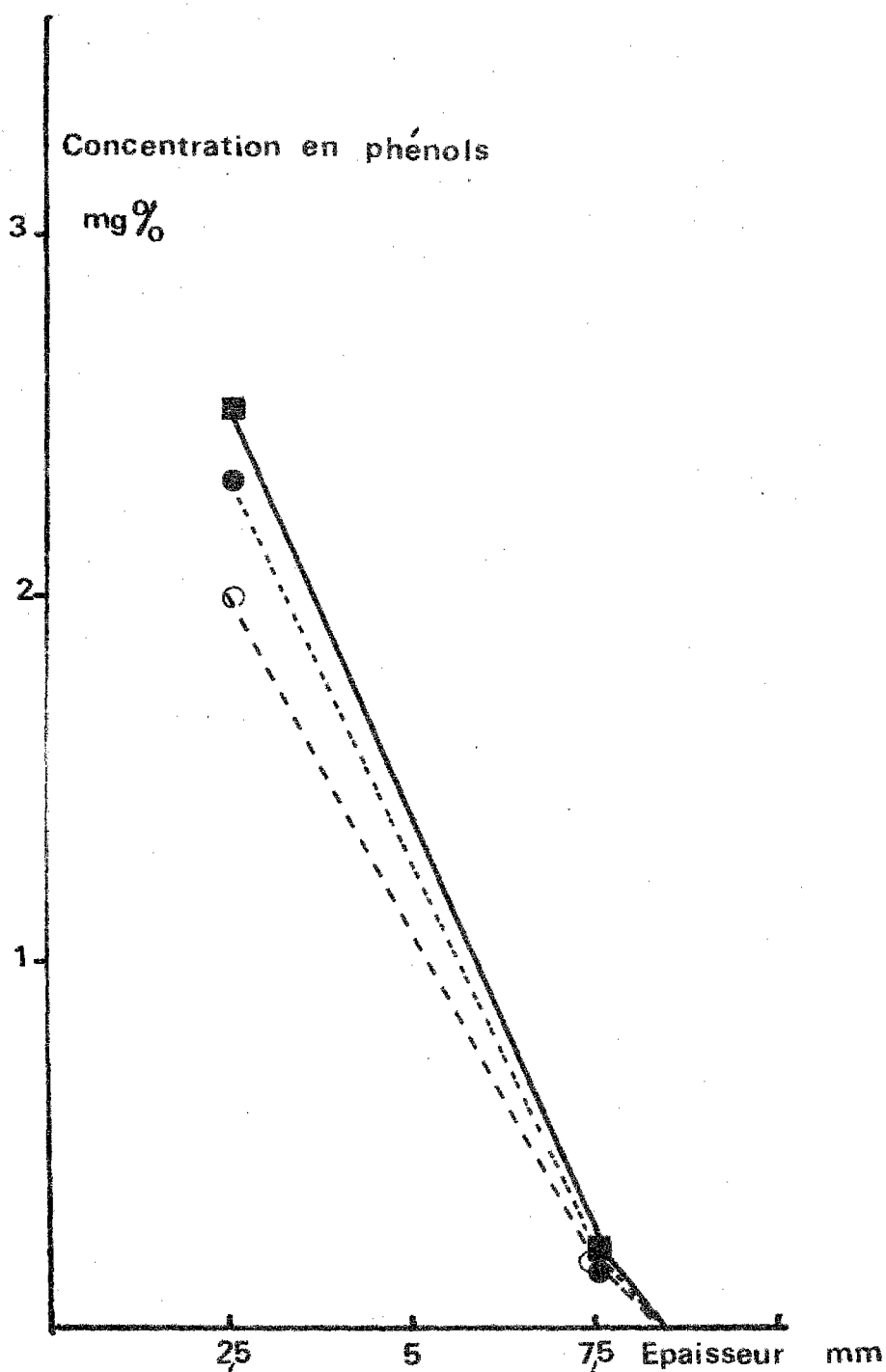


Fig. 18. Teneur en phénols totaux en fonction de l'épaisseur

dans du lieu noir fumé à 95°C pendant des temps variables.

- 150 min
- 120 min
- 90 min



Fig_19_ Teneur en phénols extractibles à la vapeur d'eau en

fonction de l'épaisseur dans du lieu noir fumé à

95°C pendant des temps variables

- 150 min
- 120 min
- ⊖--⊖ 90 min

En conclusion les différents composants de la combustion du bois sont répartis entre une phase particulaire et une phase vapeur continuellement en équilibre. Une dilution de la fumée, une variation de la température, ainsi que le dépôt des constituants de la fumée sur le poisson, provoquent une modification de cet équilibre. La phase particulaire joue alors le rôle de réservoir en cédant une partie de ses constituants à la phase vapeur.

Dans le fumage à chaud, la quantité de phénols absorbée par une surface humide est directement proportionnelle à la concentration de phénols présents dans la phase vapeur.

Dans les diverses conditions de fumage étudiées, la fixation des produits résultant de la combustion du bois est maximale à la température de 75°C pour une humidité relative de 60 %

Le fumage à chaud du saumon est très peu employé dans nos régions d'une part parce que la clientèle n'est pas habituée à ce produit et d'autre part du fait de la durée de conservation qui est seulement de quelques jours, ce qui est insuffisant pour le commercialiser à distance du lieu de préparation.

Nous avons néanmoins fait quelques essais. Le saumon est salé rincé, égoutté, comme il est dit dans la 2ème partie, puis disposé à plat dans la cellule de fumage. Il subit successivement un fumage de 2 heures à 110°C puis un second à 60°C pendant 2 heures également. En fin de fumage, une élévation sensible de la température provoque une apparition superficielle d'huile.

Un tel traitement conduit à une perte de poids de l'ordre de 40 à 50 %, ce qui augmente d'autant le prix de vente. Le produit fini est cuit ; il est très différent du saumon classique fumé à froid mais est cependant apprécié.

Autres techniques de fumage.

La technique de fumage la plus usitée tout au moins en France est celle du fumage à froid. Elle diffère du fumage à chaud surtout par la température des fumées qui est maintenue approximativement à 22°C, de telle sorte que le poisson fumé n'est pas cuit, contrairement à ce qui a lieu dans le fumage à chaud. La quantité et le type de phénols absorbés par les filets de poisson sont évidemment différents de ceux fixés dans le fumage à chaud. La méthode classique de fumage à froid est exposée ci-après en prenant pour exemple le fumage du saumon.

. Fumage par procédé électrostatique.

Ce procédé très peu utilisé en Europe de l'Ouest notamment en France permet de fumer en quelques secondes ce qui à première vue semble avantageux. Le principe est simple : les particules de la fumée chargées positivement à l'aide d'un écran positif, sont attirés par le poisson préalablement chargé négativement au moyen de plaques support négatives. La différence de potentiel nécessaire pour cette méthode est de l'ordre de 15 à 20 000 volts. Le temps de "fumage" est très réduit mais pour garantir une bonne conservation du produit il faut le sécher comme dans un fumage classique.

En réalité, le poisson fumé par voie électrostatique, a l'aspect du poisson fumé par des méthodes usuelles, mais son goût de fumé s'avère souvent trop faible. Certains praticiens estiment que le poisson fumé électrostatiquement n'a pas de saveur "fumé" suffisamment spécifique.

. Fumage par fumersion.

Cette méthode consiste à tremper le poisson dans une solution contenant des extraits de la fumée. L'extrait de fumée est préparé en éliminant d'une part les constituants les plus volatils de la fumée d'autre part ceux dont le point d'ébullition est le plus élevé. Parmi ceux-ci se trouvent le 3 - 4 benzopyrène (16), réputé cancérigène.

Cette technique simple est apparemment séduisante mais comme la précédente elle exige d'être complétée par un séchage. Les concentrés de fumés sont employés de différentes manières par exemple par nébulation de la solution à différents stades du séchage, ou même par mélange avec le sel avant salage.

Si ces différentes techniques sélectives permettent de réduire la quantité de 3 - 4 benzopyrène contenue dans la fumée, elles n'assurent pas par elle-même la conservation du produit fini. Elles éliminent certaines substances utiles à la conservation et donnent un produit ayant des propriétés gustatives quelque peu différentes de celles obtenues par les procédés classiques.

II. Fumage à froid. Application au saumon.

Le fumage à froid est le plus communément employé en France depuis fort longtemps. Il donne un produit dont la durée de conservation est habituellement plus longue que celle du poisson fumé à chaud, ce qui facilite la distribution dans le commerce à plus grande distance. Vu l'importance prise ces dernières années par le fumage à froid du saumon nous le prendrons comme exemple.

Le saumon fumé est devenu un produit de luxe du fait de la disparition progressive du saumon de l'Atlantique (Salmo salar Linné) dans la plupart des rivières d'Europe. Cependant la maîtrise des techniques de congélation du poisson, de sa conservation et de son transport, ont permis de développer une nouvelle industrie à partir des saumons du Pacifique (Oncorhynchus) en vue d'approvisionner le marché à la fois vaste et raffiné d'Europe. Il existe 6 espèces de saumons dans le Pacifique (tableau IV p. 34). Actuellement la pêche annuelle s'élève à environ 400 000 tonnes la presque totalité étant originaire des cours d'eau de l'URSS et de l'Atlantique du Nord. Ces prises sont partagées entre l'URSS, le Canada, les Etats Unis et le Japon (tableau V p. 35).

Parmi les Saumons du Pacifique, (Oncorhynchus) les principales espèces pêchées sont réparties de la façon suivante : (cf. correspondance des noms voir annexe).

- . Le Saumon nerka (Oncorhynchus nerka) est présent de part et d'autre des îles Aléoutiennes, dans le Pacifique, comme en mer de Behring entre 50° et 60° de latitude nord ;

- . Le Saumon rose (Oncorhynchus gorbuscha) est surtout abondant dans le Pacifique, l'Océan Arctique, dans les mers de Behring, d'Okhotsk et du Japon.

- . Le Saumon keta (Oncorhynchus keta) autour du 50ème parallèle ;

- . Le Saumon argenté (Oncorhynchus kisutch) entre 50 et 55° de latitude nord ;

- . Le Saumon japonais (Oncorhynchus masou) se trouve uniquement dans les eaux asiatiques ;

- . Le Saumon royal (Oncorhynchus tshawytscha) se rencontre dans l'Océan Pacifique (rarement dans l'Océan Arctique) et dans les mers de Behring, d'Okhotsk et du Japon.

Les migrations marines du Saumon argenté ont fait l'objet de diverses recherches dont celles de MILNE en 1957 (19). La distribution des différentes espèces du Pacifique a été précisée notamment par la campagne du navire "GEORGES B KELEZ" en 1964.

L'industrie du saumon en France traite environ 12 000 T de poisson par an. Pour l'année 1977, les provenances sont les suivantes :

- 697 T de saumon frais de l'Atlantique ;
- 537 T de saumon surgelé de l'Atlantique ;
- 10 824 T de saumon surgelé du Pacifique ;
- 186 T de saumon fumé.

Cependant cette répartition peut être l'objet prochainement de modifications du fait de l'apparition en importantes quantités de saumon d'élevage en provenance notamment de Norvège.

L'industrie du fumage en utilise environ 8 000 T. Les ateliers au nombre d'une vingtaine (dont 5 représentant 90 % du marché) travaillent surtout en période de fêtes (40 % du chiffre d'affaires).

Noms scientifiques	Appellation française	Synonymie anglo saxonne
<u>Oncorhynchus tshawytscha</u> (Walbaum)	Saumon royal	: King,; Spring-salmon ; Chinook : Quinat.
<u>Oncorhynchus keta</u> (Walbaum)	Saumon keta	: Chum ; Keta ; Bright Salmon
<u>Oncorhynchus kisutch</u> (Walbaum)	Saumon argenté	: Coho ; Silver Salmon ; : Silver Coho.
<u>Oncorhynchus gorbuscha</u> (Walbaum)	Saumon rose	: Pink Salmon
<u>Oncorhynchus nerka</u> (Walbaum)	Saumon rouge	: Sockeye ; Red Salmon
<u>Oncorhynchus masou</u> (Brevoort)	Saumon japonais	: Cherry ; Masu.

Tableau IV. - Saumons du Pacifique.

	<u>O. gorbuscha</u>	<u>O. keta</u>	<u>O. masou</u>	<u>O. nerka</u>	<u>O. tshawytscha</u>	<u>O. kisutch</u>	Totaux
	"Pink"	"Chum"	"masu"	"sockeye"	"chinook"	"coho"	
	Saumon rose	Saumon keta	S. japonais	Saumon rouge	Saumon royal	S. argenté	
JAPON	50 000 T	60 000 T	4 000 T	9 400 T	1 200 T	10 600 T	135 200 T
URSS	65 000 T	6 000 T		1 700 T	2 200 T	2 200 T	77 100 T
ETATS UNIS	21 300 T	25 900 T		20 800 T	14 100 T	14 500 T	96 600 T
CANADA	12 900 T	31 900 T		21 200 T	7 400 T	10 800 T	84 200 T
Totaux	149 200 T (37 %)	123 800 T (31 %)	4 000 T (1 %)	53 100 T (13 %)	24 900 T (6 %)	38 100 T (10 %)	393 100 T

Tableau V. - Pêche en mer du Saumon du Pacifique en 1973.

et, pour ce faire, embauchent du personnel de façon temporaire. Cependant de plus en plus l'industrialisation ainsi que l'automatisation tendent à supplanter le caractère purement familial des ateliers primitifs.

Le Saumon argenté ou Coho représente plus de la moitié du tonnage de saumon fumé. Sa couleur rouge orangée, ses qualités organoleptiques le font préférer aux autres espèces. Les saumons sockeye et pink sont surtout destinés à la conserve.

Matière première.

Pour obtenir un saumon fumé de bonne qualité, il convient que la chair soit relativement grasse, 15 % de graisse environ dans le muscle. On sait que la teneur en graisse des saumons varie beaucoup suivant la saison : elle peut atteindre 20 %, notamment chez l'immature, alors qu'elle tombe au-dessous de 1 % pendant le jeun qui précède la fraie ainsi que dans les semaines qui suivent. De plus la graisse n'est pas répartie de façon uniforme ; fixée d'abord par le muscle, elle se trouve en période d'engraissement maximum également sous la peau ainsi que dans la cavité abdominale.

Décongélation.

En pratique l'industrie travaille le plus souvent, au moins en France, avec du saumon congelé.

Le saumon congelé est d'ordinaire conditionné par 50 livres dans des emballages de carton plus souvent que dans des caisses en bois. Il est décongelé par aspersion à l'eau douce (eau de source ou de ville) à une température de l'ordre de 10°C. Suivant leur taille, les saumons sont ainsi aspergés pendant toute une nuit et même plus. Certains fumeurs utilisent pour la décongélation une chambre froide réglée à + 5°C.

Parage.

Le saumon destiné au fumage doit être d'une fraîcheur irréprochable, lorsqu'il est entier, il est d'abord étêté, puis éviscéré. L'abdomen est gratté, lavé puis rincé abondamment à l'eau courant de préférence glacée afin d'éliminer toute trace de sang qui noircirait lors du fumage. L'eau glacée entraîne les graisses tout en retardant la détérioration du poisson (4).

Mise en filet. (Schéma p. 38).

La mise en filet du saumon demande une technique difficile à acquérir, alliant l'esthétique à l'économie. En effet le coup de couteau qui va de la région antérieure à la queue doit être sûr afin de ne pas détériorer la surface du filet, et pour être économique doit laisser le moins de chair possible sur l'arête dorsale. Une fois le filet découpé, les arêtes ventrales sont ôtées. Pendant l'opération de filetage la température interne des poissons ne doit pas excéder 7°C.

Les filets ainsi obtenus sont appelés "planches" ou "bandes".

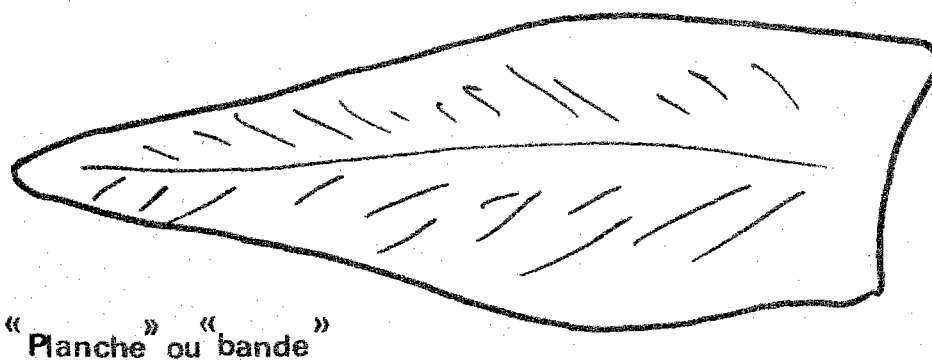
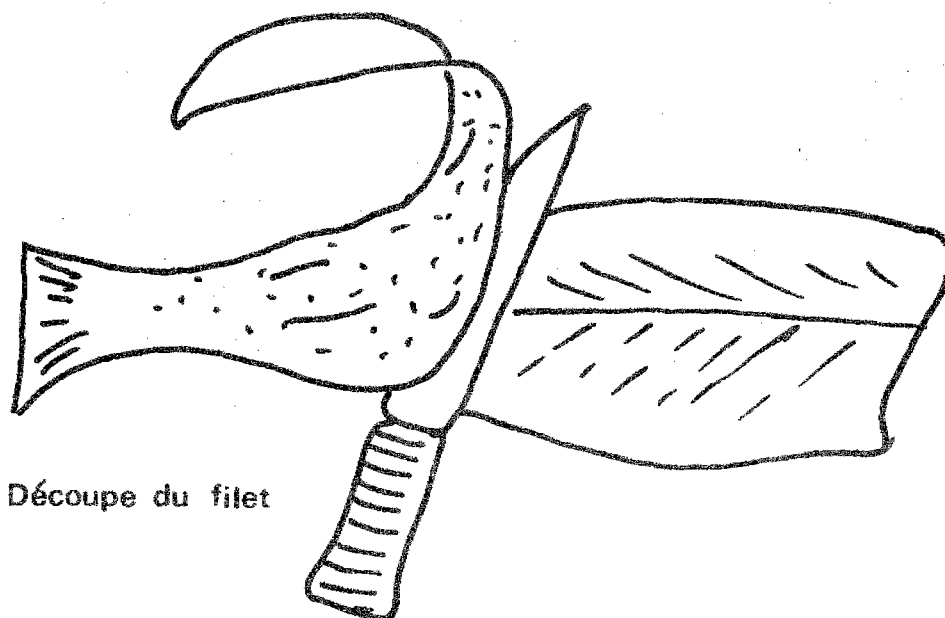
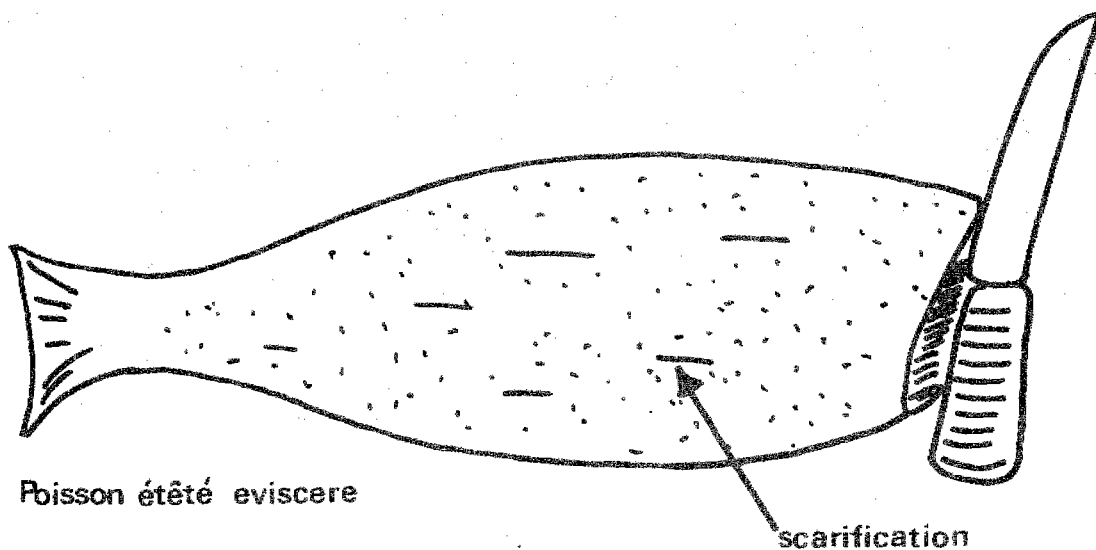
Salage.

Les sels marins utilisés pour le salage ont des compositions assez voisines : à côté du chlorure de sodium qui représente 85 à 89 % ils contiennent 1 à 11 % d'eau, de sulfates, 0 à 2 % de chlorures de calcium et magnésium et généralement moins de 0,2 % de minéraux insolubles. Les sels de calcium et de magnésium, compétiteurs du chlorure de sodium provoquent un durcissement des tissus qui s'oppose à la pénétration du sel. Le chlorure de calcium dont la présence est exceptionnelle confère un goût amer et indésirable. (34).

Les impuretés salines tendent à disparaître des sels du commerce depuis que la majeure partie du sel produit est absorbée par l'industrie chimique pour produire le chlore.

Quelle que soit la technique utilisée, le salage provoque une exsudation de l'eau extracellulaire aussi bien qu'intracellulaire.

Le salage a pour effet de rendre le milieu défavorable aux microorganismes en raison de l'abaissement de la teneur en eau et de l'augmentation de la teneur en sels. Seuls les germes halophiles peuvent s'y développer. Cependant les produits salés évoluent sous l'effet des transformations physiques, chimiques et bactériologiques qui se produisent pendant la conservation.



Sch_1 _ Mise en filet du Saumon

Mise en filet



1.



2.



3.



4.



5.

Filet

Au cours du temps le saumon a été salé tantôt à sec, tantôt par saumurage. S'il est salé à sec, il convient d'entailler la peau afin de faciliter la pénétration du sel. Cette pratique ancestrale avait aussi initialement l'avantage de marquer le saumon de façon personnelle pour le reconnaître ultérieurement.

La technique de salage varie suivant les pays et même les régions. Au cours des âges, il est arrivé que divers ingrédients soient ajoutés au sel commun (mélasse, cassonade, salpêtre et même du rhum) afin d'obtenir plus de moelleux ou une conservation plus longue. Nous allons étudier successivement les principales techniques de salage qui ont été utilisées pour le salage du saumon, ou qui le sont encore.

Salage du saumon en saumure légère à l'ancienne.

Le salage du saumon en saumure légère donne des produits de meilleure qualité mais il est plus difficile à réaliser car il nécessite une chambre froide. Selon CUTTING, cette technique est plus intéressante pour les industriels car la perte en poids est moindre. Le poisson étêté et éviscéré est lavé puis rincé avec de l'eau refroidie par la glace. Le dernier rinçage est effectué dans une saumure légère, elle-même refroidie. Les filets sont alors plongés dans une nouvelle saumure titrant 60 à 70 % au salinomètre (environ 15° - 18° Baumé) et sont maintenus à 0°C. Après 2 à 4 heures suivant la taille, ils sont mis à égoutter pendant une vingtaine de minutes, puis ils sont salés dans une cuve avec de la saumure forte, en prenant la précaution de frotter préalablement la chair avec une poignée de sel. Ils sont déposés dans un tonneau en couches successives séparées les unes des autres par une épaisseur de sel. Le tonneau plein est recouvert d'une saumure concentrée, refroidie par de la glace, puis il est entreposé pendant 2 semaines environ dans une chambre froide réfrigérée à 3°C.

Le poisson salé est alors prêt à être fumé. Il peut être conservé encore un mois dans la même saumure. En changeant la saumure, la conservation peut difficilement dépasser 4 à 5 mois.

Salage en saumure actuel.

Le saumon est immergé dans une saumure suivant des temps qui varient en fonction de la concentration de la solution et en fonction de la taille du poisson. Cette méthode longue (24 heures minimum) conduit à une perte en eau de constitution très faible, ce qui nécessite une

période de séchage plus longue. Ces inconvénients rendent son emploi impossible dans l'industrie.

Salage à sec : méthode ancienne.

Anciennement, le poisson lavé et égoutté était frotté au sel fin puis placé dans une cuve ou un tonneau dont le fond avait été préalablement recouvert de sel. Les saumons y étaient placés tête bêche, chair au-dessus. Chaque couche de poissons était recouverte d'une mince couche de sel et ainsi de suite jusqu'au remplissage complet du récipient, la dernière couche de poissons étant disposée peau au-dessus et recouverte d'une forte couche de sel.

Le récipient était alors recouvert de planches sur lesquelles étaient placés de gros poids. La pénétration du sel dans la chair entraîne une exsudation aqueuse massive de sorte que les poissons étaient rapidement submergés par la saumure.

Il y a quelques dizaines d'années, le but du salage était de conserver le saumon le plus longtemps possible dans les meilleures conditions. A cette fin le poisson était salé pendant des temps relativement longs : 12 heures pour un filet de 500 à 700 g, 16 à 20 heures pour un filet de 1 400 à 1 800 g, 24 heures pour un filet d'environ 2 300 g.

Le salage était jugé satisfaisant lorsque le filet était ferme et élastique sous une légère pression exercée dans sa partie la plus épaisse. Ceci entraînait une perte de poids de 9 à 10 %. Après salage, les filets étaient soigneusement lavés à l'eau froide, puis accrochés pour l'égouttage. La concentration en sel de la saumure ainsi formée devait être proche de 90 % de saturation. Il fallait à cette époque environ 15 kg de sel mi-fin pour saler convenablement 100 kg de filets. S'ils ne pouvaient pas être fumés immédiatement, les filets de saumon étaient quand même dépotés, brossés, rincés à la saumure et répartis en baril avec du sel frais.

Salage en sel sec : méthode actuelle. (schéma 2 p. 43)

L'avantage du salage en sel sec sur le salage en saumure, est la rapidité de pénétration du sel au sein des tissus. Celle-ci s'accompagne d'une exsudation plus rapide et plus importante. Il y a quelques années, les saumons, sur les marchés d'Europe et d'Amérique du Nord devaient leur durée de conservation à la concentration de sel

qui atteignait jusqu'à 10 %.

Différentes sortes de sel sont utilisées dans l'industrie, mais dans la majeure partie des ateliers la préférence va au sel fin qui se répartit de façon plus uniforme et qui se dissout plus vite que le gros sel. Certains saumeurs préfèrent le sel fin sec au sel fin non séché, le sec "roulant" mieux dans la main.

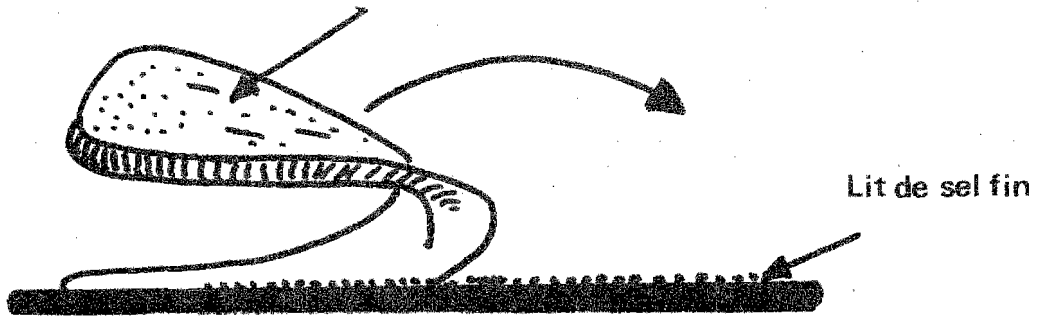
A l'heure actuelle le sel est ajouté en quantité juste suffisante pour obtenir le goût recherché. Celui-ci varie quelque peu d'un marché à l'autre. L'addition de sel, la durée de salage et partant la durée de conservation varient donc en conséquence.

Les "bandes" préalablement scarifiées afin de permettre une meilleure pénétration du sel, sont déposées côté peau sur un léger lit de sel. Dans certains ateliers le poisson décongelé, entier est scarifié puis salé sur sa partie externe avant même d'être mis en filets ; par la suite la technique est identique à ce qui suit. Le côté chair est alors frotté puis recouvert de sel en prenant garde toutefois de ne pas surcharger la partie caudale moins épaisse que le muscle antérieur. Une variante consiste à saler le filet sur un plan incliné pour que la saumure s'écoule lentement vers la queue initialement non salée.

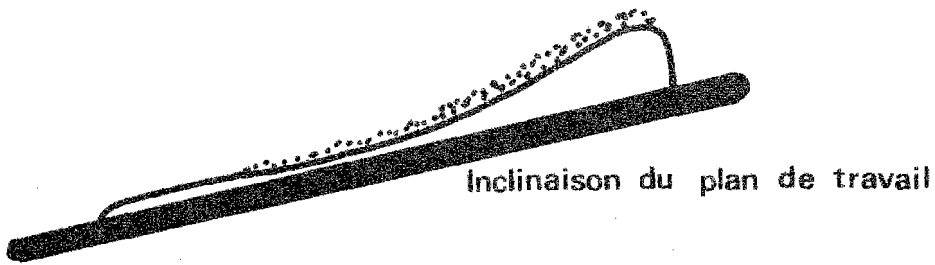
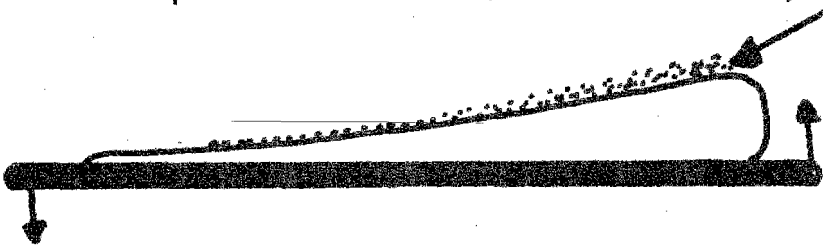
La durée de salage varie en fonction de l'épaisseur et du poids du filet : de 2 h 30 à 15 h. Le chlorure de sodium et les sels qui l'accompagnent diffusent en exerçant sur la paroi cellulaire une pression proportionnelle à la concentration des ions qu'ils sont susceptibles de fournir et à la température absolue. De même l'eau du liquide cellulaire tend à traverser la membrane en sens inverse jusqu'à ce que l'égalité des concentrations salines soit réalisée de part et d'autre.

En fait la face extérieure de la membrane se trouve constamment en présence d'une solution sursaturée de sel qui provoque une exsudation maximum de l'eau des tissus et entraîne une perte de poids. DUEW et DYER (5) (11) (27) ont pu montrer que tant que la concentration en NaCl demeure voisine de 2 à 5 %, l'eau reste liée aux constituants protéiques ; lorsqu'elle atteint 9 % la structure gélifiée disparaît. Lors de nos expériences sur le saumon la perte moyenne en poids sur 64 échantillons a été de 5 à 10 % selon le poids des filets. (Tableau VI p.43).

Quelle que soit la méthode de salage, les filets doivent être rincés pour présenter une surface parfaitement nette. Ils sont soit aspergés à l'eau douce, soit trempés en deux temps, d'abord dans un bac



Depot de sel cote chair, absence sur la queue



Sch_2 - Methode de salage à sec d'un filet

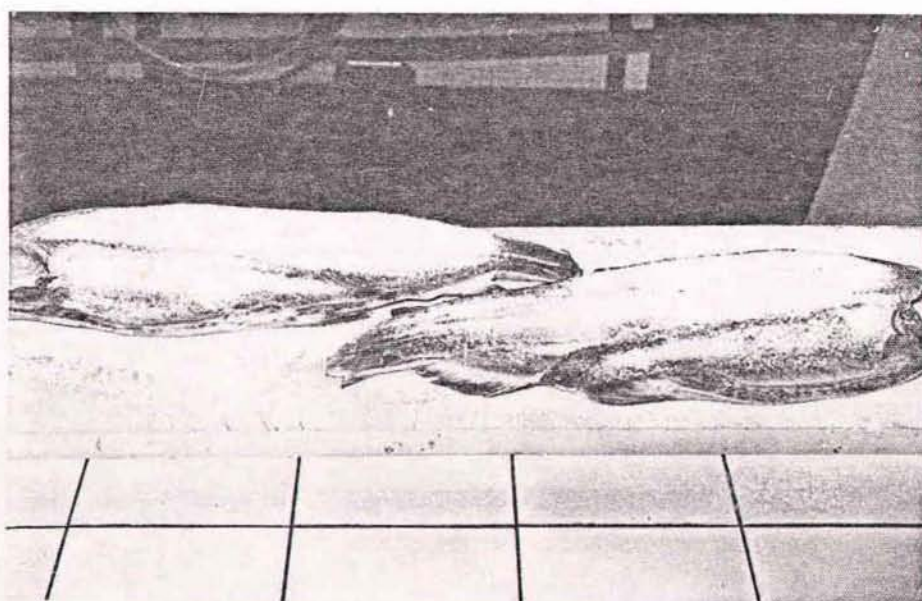
600 à 700 g	700 à 800 g	800 à 900 g	900 à 1 000 g	1 000 g
9,5	8,7	8	7,5	5,4

Tableau VI.



Salage

1.



2.

d'eau renouvelée régulièrement puis dans un bac à l'eau courante. Le lavage ou le trempage en eau claire ont aussi pour effet d'égaliser le salage et de l'amener au degré voulu pour le goût. (schéma 3 p. 45).

Baudruchage. (schéma 4 p. 46).

L'application de cette pellicule d'origine animale présente plusieurs intérêts. Elle permet d'obtenir après fumage des bandes présentant une surface lisse car les myotomes lors du fumage ont tendance à s'écarter surtout lorsque les bandes sont fumées pendues. Elle facilite la découpe lorsque celle-ci est pratiquée à la main, notamment chez les traiteurs qui préfèrent présenter des bandes entières non prétranchées. Enfin elle confère au produit fini une brillance attirante pour la chair.

Dans certains ateliers la pose du boyau est systématique, alors que certains emploient cet artifice uniquement pour les grandes bandes. D'autres n'y voient aucun intérêt.

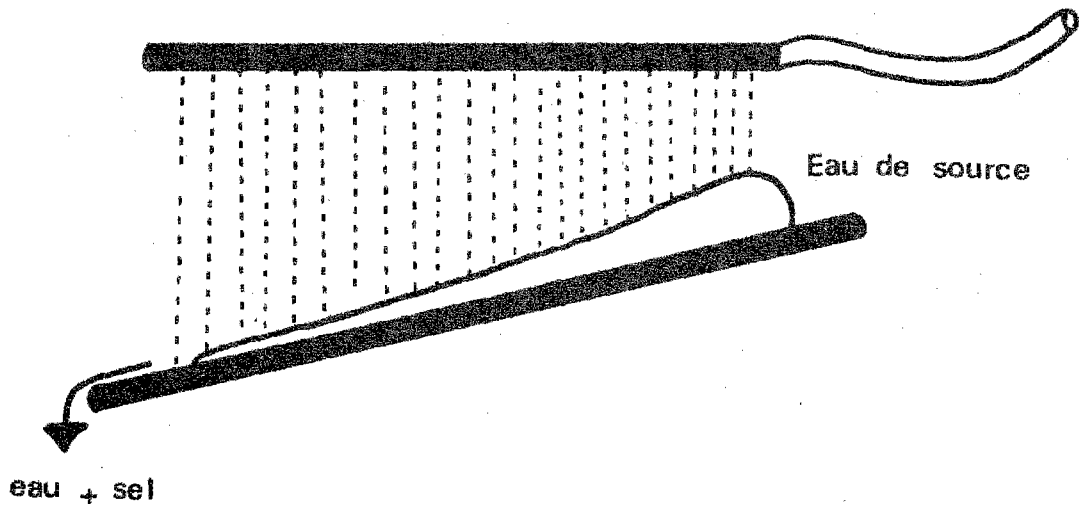
La peau de baudruche de boeuf est livrée par les boyaudiers, salée et en fûts de poids variables suivant la provenance. La baudruche est lavée plusieurs fois à l'eau claire ou dans un premier temps lavée avec une eau légèrement javéalisée, puis rincée.

Les méthodes de pose sont variables suivant les ateliers. La baudruche est déposée côté chair. A l'aide d'un couteau, l'ouvrier chasse les bulles d'air et écrase légèrement les zones crevassées. Une découpe large permet dans un dernier temps de recouvrir les bords de la bande et de rabattre ce qui reste de la baudruche côté peau.

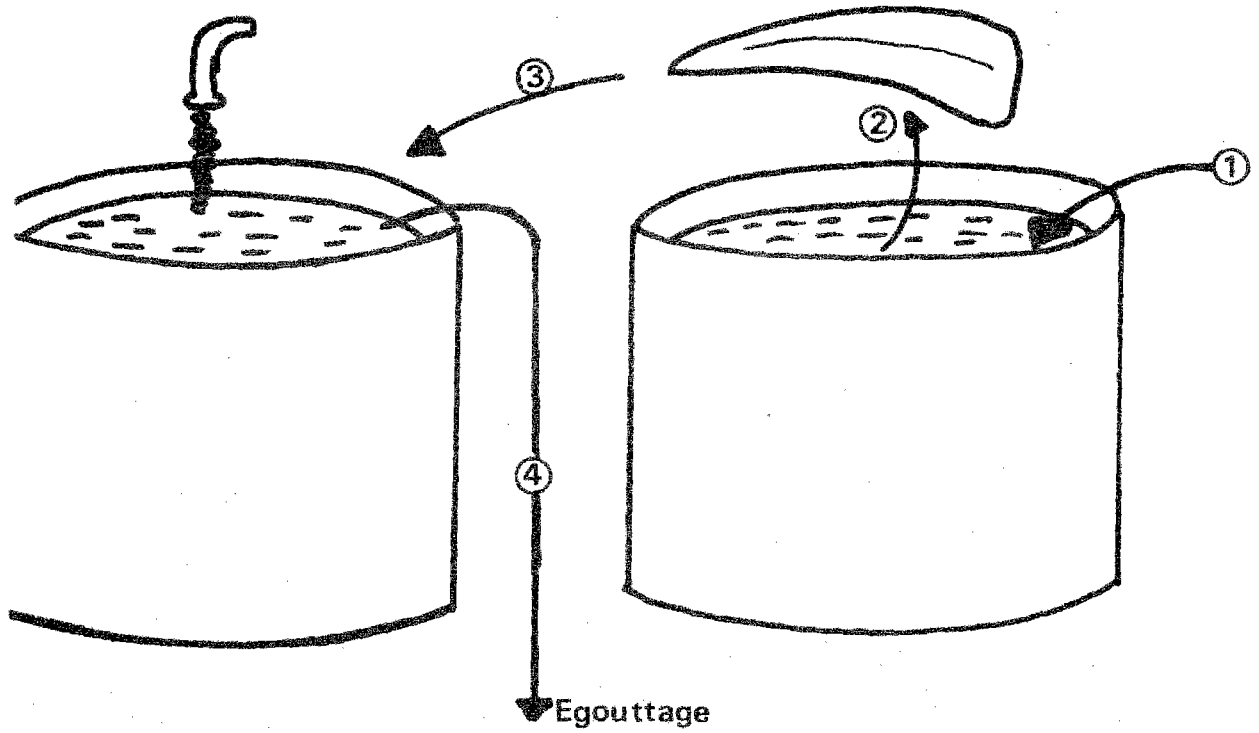
Les filets, des saumons de plus de 18 livres, classés dans les catégories "18 up" présentent un renflement au niveau abdominal. Pour éviter que le tranchage donne des tranches trop importantes, les bandes une fois salées, rincées et baudruchées, sont pendues pendant plusieurs heures (Sch.5 p.47) de manière à allonger le filet.

Séchage.

Plusieurs méthodes de séchage peuvent être utilisées. Dans



- Rincage par aspersion -

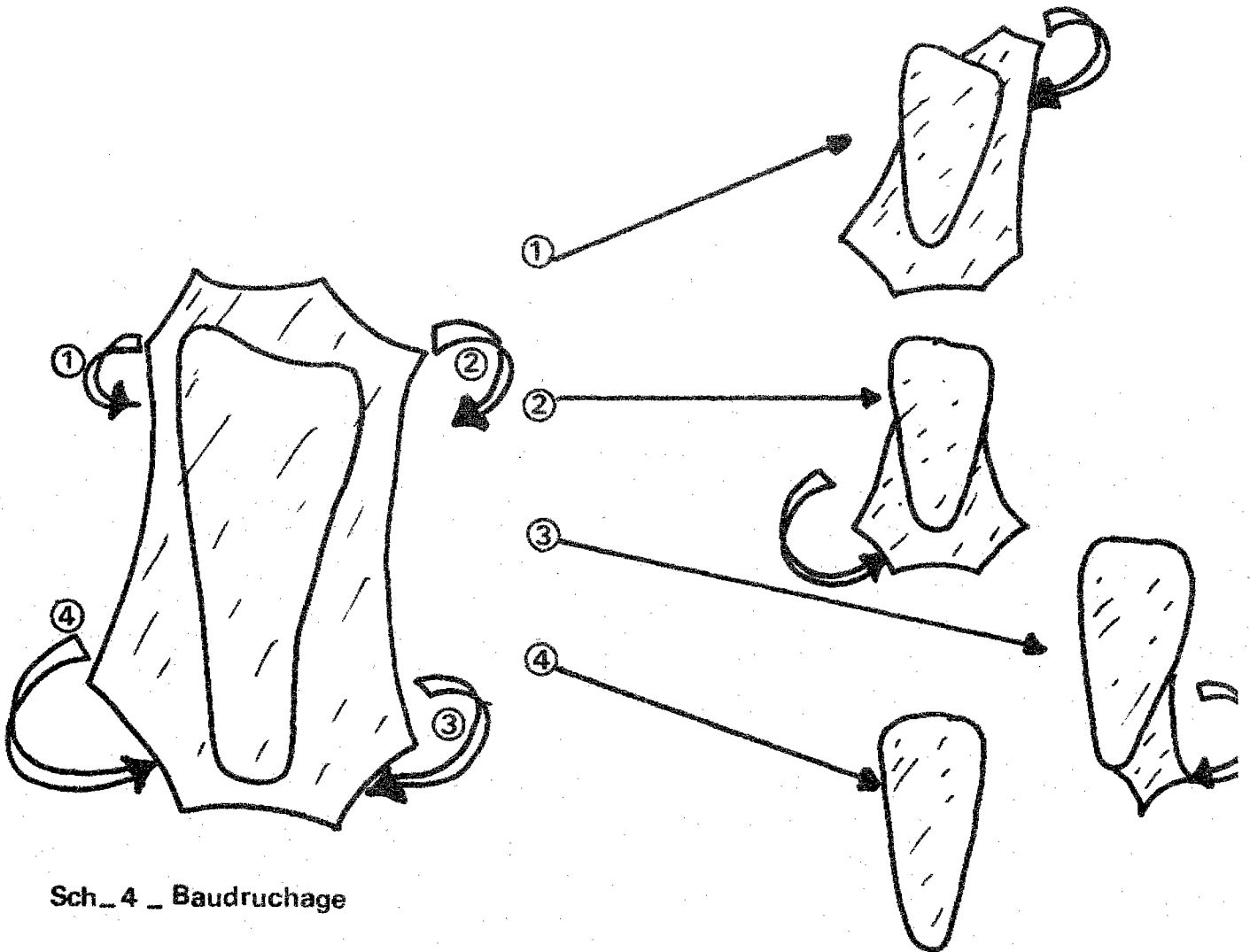
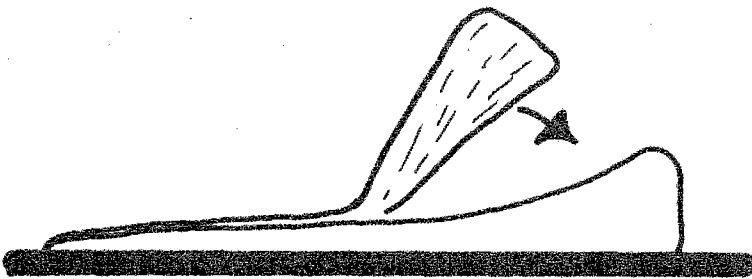
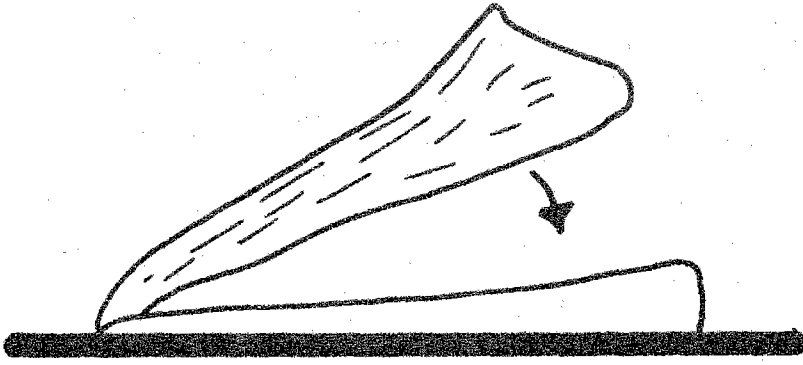


- Rincage en cuve -

Sch_3 - Rincages divers -



Rinçage par aspersion.



Sch_4 _ Baudruchage



Baudruchage

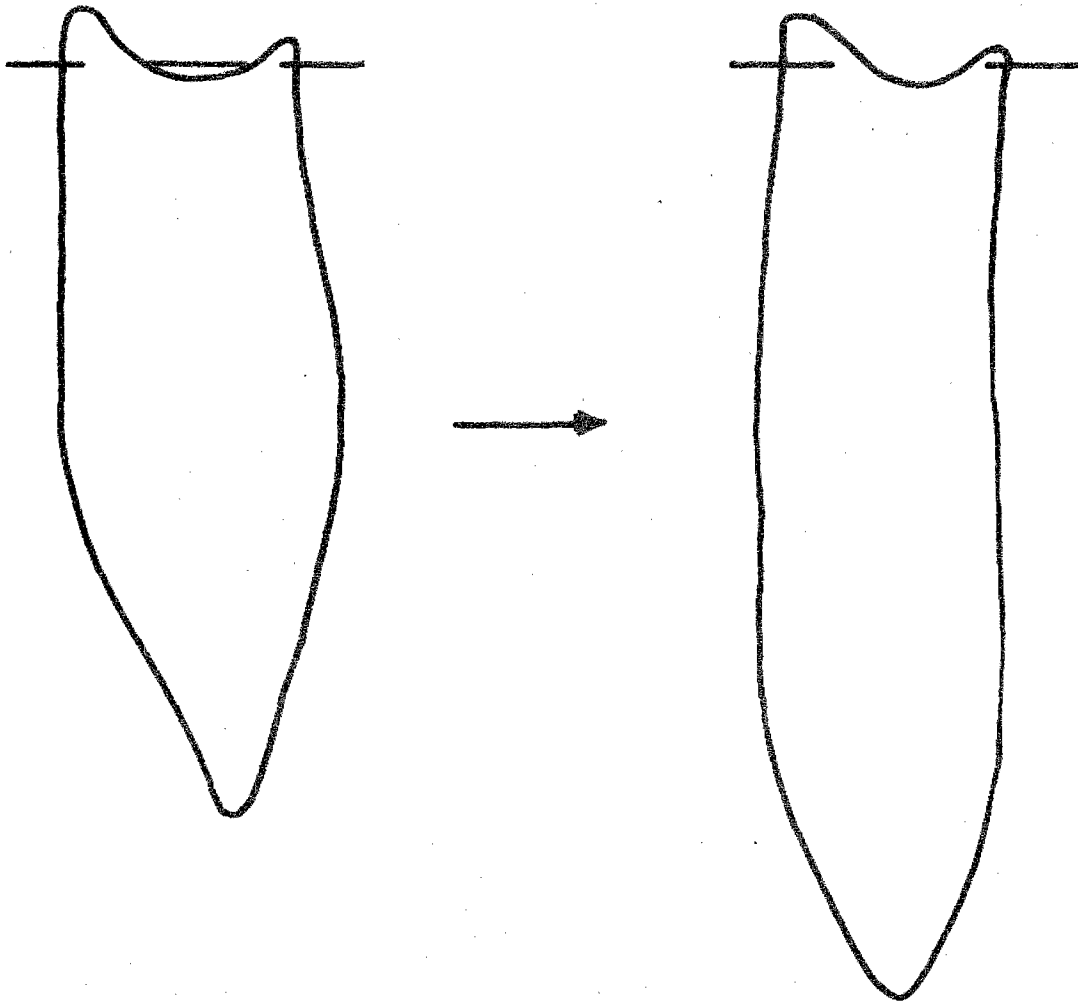
1.



2.



3.



Sch_5 - Elongation des grosses planches

certains cas les saumons sont suspendus sur des tringles en vue d'un séchage à l'air. Celui-ci est jugé suffisant lorsqu'une mince couche desséchée se forme à la surface. L'appréciation à force d'habitude est tout autant tactile que visuelle. Pour parfaire le séchage les filets sont placés dans le fumoir une nuit à l'avance pour mettre à profit le courant d'air résultant du tirage de la cheminée. Etant donné les impératifs de la production industrielle la plupart des fumeurs utilisent, à l'heure actuelle le séchage rapide dans la cellule de fumage.

Selon notre expérience la phase du séchage est primordiale pour la qualité gustative du produit fini fumé. A titre indicatif le séchage des filets de lieu noir d'un kilogramme environ demande de 2 H à 4 H à 22°C dans une enceinte ventilée.

Anciennement les filets étaient suspendus dans le séchoir ou dans le fumoir, mais ceci provoquait des déchirures musculaires. Il est préférable de disposer les filets à plat côté peau sur des grilles. D'ordinaire la perte d'eau est plus importante au séchage (5 à 6 %) qu'au fumage (2 %, 4 %) à degré de salage égal et rapport surface/poids identiques (Tableau VII p. 49).

Fumage.

Le fumage est la dernière phase du traitement. Il vise à communiquer une coloration brune plus ou moins prononcée et à lui donner une saveur spéciale plus ou moins intense suivant le goût de la clientèle. Cependant l'essentiel est d'assurer la conservation du produit grâce au pouvoir antiseptique des composants de la fumée tout en lui conservant ses qualités gustatives.

Il n'existe pas de méthode bien définie pour la conduite du fumage : la température ainsi que le temps d'exposition dépendent aussi bien du poisson et du matériel utilisé que des qualités recherchées. Le saumon peut être fumé soit à chaud (T. = 80° - 90°C) soit à froid (T° < 25°). Nous nous en tiendrons ici au fumage à froid puisque le fumage à chaud puisque le fumage à chaud a été traité au chapitre correspondant.

Le fumage à froid est pratiqué surtout en France, au Royaume Uni, dans certaines régions d'Europe et en Amérique du Nord.

. Le fumoir est allumé au matin alors que le poisson y a séjourné toute la nuit. Dans un premier temps, le feu est maintenu clair pendant

	% de perte au séchage			% de perte au fumage
	après 1 H	après 2 H	après 4 H	après 3 H à 25°C
1	3,2	3,8	6,6	8,6
2	2,3	3,6	6,2	7,8
3	2,6	3,9	6,3	8,2
4	2,6	3,3	5,9	8
5	2,2	2,6	6,2	7,03
6	1,9	3,4	6,1	7,8
7	1,8	2,75	4,0	7,7
8	1,7	2,9	5,2	6,3

Tableau VII - Perte au séchage et au fumage sur du lieu noir.

une demi heure environ afin de compléter le séchage par l'action de l'air tiède ($T^{\circ} < 28^{\circ}\text{C}$) en laissant le ventilateur ouvert en haut du fumoir pour évacuer l'air humide. Ensuite le feu est recouvert de bois, la trappe supérieure ainsi que les volets d'admission d'air à la base du fumoir sont presque totalement fermés. L'opération se poursuit pendant 8 à 10 h en réglant l'admission des fumées et l'humidité du fumoir. Si le poisson "transpire" en surface, le tirage est activé en ouvrant la trappe et les portes mais en évitant toujours que la température s'élève au-dessus de 30°C . Ce fumage léger du saumon convient à un poisson destiné à être consommé rapidement.

. Une autre méthode qui n'est plus guère employée consiste à porter le fumoir pendant 6 à 8 heures à 26°C après avoir laissé le poisson sécher toute la nuit. Puis la température est portée successivement à 30°C pendant 20 minutes, à 32°C pendant 20 minutes et enfin à 38°C pendant 20 minutes. Cette élévation de température en fin de fumage provoque une légère apparition d'huile à la surface du poisson, conférant au produit fumé une apparence brillante agréable. De nos jours, l'emploi de la baudruche rend cette technique inutile.

. L'analyse gustative du saumon fumé dans différentes conditions nous a conduit à adopter un programme de fumage type : à la suite de la période de séchage (2 à 4 h à 27°C), le poisson est fumé pendant 2 h à $2\text{ h } \frac{1}{2}$ dans les conditions suivantes :

- filets disposés à plat sur une grille,
- température de fumage de 22°C ;
- humidité relative de 70 %,
- fumée obtenue à partir de copeaux de hêtre dans un générateur de fumée ne dépassant pas 300°C .

Le fumage poursuivant la déshydratation provoque une perte de poids (tableau VIII p. 51).

Dans l'industrie la gamme des méthodes tend à se restreindre. Si l'on voit toujours du fumage tel qu'on le pratiquait il y a 50 ans, le fumage se fait généralement à plat dans des cellules de fumage alimentées par un générateur. Certains fumeurs fument encore les plus grosses bandes, pendues, mais ceci provoque l'écoulement de graisse qui laisse sur le poisson des marques indésirables. De plus en plus, même les grosses bandes sont fumées à plat.

:	:	:	:	:	:	:
: Poids des	: 600 à 700 g	: 700 à 800 g	: 800 à 900 g	: 900 à 1 000 g	: 1 000 g	:
: filets	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:
: Perte au	: 3,6 %	: 3,6 %	: 3,78 %	: 3,51 %	: 3,16 %	:
: fumage	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:

Tableau VIII. Perte d'eau pendant le fumage en fonction du poids des filets nus non salés.

Le fumage effectué, il convient pour certaines catégories de bandes d'ôter les arêtes visibles qui sont gênantes lors du tranchage.

Il y a dix ans, le saumon fumé était vendu entier, enveloppé dans des feuilles aluminium ou quelquefois dans des sachets plastiques sous vide. Cependant l'importance croissante de la vente au détail a conduit les fumeurs à présenter les bandes prétranchées. Le saumon fumé, bien qu'étant plus ferme qu'à l'état cru ne permet pas un découpage, en tranches, rapide et présentable. Pour durcir les chairs et permettre ainsi un tranchage plus pratique, les bandes de saumon à la sortie du fumoir sont mises dans un compartiment froid à - 30°C.

A ce stade deux méthodes :

- soit le fumeur pratique une congélation superficielle et dirige aussitôt le saumon vers l'atelier de tranchage ;

- soit la congélation est totale et dans ce cas il est malheureusement courant de constater que le saumon congelé en vrac dans des récipients de propreté douteuse et sans aucune protection, demeure ainsi plusieurs semaines dans des locaux servant par ailleurs à l'entreposage de la matière première nécessaire à l'atelier.

Parage (schéma 6 p. 54)

Les bandes dont la température à coeur est de l'ordre de 2°C subissent successivement un parage qui donne une forme régulière en supprimant l'excès de baudruche ainsi que les morceaux de chair indésirables. Puis la peau est enlevée au niveau caudale. La bande retournée, côté chair en-dessous est alors débarrassée de la peau. Celle-ci servira de support lors de la reconstitution suivant le tranchage.

Tranchage (schéma 7 p. 55)

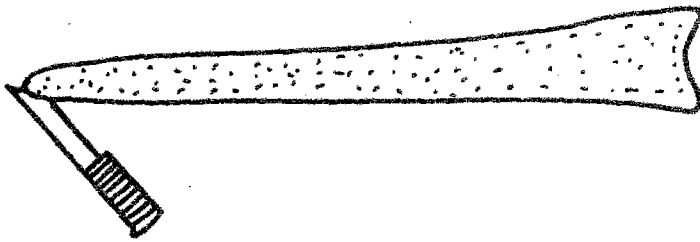
Les méthodes utilisées pour le tranchage du saumon varient suivant les ateliers.

Au tranchage à la main, guère plus employé à cause du manque de personnel qualifié et de la lenteur de la méthode, les fumeurs préfèrent soit le tranchage au couteau électrique soit le tranchage utilisant une machine dérivée de la trancheuse à jambon.

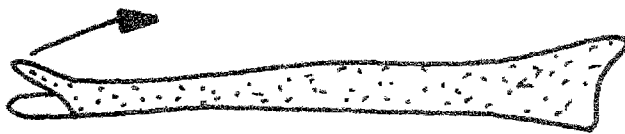
La bande partiellement congelée est donc découpée par une machine à couper le jambon dont l'angle d'attaque a été modifié. L'automatisation de ce stade serait bénéfique pour l'industriel comme pour le consommateur. En effet cette opération de tranchage emploie deux personnes par poste. Pour le consommateur une manipulation réduite se solderait par une contamination bactérienne moindre. La durée de conservation serait ainsi améliorée

Reconstitution (schéma 7 p. 55)

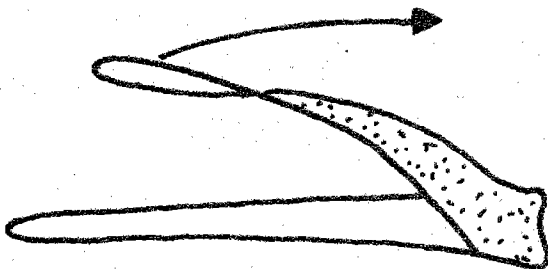
La bande de saumon découpée en tranches est ensuite reconstituée. Ce travail très délicat nécessite une habitude difficile à acquérir. Chaque tranche disposée sur la peau est séparée de la suivante par une feuille de cellophane et ainsi de suite jusqu'à la reconstitution de la bande. Le tranchage de la bande débutant le plus souvent par la partie caudale, la reconstitution se fait dans le sens inverse, c'est à dire des plus grandes tranches vers les plus minces. Les feuilles de cellophane sont légèrement plus grandes que les tranches de saumon ; ceci procure à la bande conditionnée sous vide un aspect brillant et facilite la séparation des différentes tranches lors de la consommation.



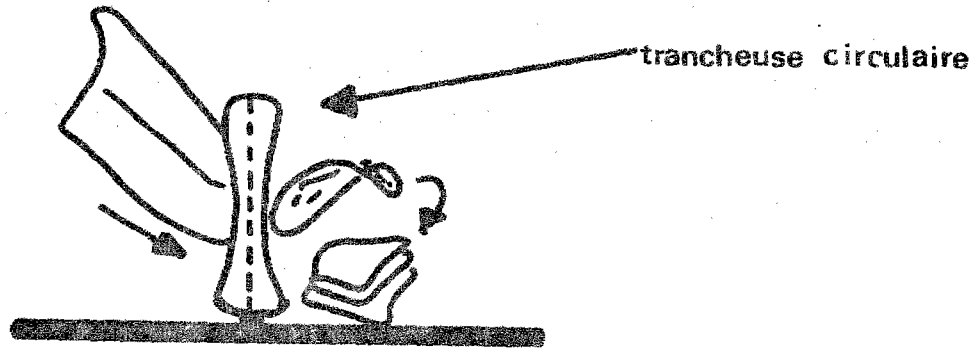
Bande coté peau



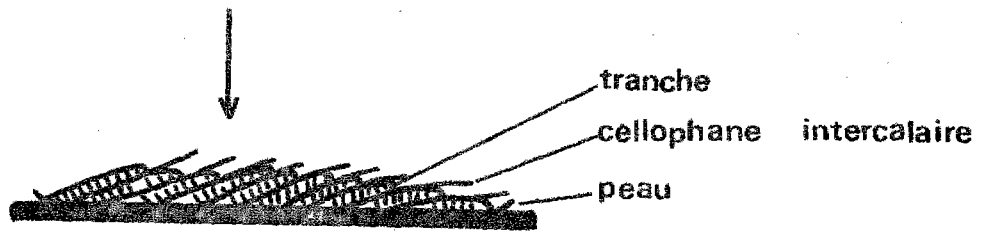
Parage de la partie postérieure
vers la partie antérieure



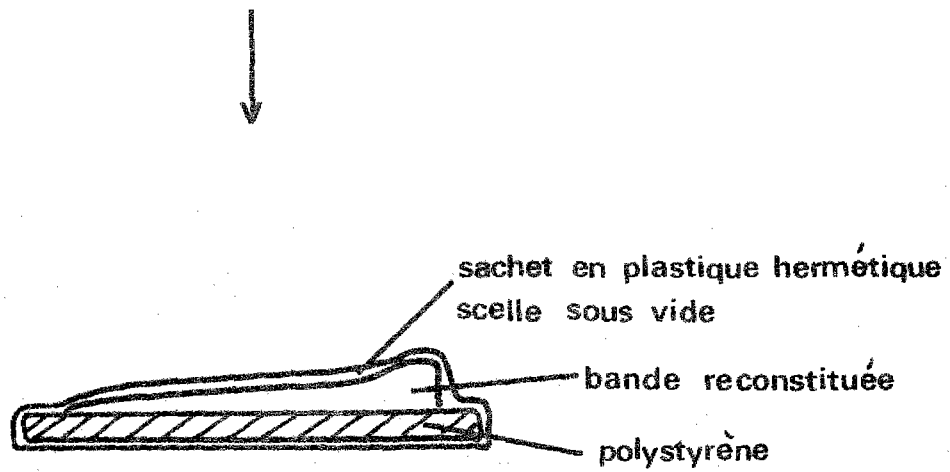
Sch_6 _ Parage d'une bande de saumon fumé



Tranchage



Reconstitution



Conditionnement sous vide

Conditionnement.

Le saumon reconstitué est placé sur un support en polystyrène, de couleur blanche de préférence ; il est introduit dans un emballage en plastique transparent et thermosoudable, de forme rectangulaire dont trois des quatre côtés sont déjà soudés. Le dernier côté est soudé après avoir fait le vide.

Le sachet en plastique rendu étanche aux liquides et aux gaz permet de prolonger la durée de conservation du saumon fumé.

Etiquetage et pesage.

Cette opération entièrement automatique délivre une étiquette sur laquelle devrait être mentionnés le poids, le prix au kilogramme, le prix de revient du paquet ainsi que la date limite de vente.

Stockage.

La plupart des petites entreprises travaillant de façon saisonnière établissent un stock de produit fini afin de faire face à la demande notamment en fin d'année. Pour ce faire elles recongèlent les bandes de saumon conditionnées sous vide, à cœur en attendant leur expédition.

Observations diverses.

Présentation du produit fini.

Outre la bande entière et la bande prétranchée reconstituée, les fumeurs présentent le saumon de façons diverses. On trouve de plus en plus dans le commerce des sachets "traiteur" contenant quelques tranches entières, voire même des tranches découpées aux ciseaux afin d'obtenir un poids bien défini (alimentation des lignes aériennes, des chemins de fer....). Une telle pratique qui nécessite des manipulations plus nombreuses devrait faire l'objet d'une hygiène très rigoureuse afin d'éviter toute contamination.

A titre de renseignement nous avons fait le compte des manipulations que subit la tranche de saumon avant consommation.

- Filetage 2 (mise en filets + retrait des arêtes ventrales)
- Salage 2 (dépôt sur les grilles + dépôt de sel)
- Rinçage 1 (action de rincer + dépôt sur égouttoir)
- Baudruchage 2 (prise de l'égouttoir + Dépôt baudruche)
- Séchage fumage 2 (mise et retrait dans le fumoir)
- Retrait des arêtes restant 1
- Congélation 1
- Parage 2 (mise sur le plan de travail + épiantage)
- Tranchage 2 (découpe + récupération)
- Reconstitution 1 ou découpe aux ciseaux 4.

En tout la tranche de saumon aura été manipulée au minimum 16 fois.

Outre ces trop nombreuses manipulations il ne faut pas omettre les sources de contamination importantes que représente l'étape de décongélation (nature de l'eau) du tranchage (difficulté pour nettoyer les tranches) et de la reconstitution.

Problèmes de parasitologie.

La plupart des fumeurs de saumon font état de la présence de parasite de couleur blanche dans les saumons du Pacifique. Cette présence décelable après décongélation touche environ de 0,5 à 2 % de la production. Il est intéressant de noter que le parasite est présent uniquement dans la partie antérieure chez le saumon argenté (O. kisutch) et plus particulièrement ceux dont le poids va de 6 à 9 livres.

Pour le consommateur, le saumon fumé, produit de luxe, est un produit de qualité. Cette relation qualité-prix pour être justifiée nécessite une matière première de qualité irréprochable. D'autre part le traitement subit par le saumon, qui a pour but de prolonger la durée de conservation tout en lui conférant les qualités gustatives recherchées par la clientèle, doit être effectué dans des conditions d'hygiène très strictes.

ROLE DU SEL NITRITE POUR LA CONSERVATION

DU SAUMON FUME.

-:-

Le saumon fumé prélevé dans les ateliers de fumage montre que la conservation n'est pas toujours ce qu'elle devrait être. Cette denrée vendue tout d'abord exclusivement dans les magasins spécialisés fait maintenant l'objet d'un commerce actif dans les supermarchés. Pour parer à une prolongation éventuelle du délai entre le fumage et la consommation, certains fumeurs ont tenté d'ajouter du nitrite de sodium au sel ce qui devait, selon eux, limiter la croissance bactérienne, maintenir la coloration de la chair et même faciliter le tranchage ultérieur.

Cette addition n'est pas autorisée car les nitrites peuvent former des nitrosamines qui sont cancérigènes. Il convient donc de savoir si ces composés se forment effectivement dans le poisson dans les conditions habituelles de préparation et si l'addition de nitrite présente un avantage quelconque.

L'emploi du nitrite est autorisé en charcuterie pour faciliter la conservation et améliorer la coloration rose des viandes salées. Par réduction le nitrite donne de l'oxyde d'azote NO qui se combine à la myoglobine en formant de la nitrosohémoglobine beaucoup plus stable que la myoglobine. En charcuterie le nitrite provient soit de la dégradation bactérienne des nitrates ajoutés lors de la fabrication, soit d'un sel nitrité à raison de 0,6 %. La formation de nitrosamines par réduction des nitrites avec les amines naturelles du poisson a été mise en évidence par SEN. La diméthylnitrosamine (DMN) a été mise en évidence par chromatographie sur couche mince et par chromatographie en phase gazeuse (7) dans un poisson riche en amines et traité au sel nitrité.

Même si la présence de nitrosamines dans le poisson n'est pas établie, leur synthèse à partir de précurseurs est possible in vivo dans le milieu stomacal pendant la digestion : la nitrosation d'amines alimentaires ou médicamenteuses est d'ailleurs favorisée par certains groupements organiques présents dans le sel alimentaire (17) (8) (29) (Thiocyanates, alcools, tanins). L'acide ascorbique (21), l'ascorbate de sodium (8), (29), (25), inhibent en réaction. En 1964, ENDER (30)

attribue à la DMN l'apparition de lésions hépatiques chez les animaux recevant une nourriture à base de farine de poisson conservée au nitrite et contenant entre 80 et 100 ppm de nitrosamines.

Aussi nous est-il paru important de savoir :

- . si les nitrites améliorent les qualités organoleptiques et la conservation du saumon fumé ;
- . s'ils forment des nitrosamines dans les conditions habituelles de fabrication.

Matériel et méthodes.

Deux lots de saumon ont été préparés en vue du fumage à froid selon la technique décrite antérieurement, mais l'un a été salé au sel ordinaire, l'autre avec un sel contenant 0,6 % de nitrite de sodium. Les filets ainsi préparés ont été mis dans des sachets en film plastique fermés sous vide. Puis chaque lot a été subdivisé en deux et entreposé soit à + 2°C, soit à + 15°C.

- lot A - salé au sel ordinaire - entreposé à + 2°C
- lot B - salé au sel nitrité - entreposé à + 2°C
- lot C - salé au sel ordinaire - entreposé à + 15°C
- lot D - salé au sel nitrité - entreposé à + 15°C.

La teneur en phénol a été déterminée par colorimétrie du dérivé formé avec la 4 aminoantipyrine (cf. annexe). La teneur qui correspond au goût de la clientèle se situe aux environs de 1 mg/100 g. Elle évolue peu au cours de la conservation (cf. annexe).

L'évolution des filets a été suivie chaque semaine pendant 8 semaines. Les examens comportaient :

- un examen organoleptique ainsi que la mesure des teneurs en eau, en sel, en phénol total, en nitrite ;
- le dosage du nitrite résiduel par la méthode à la sulfanilamide de GRIESS ;
- la recherche des nitrosamines par la méthode d'extraction de SEN (31) modifiée (23) suivie de la révélation selon PREUSMANN (26) ;
- la mesure de l'altération par dosage de l'azote volatil, des produits de dégradation de l'A T P (20) et de l'histamine (22) ;
- un examen bactériologique comprenant une numération de la flore aérobie totale sur une gélose à l'eau de mer incubée pendant une semaine à la température de 20°C, la recherche des staphylocoques, des vibrions et des proteus.

La méthode de SEN et PANALAKS (31) (23), consiste en une extraction en milieu alcalin des nitrosamines du broyat de poisson par du chlorure de méthylène. Après élimination des amines non nitrosées par passage en

milieu acide (pH 2,1) la mise en évidence des nitrosamines est rendue possible en chromatographie sur couche mince (méthode de PREUSSMANN) : l'éluion à l'aide d'un mélange (Benzène-Méthanol) suivie d'une pulvérisation d'un mélange de diphénylamine et de chlorure de palladium permet après irradiation par U V à ondes courtes de faire apparaître les nitrosamines sous forme de taches violettes.

Résultats et Discussion.

Rendement et teneur en sel.

Pendant la préparation, le filet perd 8 à 12 % de son poids. La perte est due essentiellement à la déshydratation résultant du salage. Elle est d'autant plus forte que les filets sont petits : plus le rapport surface/poids augmente, plus la perte de poids est importante.

La perte de poids est de l'ordre de celles trouvées habituellement (tableau VIII p. 61 , fig. 20 p. 62) lors de nos expériences. Une perte supérieure à 10 % entraîne une sècheresse du produit fumé et détériore ses qualités organoleptiques.

La teneur en chlorure de sodium évolue peu au cours de la conservation (tableau VIII p. 61 , fig. 21 p. 63). Elle est indépendante de l'addition de nitrite.

Caractères organoleptiques.

Le consommateur est habitué à trouver dans le saumon fumé une certaine association de la texture, de la couleur et de la saveur. Aussi avons nous recherché pendant la durée de l'essai les modifications de la texture et de la couleur ainsi que l'apparition et le développement des saveurs anormales.

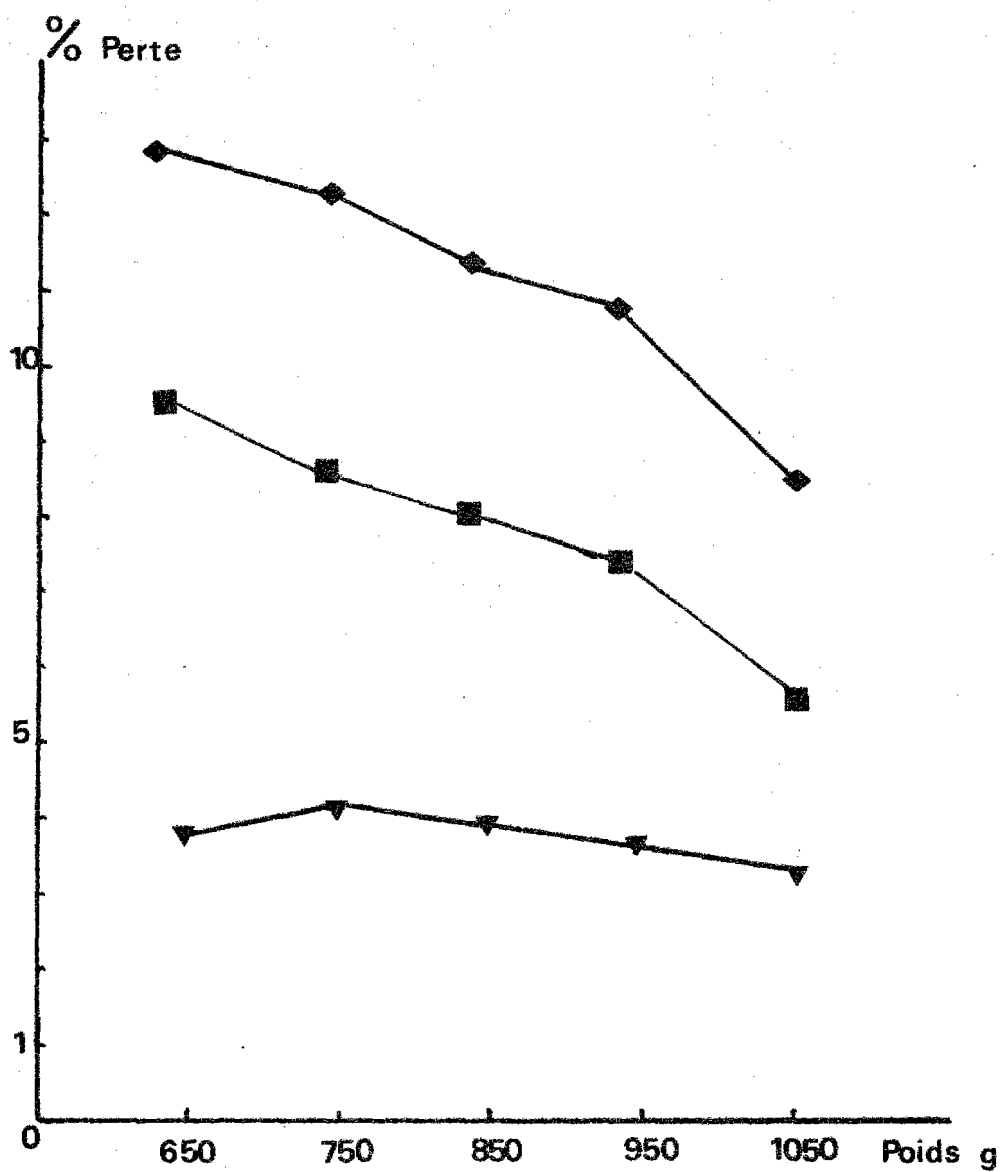
Nous n'avons noté aucune différence perceptible de la couleur entre les échantillons traités et ceux non traités ni aucune évolution au cours du temps.

Les détériorations de la texture et de la saveur ont été notées avec le système de cotation suivant :

Intensité du défaut	Tableau	Graphique
absent	-	0
très léger	±	1
léger	+	2
net	++	3
prononcé	+++	4
très prononcé	++++	5

Poids en g	Filets de 600 à 700	Filets de 700 à 800	Filets de 800 à 900	Filets de 900 à 1 000	Filets de 1 000 à 1 100
Perte moyenne en poids% après salage	9,48	8,67	8,03	7,5	5,43
Perte moyenne en poids% après salage fumage	3,62	4,03	3,78	3,51	3,16
Perte totale en poids %	12,71	12,30	11,40	10,79	8,4
Eau % poids humide (moyenne)	65,98	70,66	73,70	67,02	68,26
NaCl % poids humide (moyenne)	6,46	6,18	6,68	6,30	5,68

Tableau VIII .- Perte à la fabrication lors du fumage du saumon (en %)

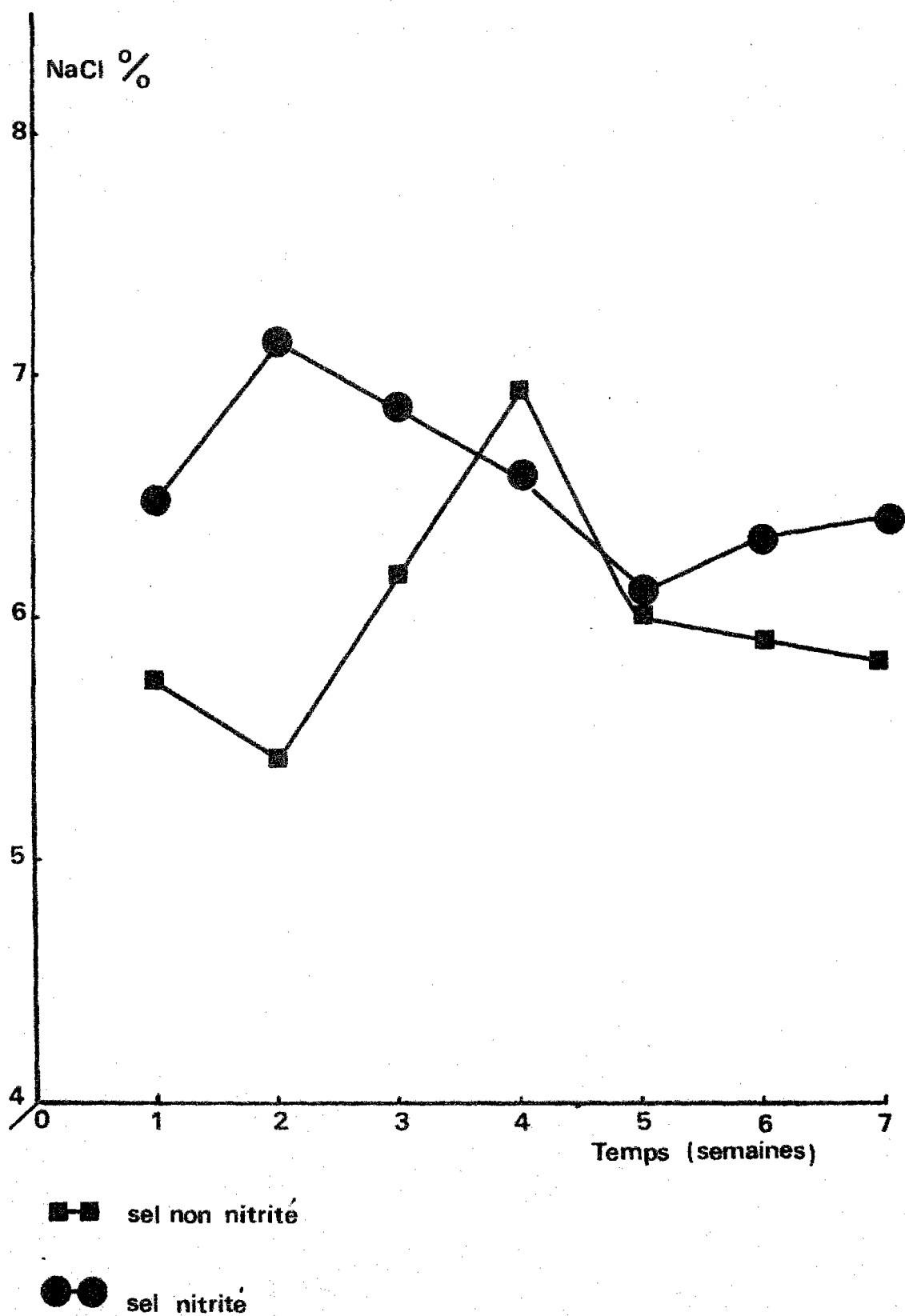


▼▼ perte au séchage_fumage

■■ perte au salage

◆◆ perte totale

Fig_20_ Perte en poids au cours des différents stades du fumage en fonction du poids du filet cuit



Fig_21_Dosage du chlorure de sodium par coulométrie en fonction de la conservation

Pendant les deux premières semaines aucune anomalie n'a été relevée.

Avec le temps, on constate un amollissement de la texture, la chair devient plus ou moins pâteuse, des saveurs amères et acides apparaissent. Les défauts commencent à être perceptibles à partir de la troisième semaine ; ils évoluent plus rapidement sur les échantillons conservés à + 15°C que sur ceux placés à + 2°C (tableau IX p. 65, fig. 22 et 23 p. 66 - 67).

L'influence de la température d'entreposage est notable. Par contre la présence de nitrite n'a aucun effet bénéfique.

Il semble donc que le saumon fumé puisse être conservé en bon état à + 15°C pendant deux semaines environ. Après un mois de conservation les défauts deviennent nettement apparents dans les lots conservés à + 15°C. A notre avis, ils n'étaient plus commercialisables. Les échantillons gardés à + 2°C atteignent le même stade au bout de six semaines.

Teneurs en nitrites et en nitrosamines.

La teneur en nitrite résiduel diminue rapidement pendant les 3 premières semaines, dans les lots conservés à + 15°C comme dans ceux conservés à + 2°C (fig. 24 p.68). Le témoin est un saumon salé 4 heures au sel nitrité, rincé et égoutté.

Ces résultats rejoignent ceux de B.D. EAKES obtenus sur le porc salé gardé à deux températures de conservation (4°C - 29°C) (6) . La teneur en nitrite diminue au cours du temps comme nous l'avions déjà noté sur du hareng. (3)

Cependant la méthode utilisée est contestée par FROUIN(12)(13) qui affirme au moins en ce qui concerne les viandes, "les méthodes normalisées de dosage des nitrates et nitrites ne sont pas exactes. Le nitrite est très probablement réduit complètement et fixé sous forme NO par de nombreux composés avec lesquels les réactifs de dosage sont en compétition".

Température		Durée d'entreposage (semaines)						
		1	2	3	4	5	6	8
2°	T	-	-	-	-	+	+	++
	S	-	-	-	-	+	+	++
2° NaNO ₂	T	-	-	±	-	±	+	++
	S	-	-	+	+	+	++	++
15°	T	-	-	-	+	++	++	+++
	S	-	-	-	++	++	++	++++
15° NaNO ₂	T	-	-	±	±	+	+++	+++
	S	-	-	+	++	+++	+++	++++

Tableau IX.- Caractères organoleptiques.

T : texture
S : saveur

- : absence

± : très léger

+ : léger

++ : net

+++ : prononcé

++++ : très prononcé

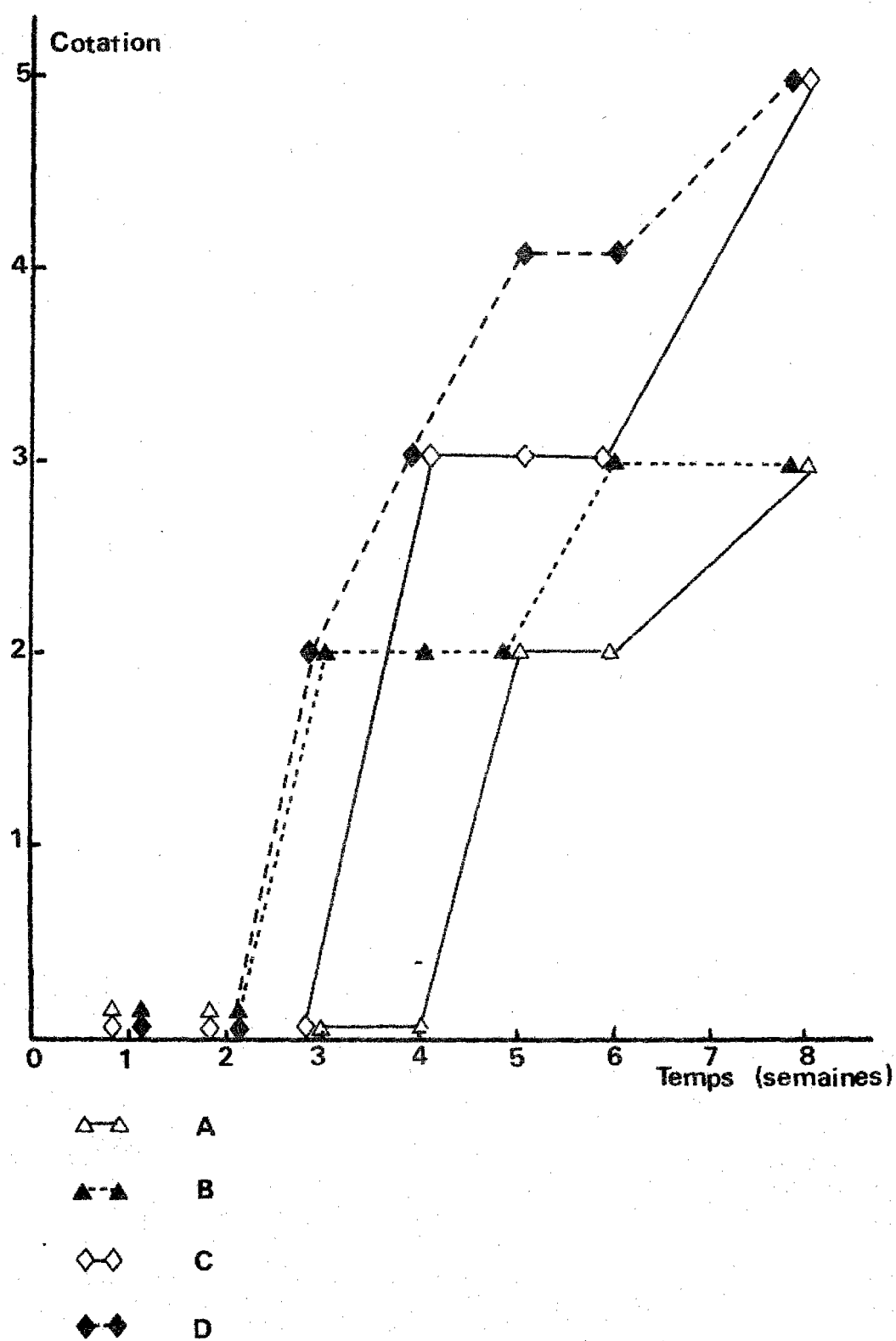
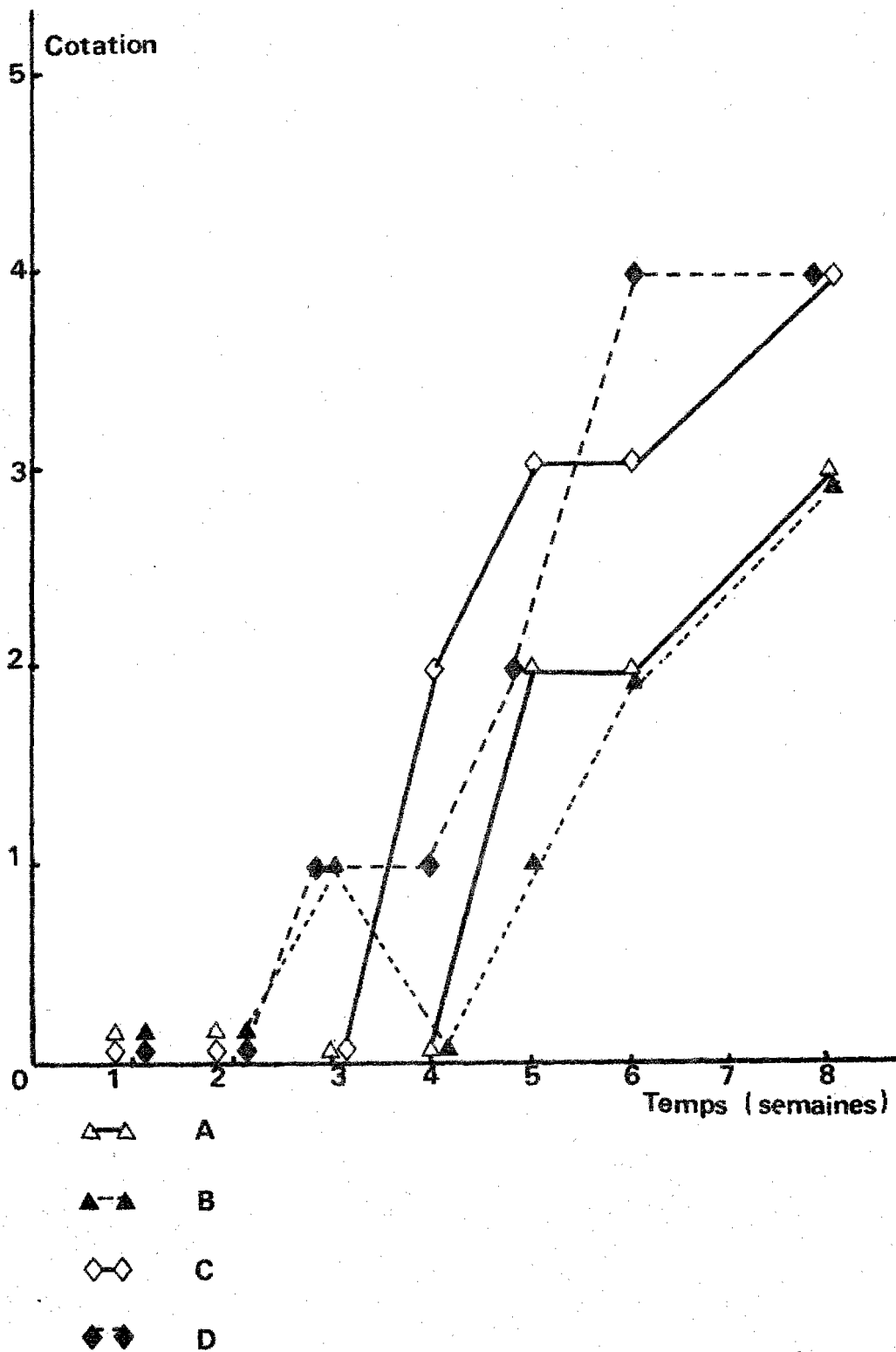
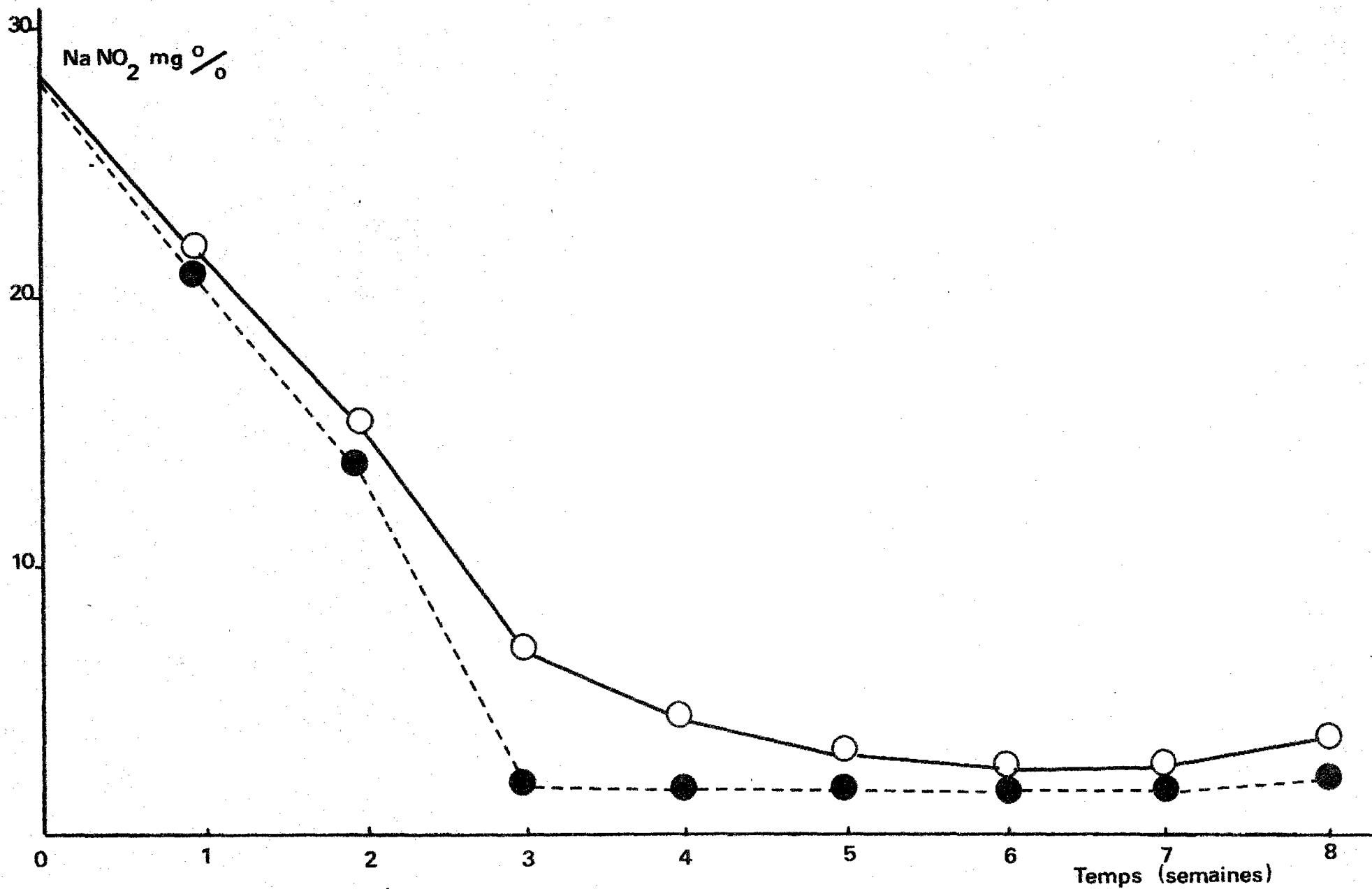


Fig.22-Evolution de la saveur en fonction de la durée de conservation



Fig_23_ Evolution de la texture en fonction de la duree de conservation



Fig_24 Evolution du nitrite de sodium en fonction de la duree de conservation

●-● Saumons conservés à 15°C - ○-○ Saumons conservés à 2°C

Les nitrosamines ont été **recherchées** par la méthode de SEN et PANALAKS (31) (23). L'extraction suivie de la révélation par la méthode de PREUSMANN (26) permet de mettre en évidence 5 µg de nitrosamines pour 100 g de poisson.

La recherche systématique des nitrosamines dans chaque échantillon traité au sel nitrité, ainsi que sur le témoin au temps zéro s'est révélée négative.

Mesures de l'altération.

Nous avons suivi l'altération du produit par quatre techniques : la formation de bases azotées volatiles, celle de l'hypoxanthine, celle de l'histamine, enfin par l'évolution de la flore bactérienne.

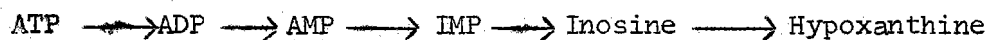
Bases azotées volatiles.

Les bases azotées volatiles ont été dosées par la méthode de CONWAY. Les résultats sont exprimés en pourcentage d'azote total (fig. 24 p. 70). La formation d'azote volatil dépend essentiellement de la température d'entreposage : l'adjonction de nitrite n'a pas d'effet notable. Lorsque la teneur en ABVT dépasse 0,5 % d'azote total, la détérioration des caractères organoleptiques devient sensible.

Produits de dégradation de l'ATP (20).

- Principe de la mesure.

Lors de sa dégradation l'ATP donne successivement les produits suivants (p. 72) :



Les premières étapes de cette dégradation sont très rapides.

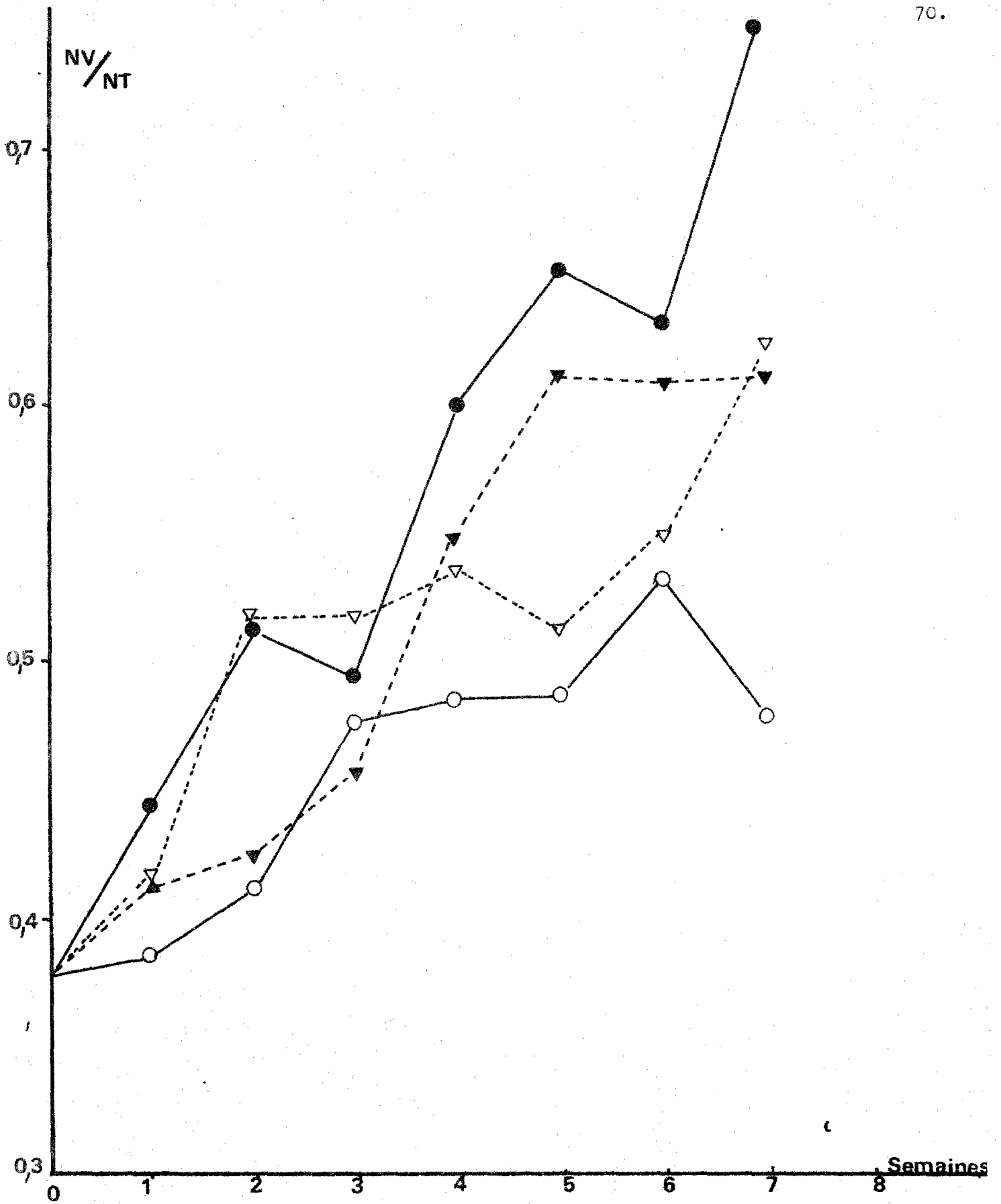


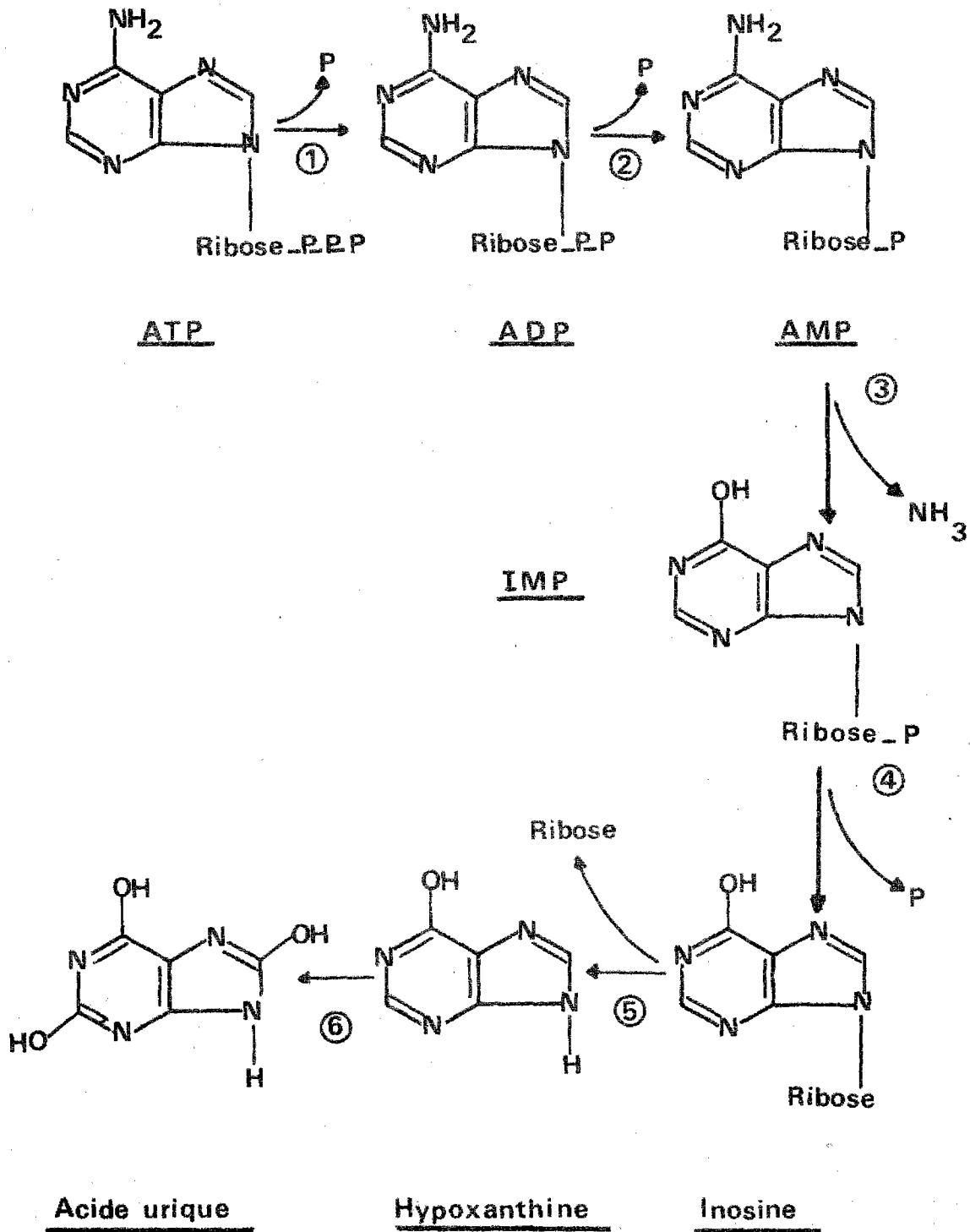
Fig.25. Evolution du rapport NV/NT en fonction du temps de conservation

- Saumon fumé conserve à 15°C
- " " " " 2°C
- ▽▽ " " traité au sel nitrite
- ▼▼ " " non " " " "

Tout l'A T P se transforme en quelques heures en A D P puis en A M P et I M P. L'I M P va ensuite se transformer plus lentement en inosine (Ino) et hypoxanthine (Hx). La relation entre les teneurs de Hx, Ino, et I M P dépend de l'état d'altération. SAITO et ses collaborateurs ont proposé d'exprimer la qualité du poisson frais par un facteur K égal au rapport :

$$K = \left(\frac{(INO + Hx)}{(INO + Hx) + IMP} \right) 100$$

Le dénominateur restant à peu près constant, ce rapport croît comme le numérateur, c'est à dire comme la teneur en Ino + Hx.



- ① Pyrophosphatase
- ② Pyrophosphatase
- ③ Désaminase
- ④ Phosphatase
- ⑤ Nucléoside - hydrolase
- ⑥ Xanthine - Déshydrogénase

Le dénominateur restant à peu près constant, ce rapport croît comme le numérateur, c'est-à-dire comme la teneur en Ino + Hx.

L'examen des courbes montre que la valeur de K augmente plus rapidement à + 15°C qu'à + 2°C, mais l'influence du nitrite peut être considérée comme nulle (fig. 26 p. 74).

La valeur de K atteint son maximum entre 3 et 4 semaines à + 15°C et 2 semaines plus tard à + 2°C, soit approximativement au moment où on commence à percevoir la détérioration des caractères organoleptiques. Avec cette technique de mesure de l'altération, la valeur limite à considérer serait donc le maximum atteint et non une valeur arbitrairement choisie.

L'histamine.(22)

L'histamine provient de la décarboxylation de l'histidine par voie bactérienne. Nous avons constaté antérieurement que des teneurs de quelques mg pour 100 g correspondaient à une détérioration nette des caractères organoleptiques (10.20). Aussi avons-nous recherché si ce composé pouvait se former dans nos conditions d'expérience. En travaillant par chromatographie sur couche mince nous n'avons pu mettre en évidence aucune tâche spécifique de l'histamine (sensibilité de la méthode de 0,5 mg/100 g). Ceci peut s'expliquer par les températures de conservation choisies, qui sont trop basses pour permettre un développement abondant de *Proteus* et par conséquent la formation d'histamine.

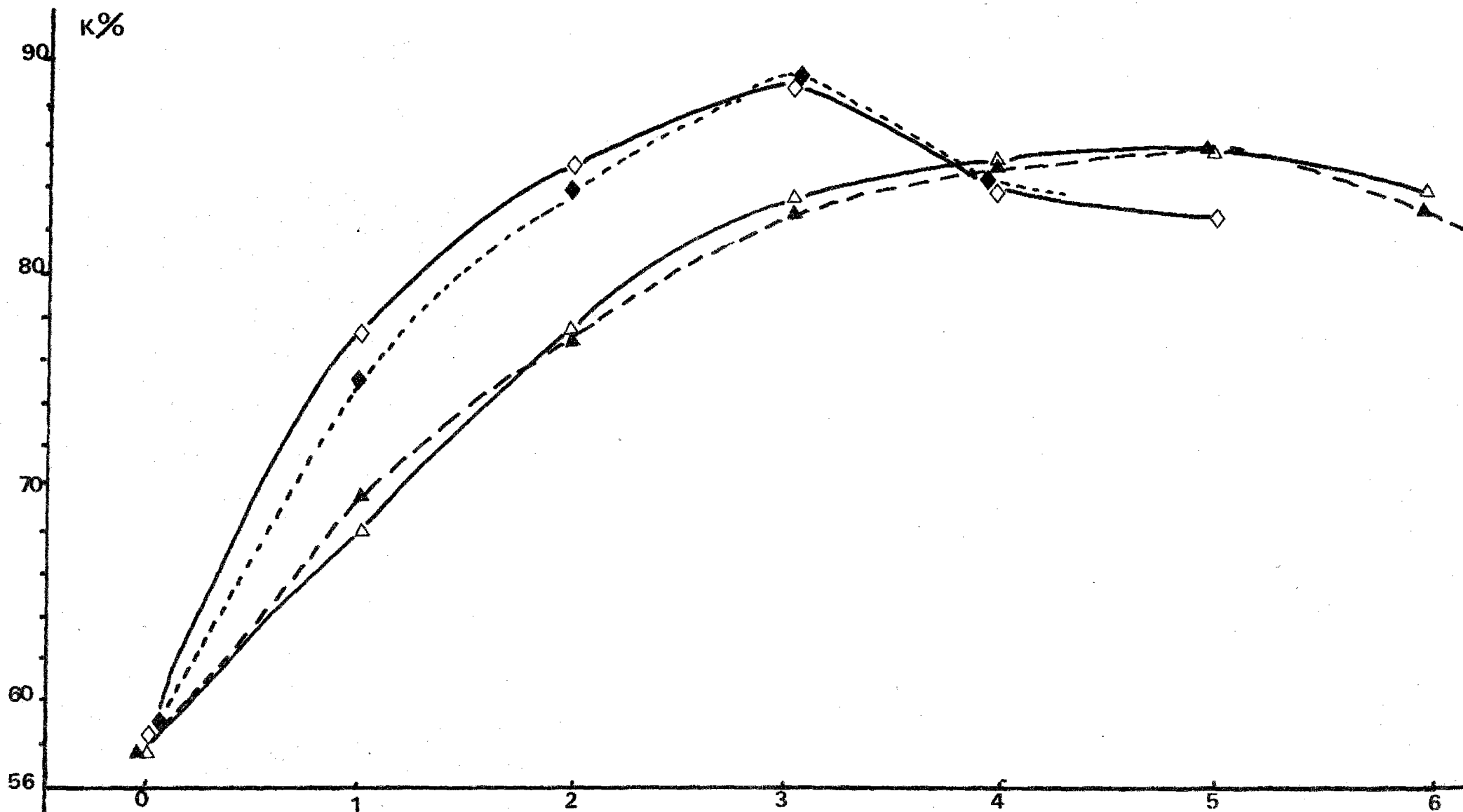
Evolution de la flore bactérienne.*

Les produits fumés ont été examinés comparativement à un témoin non fumé. Nous avons dénombré la flore bactérienne totale et recherché la présence éventuelle de vibrions, de staphylocoques et de *proteus*.

Le nombre de bactéries aérobies est très faible au départ . Il augmente nettement plus vite et atteint des valeurs plus élevées dans les lots conservés à + 15°C que dans ceux entreposés à + 2°C (fig. 27 p. 75).

La recherche des vibrions, des staphylocoques et des *proteus* s'est révélée négative dans tous les cas.

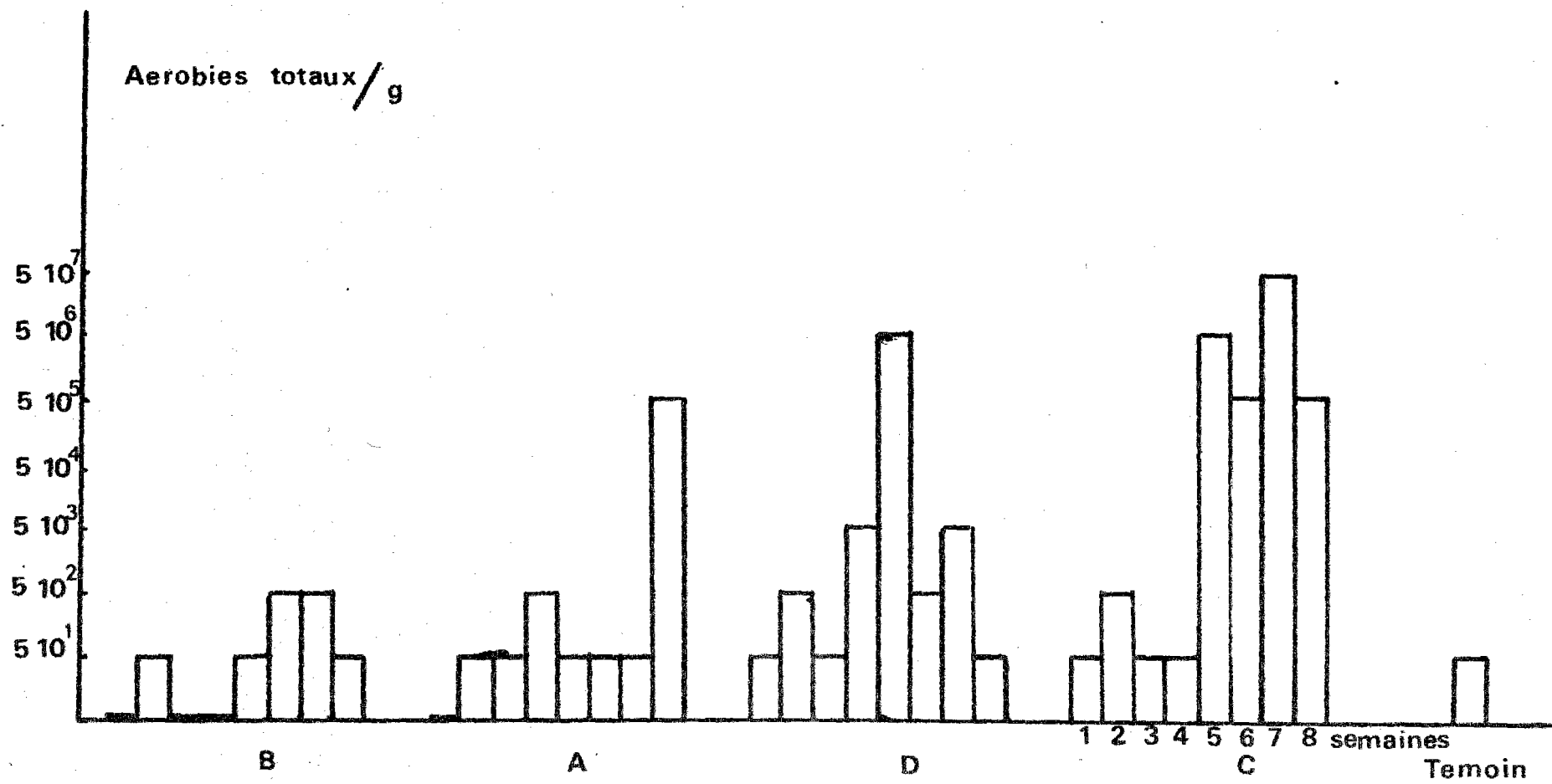
* Nous remercions M. CAMPELLO d'avoir assuré cette partie de notre travail.



Fig_26_ Evolution du facteur K en fonction de la durée de conservation

Semaines

- △ △ A
- ▲ ▲ B
- ◇ ◇ C
- ◆ ◆ D



Fig_27_ Evolution des aérobiees totaux dans le saumon fumé

Le dénombrement de la flore anaérobie n'a pas été effectué, un vide satisfaisant n'ayant pu être obtenu par suite d'un mauvais fonctionnement de la machine employée pour sceller les sachets.

La présence de nitrite semble avoir un effet favorable, cependant l'effet antibactérien du nitrite ne se traduit pas par une amélioration des caractères organoleptiques.

Il convient de mentionner que la population microbienne est moins nombreuse que celle rencontrée dans des saumons préparés par l'industrie, probablement parce que la contamination initiale est très faible car de bonnes conditions d'hygiène sont plus faciles à obtenir dans un laboratoire traitant de faibles quantités que dans une usine.

Les analyses chimiques et bactériologiques aussi bien que les examens organoleptiques ne font apparaître aucun avantage à l'emploi du nitrite de sodium lors du salage à sec du saumon destiné à la fumaison. L'obtention du produit fumé de qualité supérieure ne nécessite pas l'utilisation de sel nitrité. Les facteurs technologiques déterminants sont le taux de salage qui doit être modéré, un fumage correct et surtout une température de conservation qui doit être maintenue au-dessous de 2°. Dans ces conditions le saumon fumé, emballé sous vide se conserve parfaitement pendant trois à quatre semaines. Le délai de trois semaines après la fabrication devrait être retenu pour fixer la date limite de vente de manière à laisser au consommateur un délai de quelques jours avant consommation.

En annexe, nous présentons les méthodes d'étude qualitative et quantitative des produits suivants :

- azote total et azote volatil
- chlorures
- eau
- histamine
- nitrite
- nitrosamine
- phénols

ainsi que l'étymologie, les noms vernaculaires et un décompte des rayons principaux des nageoires anales....

Dosage de l'azote volatil total et de la triméthylamine

Extrait du livre du CONWAY consacré au

microdosage de l'azote ammoniacal.

édit. Crosby - Lockwood, 1947

Principe.

La méthode de microdiffusion de Conway consiste à doser les corps volatils en les déplaçant par un réactif non volatil et en les absorbant par une liqueur appropriée. Les solutions sont placées respectivement dans les deux compartiments concentriques d'une capsule spécialement construite qui est fermée hermétiquement par un couvercle rodé.

NH_3 libéré de la chambre extérieure par addition de base suivant la méthode habituelle est absorbée dans un mélange d'ac. borique + indicateur dans la chambre centrale (légèrement rougeâtre). Le pH du mélange avant absorption est à peu près 5,0. Pendant l'absorption de NH_3 , pH s'élève jusqu'à 8 (la "force" du mélange est réglée pour qu'il ne puisse s'élever au-dessus).

Après incubation, titrage jusqu'à un rouge faible permanent au moyen d'acide titré. L'indicateur = rouge de méthyle + vert de bromocrésol est un mélange plus commode que le rouge de méthyle + bleu de méthylène préconisé par d'autres.

Titrer par ac. N/50 en burettes de Conway ou simplement en micro-burette graduée en 1/50. Le virage est entre le vert et le rouge pH = 5,0 à 5,1.

Solution.

Acide borique - La concentration dépend un peu de la teneur supposée en NH_3 . Jusqu'à 300 γ N ammoniacal 1 % suffit.

Pour 1 litre de réactif 10 g d'acide borique le plus pur mis en fiole d'1 litre + 200 ml d'alcool + 700 ml d'eau. L'ac. borique se dissout, ajouter 10 ml de l'indicateur mélange (vert bromocrésol + rouge méthyle). Mélanger. Amener à la couleur voulue du rouge faible, ce qui demande habituellement une faible addition acide. Compléter au trait.

Indicateur - Vert de bromocrésol 0.033 % + rouge de méthyle 0.066 % dans l'alcool. Se garde indéfiniment.

Acide titré - N/50 convient jusqu'à N ammoniacal = 300

Remarques.

A l'équilibre 99 % de l'ammoniaque est absorbé.

Quand l'absorption de NH_3 est importante et le titrage prolongé, le

virage disparaît un peu. En laissant de côté quelques minutes le vrai virage est mieux saisi un moment plus tard.

Erreur avec matériel habituel, erreur de pipettage, etc. 0,5 %.

Erreurs dues aux sels - L'addition de sels dans la chambre externe modifie la tension de $\text{NH}_3 \cdot \text{K}$ + accroît la tension de vapeur beaucoup plus que $\text{Na} +$ en particulier à l'état de CO_3K_2 ou de métaborate.

L'ordre des tensions de vapeur croissante est Mg , Ca , Li , NH_4 , Na , K , I , H_2 , Cl , NO_3 , C_2O_4 , SO_3 , F , CO_3 .

Introduire au centre de cellule de Conway 1 ml de solution borique. Dans la couronne extérieure, mettre 1 ml de défécât trichloracétique (voir document particulier).

Cas du dosage de l'azote volatil total.- Ajouter 1,5 ml eau, couvrir partiellement avec le couvercle graissé de façon à assurer ultérieurement l'étanchéité de l'enceinte. Laisser couler rapidement 1 ml de solution saturée de CO_3K_2 . Fermer. Faire tourner doucement la capsule pour assurer le mélange des réactifs. Incuber 1 h $\frac{1}{2}$ à 40°C ou 2 h à 35°C.

Titrer par ClH 0,02 N avec une burette divisée en 1/50 ml.

Cas de dosage de la triméthylamine.

Même technique que pour l'azote volatil total en remplaçant 0,5 ml eau par 0,5 formol neutralisé. Agiter en tournant la capsule de façon à ce que : NH_3 et les amines primaires et secondaires soient bloquées avant l'addition de CO_3K_2 .

Dosage des chlorures.

Principe.

Le titrage automatique des ions chlore est effectué dans un chlorimètre.

Les ions argent produits par un courant constant passant entre deux électrodes d'argent se combinent avec les ions Cl^- de l'échantillon et précipitent comme chlorure d'argent. Quand tous les Cl^- ont été précipité, des ions argent libres commencent à apparaître et la conductivité de la solution change.

Produits.

Tampon acide : 10 ml ac. nitrique RP

100 ml ac. acétique RP

Compléter à 1 litre avec H_2O .

Gélatine : en solution à 2 % dans l'eau, se dissout à chaud.

Solution standard de NaCl à 200 mg/litre.

Matériel.

n bécher de 250 ml

n fioles de 200 ml

n + pipettes de 5 ml.

Technique.

- Extraction.

2 g de chair homogénéisée sont broyés à l'ultra turrax avec 100 ml d'eau.

Rincer la tige avec H_2O de façon à obtenir 200 ml environ de solution (200 --- 180 - 190).

Mettre à l'ébullition 10 mn.

Laisser refroidir quelques minutes et filtrer le tout sur laine de verre.

Compléter à 200 ml en fiole jaugée.

- Mesure faite sur 5 ml de la solution ou sur une dilution appropriée.

25 ml de tampon acide dans le bécher + 1 ml de gélatine (les électrodes doivent être bien propres) + 5 ml de solution standard ; abaisse le bouton "Conditionnement".

Ajouter à nouveau 5 ml de solution standard ; mettre sur "Titrate" le chlorimètre doit indiquer 200 ± 1 .

Faire des mesures. A chaque changement de tampon reconditionner et retitrer.

- Calcul.

- Calcul.

Sans dilution :

si x est le nombre de $\text{mg Cl}^-/\text{litre}$ lus sur l'appareil
la solution g % g = $\frac{16,48 \times x}{1\ 000}$

Dosage d'azote total

Matériel.

Matras kjeldahl 300 cc

Appareil à distiller : générateur vapeur + ampoule + réfrigérant
+ allonge + bécher pyrex 400 cc
burette automatique 20 cc divisée en 1/20
agitateur magnétique.

Produit.

acide sulfurique RP (d = 1,83

catalyseur à broyer (sulfate de potassium cristallisé RP 256 g
(sulfate mercurique RP 40 g
(sélénium pur en poudre 8 g

Attendre 12 heures avant d'ouvrir le bol (irritation des
muqueuses nasales).

lessive de soude RP (d = 1,33)

solution hyposulfite de sodium 40 %

ac. borique : 10 g d'acide RP cristallisé + 200 ml alcool + 700ml
eau + 10 ml indicateur (3,3 ml vert de bromocrésol
0,1 % + 6,6 ml rouge de méthyl à 0,1 % tous deux
dans l'alcool)

Ajuster pH 5, eau Q.S. 1 000.

acide chlorhydrique 0,7143 N dont 1 ml ----- 10 mg N.

Prise d'essai.

Peser sur une feuille d'aluminium :

- poisson frais ou en conserve (homogénéisé si couverture aqueuse) 4 g
- soupes et produits liquides assimilés 10 g
- poisson salé, séché, semi-conserve, autolysat 2 g
- farine de poisson 1 g

Technique.

Introduire dans le matras : prise d'essai + catalyseur (1 mesure
~~10~~ 10 g) + 20 g SO_4H_2 .

Chauffer sur la rampe en agitant de temps à autre. Après évapo-
ration de l'eau obturer le col par une boule de verre soufflé. Poursuivre
jusqu'à décoloration du liquide refroidi.

Brancher pour distillation. Neutraliser par 80 ml env. soude
(attention réaction brutale). Ajouter 5 ml hyposulfite. Ouvrir l'arrivée
de vapeur.

Titrer au fur et à mesure par ClH jusqu'à retour stable à la

teinte rouge initiale de l'acide borique.

Macération pour dosage d'azote non protéique ou volatil

Matériel.

Broyeur turmix
Eprouvette 50 cc.

Produits.

Solution acide trichloracétique à 20 %.

1°) Poissons frais.

100 g de muscle dépouillé grossièrement haché, représentant l'échantillon moyen + 50 ml d'eau (°). Broyer au turmix en passant successivement les 3 vitesses pour obtenir une bouillie liquide. Ajouter 50 ml sol. trichloracétique en s'arrangeant pour rincer complètement la paroi du bol. Mélanger environ 1 mn. Filtrer sur filtre à plis ordinaires (Durieux 120).

2°) Poisson salé supposé à 55 % eau.

40 g coupé en gros dés	}	suivre à (°)
+ 100 ml eau		
+ 50 ml trichloracétique		

3°) Poisson séché supposé à 40 % eau.

25 g grossièrement dilacéré	}	suivre à (°)
+ 100 ml eau		
+ 50 ml sol. trichloracétique		

4°) Semi-conserve (cf. poisson salé). Additionner éventuellement d'une parti aliquote de couverture.

5°) Farine de poisson.

10 g	}	suivre à (°)
+ 100 ml eau		
+ 25 ml sol. trichloracétique		

Dosage d'eau.

Par dessiccation à l'étuve (15 < eau % < 100).

Matériel.

Capsules cylindriques fond plat (d = 70) porcelaine ou nickel
Bain-marie, dessicateur, étuve.

Technique.

Peser avec exactitude le poids approximatif indiqué pour chaque produit dans une capsule tarée.

Sécher sur bain-marie bouillant puis à l'étuve 100 - 105 °C pendant des temps variables suivant le type de produit :

- 10 g de poisson frais, en conserve, en semi-conserve, salé, fumé, demi-sec : éparpillé au mieux sur tout le fond , séchage 2 h, étuve 4 h.
- 10 g produit pâteux, étendu d'eau après pesée pour faciliter l'étalement, séchage jusqu'à avoir l'aspect d'une plaque sèche, étuve.
- 10 g produits sirupeux (certains autolysats) étendus d'eau le cas échéant, munis dès la pesée d'un filtre plissé renversé pour faciliter l'évaporation : séchage jusqu'à aspect sec, étuve.
- poisson séché et autres produits eau < 40 % étuvage direct 3 h.
- 8 g concentré de tomate dans une capsule (d = 80) contenant 28 g de sable calciné et une baguette de verre 7 cm - Homogénéiser. Etuve 4 h. Peser une seule fois.

Après étuvage laisser refroidir dans un dessicateur, peser. Remettre à l'étuvage jusqu'à ce que 2 pesées distantes d'une ½ heure diffèrent de moins de 5 mg.

Par entraînement au xylène (eau < 15 %).

Matériel.

Appareil Dean-Stark avec ballon 500 cc.

Produit.

- Xylène saturé d'eau : 1 l xylène agité avec 100 ml eau, décanter l'eau. Filtrer le xylène sur filtre plissé (d = 110).

Technique.

Prise d'essai : farines de poisson : 25 g
 huiles 100 g

Mettre dans le ballon avec 200 ml xylène. Chauffer à ébullition jusqu'à ce que toute trace d'eau ait disparu sur les parois du réfrigérant. (minimum 1 h de chauffage).

Lire le volume d'eau condensée à 1/20 près.

Par mesure indirecte.

Cas des concentrés de tomate : déterminer l'indice de réfraction fonction de la concentration en sucre baignant le résidu sec, donc du % d'eau.

Dosage de l'histamine.

Principe.

L'histamine est extraite par l'acide trichloracétique dilué. Après séparation par chromatographie sur couches minces, l'histamine (R.F. : 0,85) est révélée sur la plaque. La "lecture" des taches par densitométrie optique permet une mesure de la quantité d'histamine déposée.

Matériel.

cf. défécats TCA, microseringue, plaque CCM, (Merck Alumine type E) pulvérisateur, densitomètre optique.

Produits :

Acide TCA + produits pour la préparation du révélateur.

Réactif :

- acide sulfanilique pr anal.
- hydroxyde de potassium très pur pr anal. en pastilles
- nitrite de sodium pr anal. en cylindriques
- acide chlorhydrique fumant, au moins 37 % (densité env. 1,19) pr. anal.
- éthanol à 96 % (vol.)
- éthanol (alcool éthylique) absolu pr. anal.
- éther diéthylique pr anal.
- carbonate de sodium anhydre pr anal.

Préparation du réactif : (cf. révélateurs pour la CCM, E. Merck AG - Dormstadt).

Acide sulfanilique diazoté, réactif de Pauly pour l'identification des phénols et des amines d'accouplements.

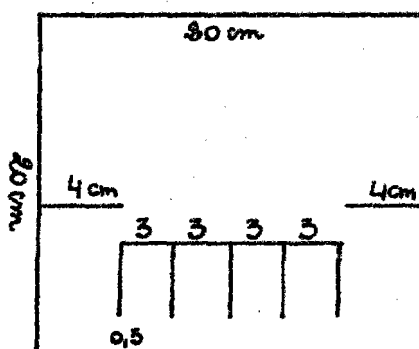
Préparation du sel diazoïque : dissoudre 25 g d'acide sulfanilique dans 125 ml de potasse caustique à 10 %. Laisser refroidir puis ajouter 100 ml de nitrite de sodium à 10 %. Introduire le mélange dans un entonnoir de séparation. Laisser couler goutte à goutte et en agitant dans un acide chlorhydrique 1,19 et 20 ml d'eau). La température du mélange doit rester inférieure à 8°C pendant toute la réaction. Filtrer par aspiration le sel diazoïque sur un filtre de porcelaine. Laver successivement avec de l'eau glacée, de l'alcool éthylique et de l'éther. Sécher à l'air. Conservé

dans un flacon de verre brun et au réfrigérateur, le sel est stable plusieurs mois. On préfère souvent employer le sel de bleu solide B, en égard à l'instabilité du sel diazoïque.

Le réactif est réputé instable mais sa conservation en flacon opaque à + 3°C ne semble pas limitée.

Mode opératoire : (utiliser que des plaques parfaitement sèches).

1) Faire un défécât TCA



2) Faire pour chaque échantillon un dépôt de 25 μ l (nb de dépôts maximum : 5)

3) Laisser sécher la plaque au moins 2 heures à 60° - 70°C.

4) Dans la cuve d'éluion mélanger ETOH (80 ml) et NH_4OH conc. (20 ml).

5) Introduire la plaque dans la cuve. Refermer hermétiquement. Attendre (environ 2 heures) que le front de solvant ait atteint la marque des 10 cm.

6) Sortir la plaque. La mettre à sécher à 60°-70°C pendant au moins 3 heures.

7) Préparer juste avant l'emploi la solution de réactif (0,1 g de sel diazoïque dans 20 ml d'une solution aqueuse de carbonate de Na à 10 %.

8) Lire immédiatement au densitomètre optique par réflexion.

9) Découper les pics obtenus, les peser.

Gammaes : Exemples - Conserves.

Préparer une solution de chlorhydrate d'histamine dans l'eau. Reprendre 8 ml; ajouter 92 ml d'eau + 50 ml d'acide trichloracétique à 20 %.

150 ml de cette solution contiennent 8,0 mg d'hm, 2 HCL (4,8 mg d'hm) et correspond à une conserve à 8 mg/50 de chair soit 16,0 mg % g

(9,6 mg d'hm % g).

Le défécât conserve est obtenu avec 50 g de chair, 50 ml d'eau et 50 ml d'acide trichloracétique dilué à 20 %.

Opérer comme précédemment. Tracer la courbe d'étalonnage, poids des pics = f (conc. en hm dans la chair).

Remarque.

1) Pour un dosage parmi les 5 dépôts toujours faire un dépôt de référence qui permette de vérifier la reproductivité de la mesure.

2) S'il ne s'agit pas d'une conserve le principe reste le même. Il faut seulement adapter le mode opératoire en fonction du défécât.

Dosage des nitrites.

Principe.

L'acide nitreux forme avec les amines aromatiques en milieu acide fort un diazoïque qui est couplé sur une autre amine aromatique en milieu légèrement acide.

Matériel.

Tubes à essais parfaitement propres, rincés à l'eau fraîchement distillée.

Produits.

Acide sulfanilique 0,33 g dissous dans 75 ml d'eau chaude
+ 25 ml d'acide acétique cristallisable RP.

Réactif α - naphtylamine 0,5 g bouilli quelques minutes dans 50 ml d'eau + 5 g d'acide sulfurique ($d = 1,83$). Dans la solution, dissoudre 44,5 g d'acide tartrique. Garder le tout en verre jaune.

Solution étalon de nitrite : 0,4926 g de nitrite de soude pur dissous dans l'eau distillée - Compléter à 1 l. Diluer 1 ml dans 100 ml (1 ml = 1 N nitreux).

Technique.

Préparer une gamme étalon avec 0 - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 ml. Ajouter 1 ml d'acide sulfanilique, puis après quelques minutes 1 ml de réactif naphtylamine.

Faire l'essai sur 5 ml de couverture aqueuse ou d'extrait aqueux (2 g de matière homogénéisée avec 8 ml d'eau, centrifuger et filtrer le surnageant).

Mesurer la D.O. à 5350 Å. Dresser la courbe d'étalonnage.

Détermination des nitrosamines D M N et D E N.

Mélanger 100 g de poisson traité au sel nitrité à 50 ml de KOH 3 N et homogénéiser le tout dans un mixeur contenant 150 ml de CH_2Cl_2 pendant 5 mn. Ajouter 50 g de Na_2SO_4 anhydre et mixer à nouveau pendant 5 mn.

Filtrer la solution sur un entonnoir contenant de la laine de verre et recueillir le filtrat dans un ballon à distiller de 2 litres.

Extraire à nouveau le contenu du filtre par 300 ml de CH_2Cl_2 , filtrer et réunir les deux filtrats. Ajouter 5 ml de CH_2Cl_2 contenant 5 μg de di-n-propylaminenitrosé comme marqueur témoin.

Ajouter 200 ml de KOH 3 N, quelques grains de Carborundum et quelques gouttes d'antimousse.

Evaporer le solvant au bain marie (50°C) pendant 3 H, dans le ballon préalablement muni d'un réfrigérant. Prendre les mesures de sécurité nécessaires (travail sous hotte + lunettes + gants). Pour parfaire l'évaporation, ôter le réfrigérant et porter le ballon au bain marie à 100°C pendant 10 mn. Passer sur laine de verre.

Distiller lentement le contenu du ballon (environ 98°C - 102°C) jusqu'à obtention de 175 ml. Cette opération doit durer 4 heures.

Dissoudre 15 g de K_2CO_3 dans le distillat et extraire deux fois par 200 ml de CH_2Cl_2 après avoir agité 15 mn avec un agitateur magnétique.

Séparer la phase H_2O de la phase CH_2Cl_2 et laver cette dernière successivement par 100 ml de tampon glycine et 150 ml de K_2CO_3 20 %. Attendre 15 mn. Sécher au sulfate et recueillir le filtrat.

Ajuster la colonne réfrigérante et concentrer la solution à 15 ml en chauffant au bain marie. Faire plaque C C M.

Réactifs : tampon glycine - dissoudre 22 g de glycine dans 200 cc d'une solution d'acide chlorhydrique normale (1 N). Diluer à 1 l avec de l'eau distillée. Ajuster le pH à $2,1 \pm 0,1$.

Méthode de mise en évidence en C C M P F 254

Gel de Silice nano C C M.

I. Révélateur.

Mélanger 5 volumes d'une solution de diphénylamine (1,5 %) dans l'éthanol) avec 1 volume d'une solution de chlorure de palladium (0,1 g dans 100 ml de solution de NaCl à 0,2 %).

Après irradiation avec de l'U V à ondes courtes, les substances apparaissent sous forme de taches violettes.

Solvants.

1. Hexane/éther/dichlorométhane (4/3/2)

Rf. DMNA 0,24 }
 DENA 0,49 } Taches avec trainées.

2. Hexane/éther/dichlorométhane (4/4/2) : moins bon.

3. Benzène/méthanol (90/10) : bonne migration.

II. Acide sulfanilique.

a) Solution d'acide sulfanilique (0,1 % dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 30 %)

b) Solution d'alpha-naphtylamine (0,1 % dans CH_3CO_2 30 %)

Vaporiser une solution 50 % a) + 50 % b) après avoir exposé la plaque ayant migré pendant 3 mn aux U V à ondes courtes (254).

Les nitrosamines aliphatiques sont rouges violettes.

Les nitrosamines aromatiques sont de vertes à bleues.

Microdosage colorimétrique des phénols
(Phénol-ac. p-hydroxybenzoïque-tyrosine)

Principe.

Les phénols sont isolés de la matière première par entraînement à la vapeur d'eau en milieu acide. Ils sont dosés par colorimétrie du produit qu'ils forment en se combinant à la 4-amino-antipyrine en milieu alcalin.

Matériel.

- pour n essais
- appareils d'entraînement à la vapeur : ballon générateur 1 l, fiole laboratoire 300 cc, réfrigérant, n erlens 250 cc.
- colorimétrie : 5 + n fioles de 100 ml
5 + n tubes à centrifuger coniques.

Produits.

Acide orthophosphorique RP (d = 1,71)

Ammoniaque 2 N (1 vol. NH_4OH RP 28 % + 8 vol. H_2O)

Sol. aqueuse aminoantipyrine à 2 %

Sol. aqueuse ferricyanure de potassium à 2 %

toutes deux préparées extemporanément

Chloroforme RP et sulfate de sodium RP

Sol. étalon de phénol : 1 g phénol introduit dans une fiole jaugée de 200 ml sont dissous dans l'eau. Compléter. Prendre 25 ml diluer à 250, puis 1 ml de cette solution est dilué à 100 ml. Renouveler chaque jour à partir sol. concentrée gardée à 0°. Titrer la solution intermédiaire 100 ml dans un erlen rodé de 250 cc reçoivent 50 ml sol. bromure - bromate 0,1 N (10 g KBr + 2,7837 KBr O_3 pour 1 l) + 5 ml HCl concentré ; agiter, laisser reposer 15 mn, ajouter 2 g HI, titrer par thiosulfate 0,1 N. Si n ml versés, titre phénol = (50 - n) 1,567 mg pour 100.

Colorimétrie.

Prélever une partie aliquote du distillat ou de l'extrait dans une ampoule forme poire. Ajouter dans l'ordre 0,6 ml aminoantipyrine (exact) + 2 ml ammoniaque + 2 ml ferricyanure + 10 ml chloroforme. Compléter à 50 ml. Agiter énergiquement. Centrifuger 10 mn à 2 000 t/mn.

Soutirer par aspiration la phase chloroformique en recevant dans un ballon 100 ml contenant 7 g Na_2SO_4 sec. Laisser reposer 2 à 3 H.

Décanter sur filtre à plis en tubes à essais. Photométrer à 4 600 Å dans l'heure qui suit. Préparer de même une gamme étalon de phénol avec : 0 - 2 - 4 - 6 - 10 ml sol. la plus diluée (0 - 10 - 20 - 30 50 ug phénol). Etablir la courbe étalon.

Application.

Gaïcol, B naphтол, opérer comme pour phénol.

- Pyrocatechine, résorcine, hydroquinone, ajouter 4 % ac. trichloracétique, puis neutraliser et opérer comme pour phénol.

- Phénols totaux. 2 g produit broyé sont homogénéisés dans l'alcool à 95° en mixant 2 fois 30 sec. dans 30 ml alcool. Centrifuger 10 mn à 2 500 t/mn. Décanter phase alcoolique. Laver culot par 15 ml alcool. Réunir les extraits en fiole jaugée, compléter à 50 ml par H_2O . Reprendre pour doser 5 ml.

- Phénols entraînable à la vapeur d'eau. Homogénéiser 5 g produit broyé en mixant 15 sec. dans 15 ml H_2O . Transvaser quantitativement en ballon 250 cc. Acidifier par 5 ml H_3PO_4 . Entraîner par un fort courant de vapeur H_2O jusqu'à recueillir 250 ml exact. Reprendre 10 ml pour doser.

- Ac. p-hydroxybenzoïque. Reprendre 20 ml distillat préparé pour ac. benzoïque et salicylique. Photométrer à 4 400 Å. Calculer la teneur en ac. p. hydroxybenzoïque d'après la valeur lue en phénol.

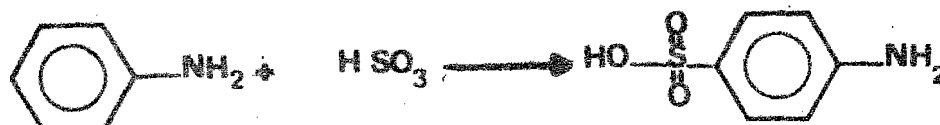
Acide sulfanilique diazote, réactif de Pauly
pour l'identification des phénols en chromatographie
sur couche mince.

Préparation du sel diazoïque : dissoudre 25 g d'acide sulfanilique dans 125 ml de potasse caustique à 10 %. Laisser refroidir, puis ajouter 100 ml de nitrite de sodium à 10 %. Introduire le mélange dans un entonnoir de séparation. Laisser couler goutte à goutte en agitant dans un acide chlorhydrique réfrigéré à la glace (40 ml de HCl 1,19 et 20 ml d' H_2O). La température du mélange doit rester inférieure à $8^{\circ}C$ pendant toute la réaction. Filtrer par aspiration le sel diazoïque sur un filtre de porcelaine. Laver successivement avec de l'eau glacée, de l'alcool éthylique et de l'éther. Sécher à l'air. Conservé dans un ballon de verre brun, ou blanc recouvert de papier aluminium, le sel est stable plusieurs mois.

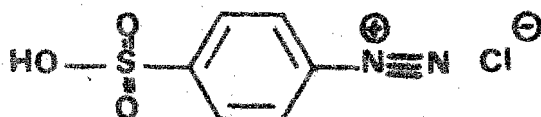
Spray : dissoudre avant emploi 0,1 g de sel diazoïque dans 20 ml d'une solution aqueuse de carbonate de sodium à 10 %.

Schéma de la réaction.

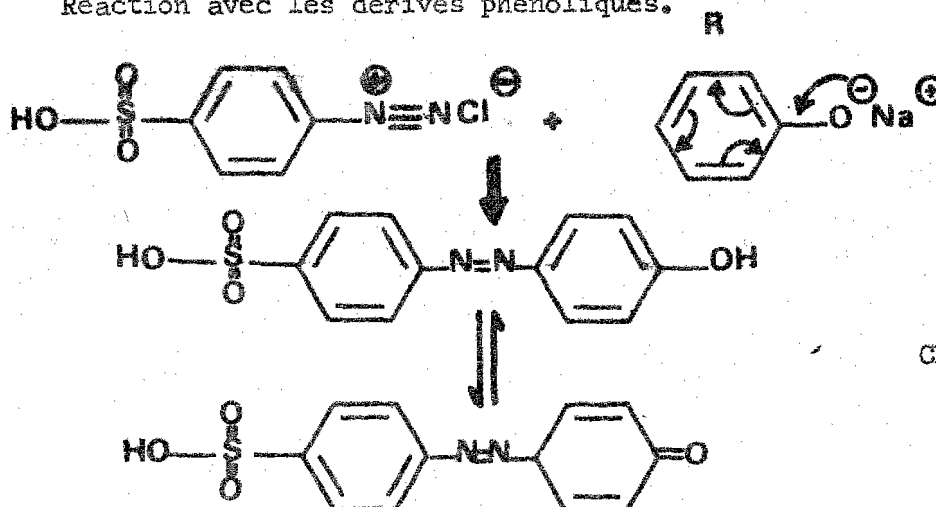
Formation de l'acide sulfanilique.



Diazoïque de l'acide sulfanilique.



Réaction avec les dérivés phénoliques.



Saumon du Pacifique.

19.

Oncorhynchus kisutch (Walbaum).

. Etymologie - Oncorhynchus - museau croche ; kisutch - nom vernaculaire de cette espèce dans le Kamchatka.

. Noms vernaculaires Saumon coho ou argenté ; angl. : coho salmon, coho, silver salmon, sea trout, blueback.

. Diagnose.

- rayons principaux de la nageoire anale - 12 à 17 rayons
- " " dorsale - 9 à 12 rayons
- " des nageoires pelviennes - 9 à 11 rayons
- " des nageoires pectorales - 13 à 16 rayons.

Oncorhynchus keta (Walbaum).

. Etymologie. Oncorhynchus - museau croche ; keta - nom russe de cette espèce.

. Noms vernaculaires. Saumon keta ; angl. : chum salmon, chum, dog salmon, keta.

. Diagnose.

- rayons principaux de la nageoire anale - 13 à 17 rayons.
- " " dorsale - 10 à 14 rayons.
- " des nageoires pelviennes - 10 ou 11 rayons.
- " des nageoires pectorales - 14 à 16 rayons.

Oncorhynchus tshawytscha (Walbaum).

. Etymologie . Oncorhynchus - museau croche ; tshawytscha - nom vernaculaire de cette espèce au Kamchatka.

. Noms vernaculaires. Saumon chinock, royal ; angl.: chinook salmon, Spring salmon, king salmon, tyee, chinook, king quinnat.

. Diagnose.

- rayons principaux de la nageoire anale 14 à 19 rayons principaux
- " " dorsale 10 à 14 rayons principaux
- " des nageoires pelviennes 10 ou 11 rayons principaux
- " des nageoires pectorales 14 à 17 rayons principaux

Oncorhynchus nerka (Walbaum).

. Etymologie. Oncorhynchus - museau croche ; nerka - nom russe de la forme anadrome.

. Noms vernaculaires : saumon nerka ou rouge ; angl. : sockeye salmon, sockeye, red salmon, blueback salmon, blueback.

. Diagnose.

- rayons principaux de la nageoire anale 13 à 18 rayons principaux
- " " dorsale 11 à 16 "
- " des nageoires pelviennes 9 à 11 "
- " " pectorales 11 à 21 "

- Oncorhynchus gorbuscha (Walbaum)

. Etymologie. Oncorhynchus - museau croché ; gorbuscha - nom russe de cette espèce en Alaska.

. Noms vernaculaires. Saumons rose ; angl. pink salmon, pink, humpback salmon, humpback.

. Diagnose.

- rayons principaux de la nageoire anale - 13 à 19 rayons
- " " dorsale - 10 à 15 rayons
- " des nageoires pelviennes - 9 à 11 rayons
- " des nageoires pectorales - 14 à 17 rayons.

Saumons de l'Atlantique . Salmo salar Linné

. Etymologie Salmo - nom latin du saumon de l'Atlantique ; salar - nom ancien dérivé de "salio", sauter.

. Noms vernaculaires. Saumon atlantique, saumon d'eau douce, ouananiche ; angl. : atlantique salmon, lake Atlantic salmon, ouananiche, common Atlantic salmon, Kennebec salmon, landlocked salmon, sebago, sebago salmon, salmon, black salmon.

. Diagnose.

- rayons principaux de l'anale 8 à 11
- " de la dorsale 10 à 12
- " des pelviennes 9 ou 10
- " des pectorales 14 ou 15.

Bibliographie.

- (1) BRAVO (R.O.) et HERNANDEZ (F.A.), 1962.-
- (2) CHAN (W.S.) et TOLEDO (R.T.), 1975.- Effect of smokehouse temperature, humidity and air flow on smoke penetration into fish muscle.- JOFs., 40 ; 240 - 243.
- (3) COSNARD (M.), 1976.- Essai comparatif de l'acide sorbique, du benzoate de sodium et du nitrite de sodium sur la conservation de filets de harengs légèrement salés et fumés.- Dublin WEFTA, 1976.
- (4) CUTTING (C.L.), 1953.- Notes on the preparation of smoked salmon.- Advisory, n° 10, D.S.I.R.- Food Investigation.
- (5) DYER (W.J.), 1942.- Fish. Res. Bd. Can. Prog. Dept. Atl. St., 32 ; 6 - 8.
- (6) EAKES (B.D.), 1975.- Effects of nitrates and nitrites on color and flavor of country-style hams.- J. Food. Sci., 40 ; 974.
- (7) FAZIO (T.) et coll., 1971.- Gas chromatographic Determination and Mass Spectrometric confirmation of N-Nitrosodimethylamine in smoked processed marine Fish.- J. Agr. Food. Chem., 19 (2) ; 250 - 253.
- (8) FIDDLER (W.) et coll., 1973.- Use of sodium ascorbate or ery-thorbate to inhibit formation of N-Nitrosodimethylamine in Frankfurters.- J. Food. Sci., 38 ; 1084.
- (9) FOSTER (W.W.) et coll., 1961.- Studies of the smoking process for foods.- Sci. Food. Agri., 12 ; 363 - 374.
- (10) FOSTER (W.W.) et coll., 1961.- Studies of the smoking process for foods II. The role of smoke particles.- Sci. Food. Agri., 9 ; 634 - 645.
- (11) FOUGERE (H.), 1952.- Fish. Res. Bd. Can. Prog. Dept. Atl. St. 32 ; 6 - 8.
- (12) FROUIN (N.A.) et coll., 1974.- Pigments des viandes salées et nitrosamines Etude de leur formation et leur composition.- Ind. Alim. Afri., 91 ; 1425 - 1432.
- (13) FROUIN (N.A.) et coll., 1976.- Nitrates et nitrites : révision nécessaire de nos conceptions et méthodes d'analyse. Ann. Fals. Exp. Chim., 743 - 744 ; 629 - 635.
- (14) HUNSTMAN (), 1927.- Biol. Bd. Can. Bull., 9.
- (15) JANICEK (G.) et DAVIDEK (J.), 1968.- Qual. Plant. Mater. Veg., 16 ; 292.
- (16) LENGES (J.) et coll., 1976.- Dosage du 3,4 - Benzopyrène dans les produits de viande et de poissons fumés.- Revue des fermentations et des Industries alimentaires. 131 (1)
- (17) LIJNSKY (W.), 1970.- Nitrosamines as Environmental carcinogens.- Nature, Londres, 225 (21).
- (18) LINTON (E.P.), 1945.- J. Fish. Res. Bd. Can. 6 (4) : 338 - 348.

- (19) MILNE (D.J.), 1957.- Recent British Columbia spring and coho salmon tagging experiments.- Bull. Fish. Res. Bd. Canada, 113.
- (20) MOREL (M.), 1975.- Inosine and Hypoxanthine used as an indice for estimating freshness of rase and canned fish. 6ème Réunion des Technologistes Ouest-Européens des Produits de la Pêche - Ostende.
- (21) MOTTRAM (D.S.) et coll., 1975.- J. Sci. Food. Agri. 26 ; 47 - 53.
- (22) NERISSON (P.), 1975.- L'histamine comme indicateur d'altération.- Rev. Trav. Inst. Pêches marit., 39 (4).
- (23) PANALAKS (T.), 1974.- Further Survey of cured meat Products for volatile N-Nitrosamines, Journal of the AOAC., 57 (4) ; 806 - 812.
- (24) PASTUSKA (G.), 1961.- Anal. Chem., 179 ; 355.
- (25) PFEIF (E.), 1974.- Nitrat, Nitrit and Bakterien bei der Herstellung von Rohpökelfwaren.- Die Fleischiontochaft, 11 ; 1717 - 1718.
- (26) PREUSMANN (R.), 1964.- A sensitive colour reaction for nitrosamines on Thin-layer chromatograms, Nature, Londres, February 1, 201.
- (27) REAY (G.A.), 1936.- J. Soc. Chem. Ind., 55 ; 309 T - 315 T.
- (28) SAITO (T.) et coll, 1959.- A nero method for estimating the freshness of fish.- Bull. of the Jap. Soc. of Sci. Fish, 24 (9) : 749-750.
- (30) SEN (N.P.) et coll, 1974.- Effects of additives on the formation of Nitrosamines in meat curring mixtures containing spices and nitrite.- J. Agr. Food. Chem., 22 (6) ; 1125.
- (29) SEN (N.P.) et coll, 1970.- Formation of nitrosamines in nitrites treated fish.- J. Inst. Can. Technol. Aliment., 3 (2) ; 66.
- (31) SEN (N.P.) et coll, 1959.- Diethylnitrosamine and other N-nitrosamines in Foods.- Journal of the AOAC, 52 (1) ; 47.
- (32) SHEWAN (J.M.), 1945.- Chem. et Ind. , 64 (13) ; 98.
- (33) SIDEWAY (E.P.), 1944.- Fisheries Res. Board. Canada. Progr. Rept. Pacific. Coast. St., 59 ; 12.
- (34) SOUDAN (F.), 1955.- Rev. Trav. Inst. Pêches Marit., 19 (2).
- (35) STAHL (E.) et SCHORN (P.J.), 1961.- Physiol. Chem., 325 ; 263.
- (36) TILGNER (D.J.), 1958.- Herstellung und Anwendung des Räucherrauches.- Die Fleischwittochaft, 11 ; 751.
- (37) TILGNER (D.J.), 1957.- Food manuf., 34 ; 365 - 368.
- (38) TUCKER (I.W.), 1942.- J. Assoc. Offic. Agri. Chem., 25 ; 779 - 782.