Centre Français du Littoral

Contrat Institut National de la Consommation

- C. F. L.

Compte rendu final

INCIDENCE des VARIATIONS de TEMPERATURE sur la QUALITE du POISSON CONGELE.

L. HAN-CHING, A. HADJADJ, J. MAILLIARD et J. de A. SARMENTO.

Travaux effectués dans les laboratoires du Département "Utilisation et Valorisation des Produits".

Institut Scientifique et Technique
des Pêches Maritimes
BP 1049
44037 NANTES Cedex

Août 1981

Afin de préciser l'incidence des variations de température sur la qualité du poisson congelé, l'influence d'une ou plusieurs fluctuations (3 jours à - 10°C) à différentes périodes d'entreposage à l'état congelé a été suivie pendant un an sur deux espèces type le Cabillaud (Gadus morhua morhua Linné) et la Sardine (Sardina pilchardus Walbaum).

Ce travail a été financé par l'Institut National de la Consommation (I.N.C.) et l'Institut Scientifique et Technique des Pêches Maritimes (I.S.T.P.M.) et réalisé dans les laboratoires de ce dernier dans le cadre d'un contrat entre le Centre Français du Littoral et l'I.N.C. (commande LB/FD/MP 5273 du 4 juin 1980).

Trois compte-rendus préliminaires ont été produits au fur et à mesure de l'avancement des travaux en juillet 1980, décembre 1980 et juillet 1981.

Le présent rapport final comprend quatre parties :

1. Déroulement de l'étude et difficultés rencontrées
2. Conditions utilisées
3. Résultats obtenus
4. Discussion.

1. Déroulement de l'étude et difficultés rencontrées.

Bien que le contrat ait débuté administrativement au début du mois de juin 1980, l'expérience prévue n'a démarré qu'à partir de la fin juillet 1980, après une période d'essais préliminaires, pour se terminer en juillet 1981.

La principale difficulté rencontrée a été l'approvisionnement en matières premières de qualité initiale très bonne ; si l'opération a été facile dans le cas de la sardine, elle a été pratiquement impossible pour le cabillaud ramené à terre avant d'être fileté et congelé. Aussi compte tenu du comportement des lots de poissons utilisés, nous avons décidé volontairement d'augmenter la durée de conservation de la sardine et d'en diminuer légèrement celle du cabillaud.

./.

Malgré les précautions prises au niveau de l'entreposage à l'état congelé, une fluctuation accidentelle, ayant atteint les échantillons à - 18°C deux mois avant la fin de l'étude, nous a malheureusement privé d'une partie finale des données à cette température.

2. Conditions utilisées.

2.1. Matières premières.

- Cabillaud (Gadus morhua morhua Linné).

Après entreposage sous glace, les poissons reçus au laboratoire ont été étêtés, éviscérés, mis en filets et épiautés avant d'être congelés. La fraîcheur initiale du lot était moyennement bonne.

- Sardines (Sardina pilchardus Walbaum).

D'une très bonne qualité initiale, teneur en lipides assez élevée (16 %), et d'un moule de 20 au kilo, les poissons avaient subi un entreposage sous glace avant l'arrivage au laboratoire.

2.2. Traitement au froid.

La congélation a été faite dans une armoire à contact à - 40°C sur des échantillons préemballés dans des boites en complexe carton/polyéthylène sur deux faces (format : 14,5 x 7,5 x 3,5 cm).

Celles-ci sont elles-mêmes placées à l'intérieur des containers isothermes lors de l'entreposage en chambres régulées à - 10°C, - 18°C et - 30°C.

- Fluctuations.

. . amplitude : - 30°C à - 10°C
- 18°C à - 10°C

. . durée : 3 jours de pallier à - 10°C

. . nombre et périodes au cours de l'entreposage.

. 1 seule (. 1 mois
(. 5 mois
(. 9 mois (uniquement pour cabillaud)

. 2 fluctuations après 1 mois et 5 mois

. 3 fluctuations après 1 mois, 5 mois et 9 mois (uniquement pour cabillaud).

2.3. Analyses effectuées.

Les analyses chimiques et organoleptiques ont été pratiquées régulièrement (tous les mois) au cours de l'entreposage.

Ont été utilisées les méthodes suivantes :

- Pour le cabillaud.

  . pour l'azote basique volatil total (ABVT) : Méthode de CONWAY
  . (§ annexe I).
  . pour les protéines extractibles : méthode de DYER modifiée (§ annexe II).
  . pour l'analyse sensorielle : méthode de cotation ISTPM (§ annexe IV).

- Pour la sardine.

  . A B V T
  . la triméthylamine (TMA) : méthode de CONWAY § Annexe I
  . l'indice thiobarbiturique (TBA) : méthode de VYNCKE § Annexe II
  . l'analyse sensorielle

En outre, des coupes histologiques ont été effectuées dans le muscle des 2 espèces :

- Cabillaud : après 22 semaines et 31 semaines d'entreposage
- Sardine : après 27 semaines

3. Résultats

Pour la suite du rapport, les abréviations suivantes ont été utilisées pour les échantillons :

T 10 : témoins entreposés à - 10°C
T 18 : " " - 18°C
T 30 : " " - 30°C
A 18 : échantillons entreposés à - 18°C ayant fluctué la 1ère fois (1 mois)
B 18 : échantillons entreposés à - 18°C ayant fluctué la 2ème fois (5 mois)
A 30 : échantillons entreposés à - 30°C ayant fluctué la 1ère fois (1 mois)
B 30 : échantillons entreposés à - 30°C ayant fluctué la 2ème fois (5 mois)
A18 B18 : échantillons entreposés à - 18°C ayant fluctué 2 fois (1 mois et 5 mois)
A30 B30 : échantillons entreposés à - 30°C ayant fluctué 2 fois (1 mois et 5 mois).

C 18 : échantillons entreposés à - 18°C ayant fluctué la 3è fois (9 mois)

C 30 : échantillons entreposés à - 30°C ayant fluctué la 3è fois (9 mois)

A18 B18 C18 : échantillons entreposés à - 18°C ayant fluctué 3 fois (1 mois, 5 mois et 9 mois).

A30 B30 C30 : échantillons entreposés à - 30°C ayant fluctué 3 fois (1 mois, 5 mois et 9 mois).

Les résultats chimiques et organoleptiques sont donnés sous forme de courbes où chaque donnée (toutes les 4 semaines) représente la moyenne arithmétique de 4 résultats d'analyse.

Ce nombre étant trop faible, compte tenu de la variabilité des valeurs, l'exploitation n'a donc pas été faite par comparaison des échantillons à un instant donné au cours de l'entreposage ; par contre, la comparaison de l'évolution des échantillons au cours du temps, notamment la pente de leurs droites de régression, nous a paru plus exacte.

Pour les coupes histologiques, les résultats sont illustrés sous forme de photographies de structure transversale du muscle.

3.1. Filets de cabillaud.

3.1.1. Evolution de l'azote basique volatil total (ABVT)

Elle est tracée dans la figure 1 pour les conservations à - 10°C e à - 18°C et dans la figure 2 pour la conservation à - 30°C.

On constate une influence nette de la température avec une différence importante entre - 10°C et - 18°C.

- L'influence de la première fluctuation (1 mois) est nulle aussi bien à - 18°C qu'à - 30°C. L'évolution est cependant plus importante que dans les témoins T 18 et T 30 pour les échantillons ayant fluctué à 5 mois. Quant à l'échantillon C30, les résultats sont assez confus.

- Après deux fluctuations, à - 18°C, la qualité des fluctuants est nettement plus affectée que celle du témoin; curieusement, l'effet semble négligeable à - 30°C.

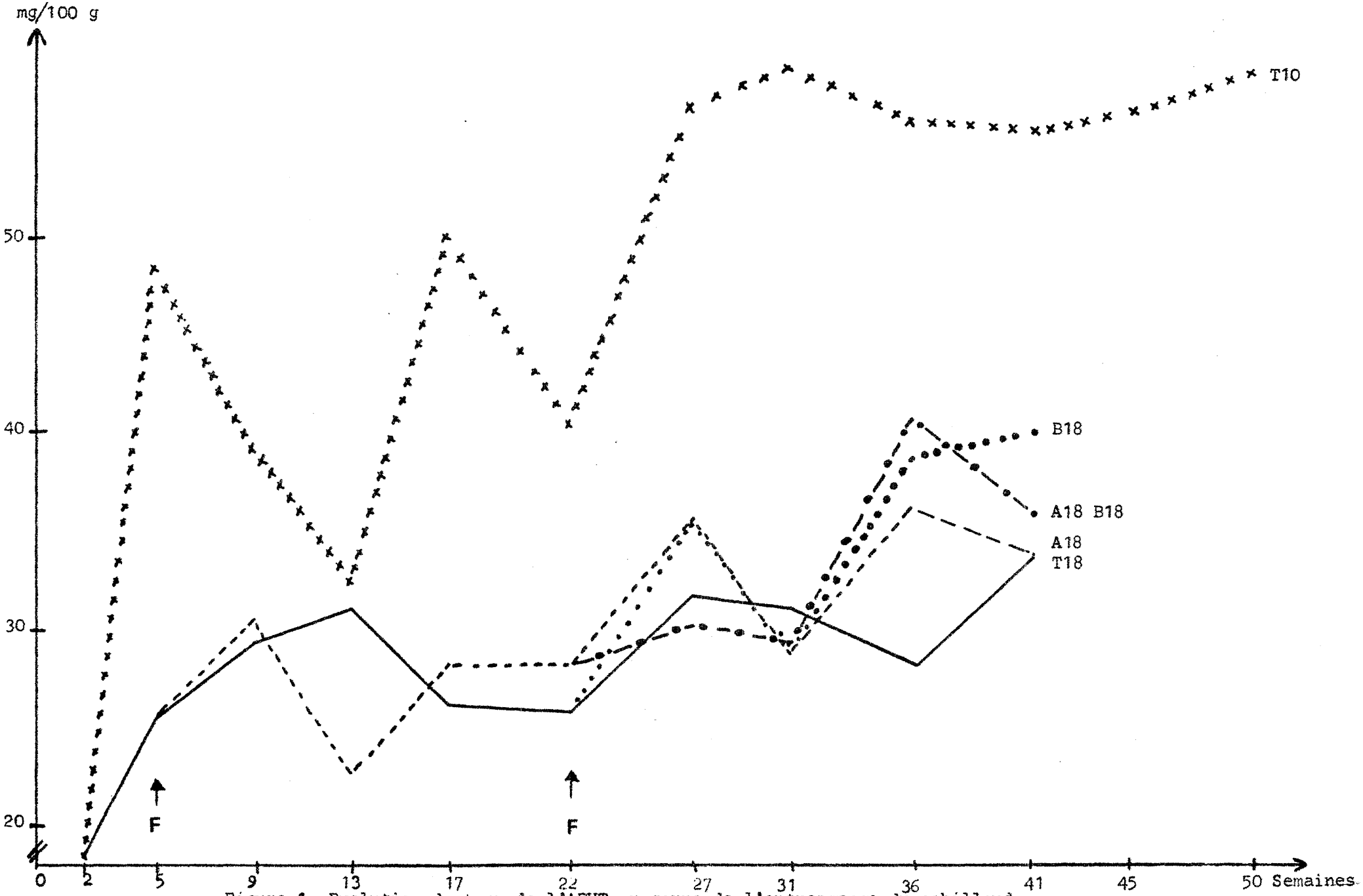


Figure 1. Evolution du taux de l'ABVT au cours de l'entreposage du cabillaud à l'état congelé à - 10°C et à - 18°C.

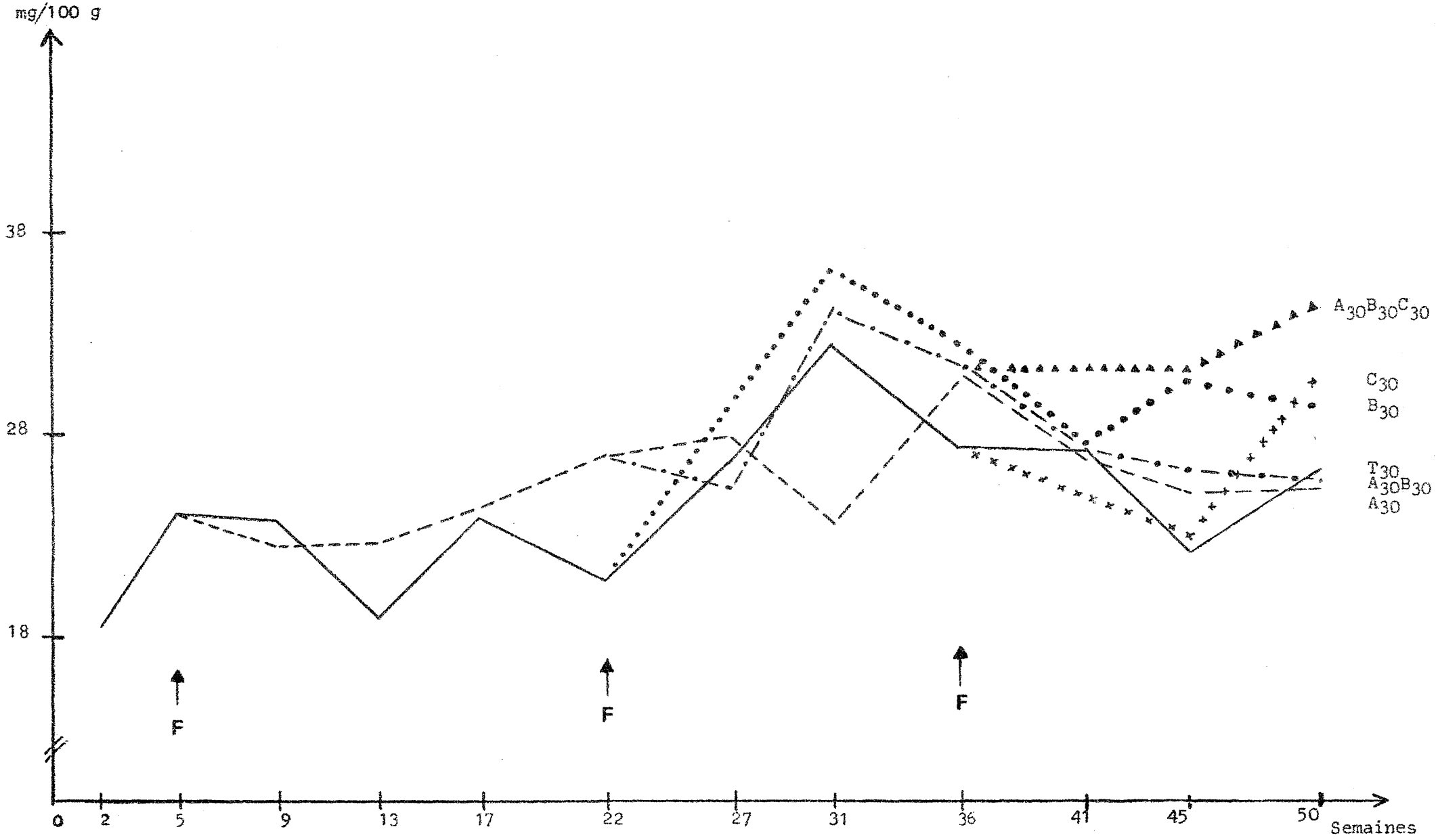


Figure 2. Evolution du taux de l'ABVT au cours de l'entreposage du cabillaud à l'état congelé à - 30°C.

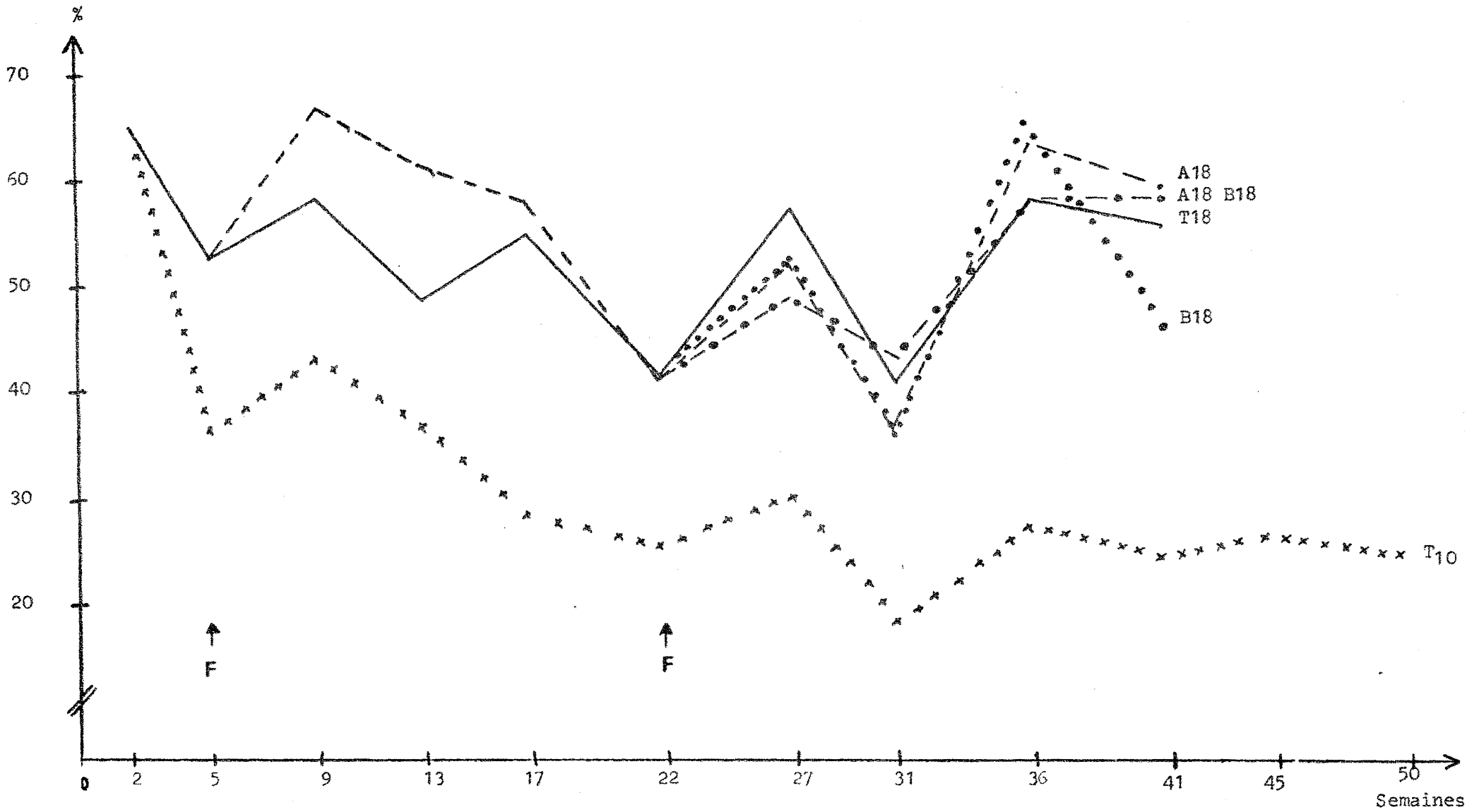


Figure 3. Evolution de la quantité de protéines extractibles par rapport aux protéines totales au cours de l'entreposage du cabillaud à l'état congelé à - 10°C et à - 18°C.

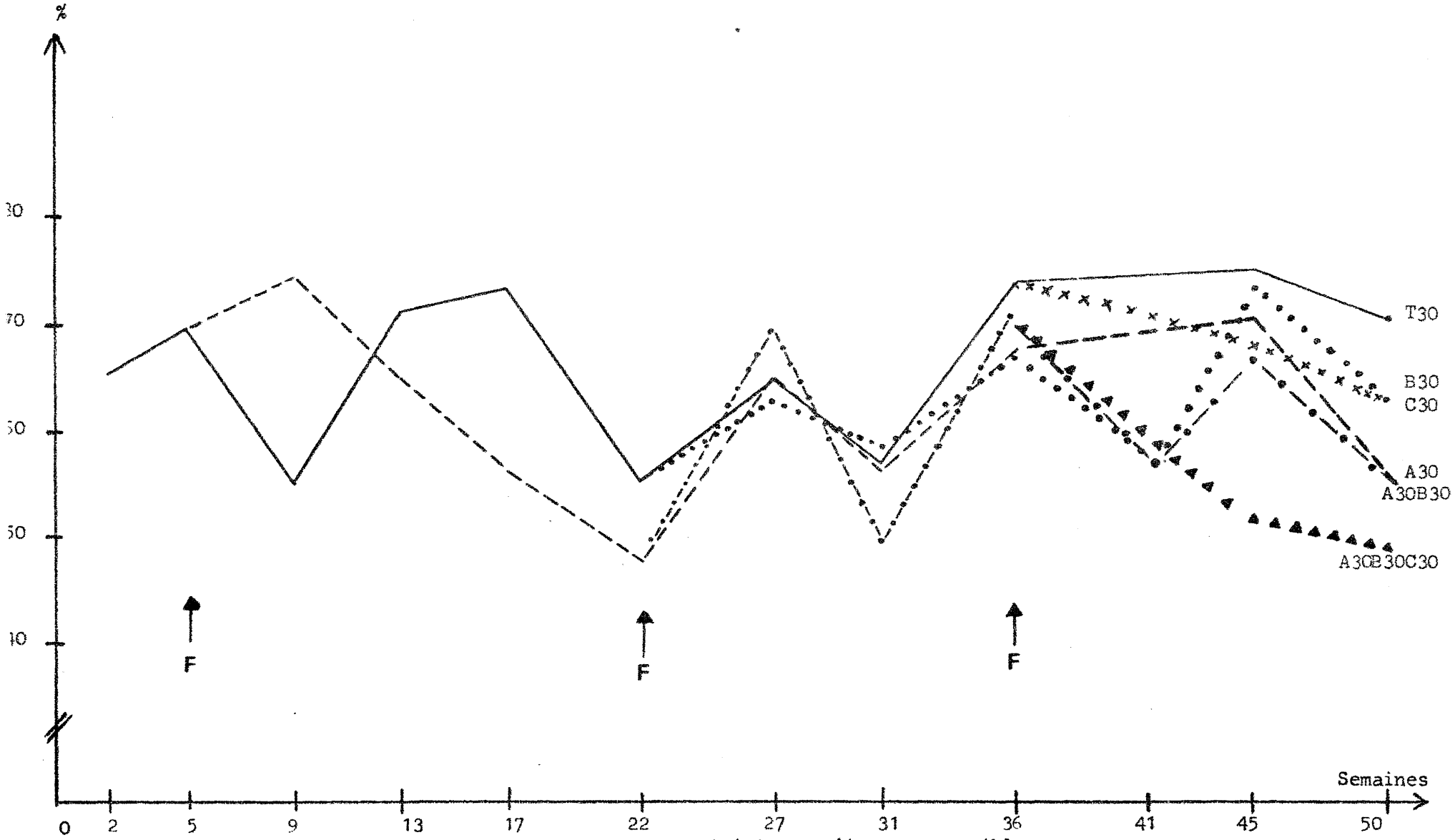


Figure 4. Evolution de la quantité de protéines extractibles par rapport aux protéines totales au cours de l'entreposage du cabillaud à l'état congelé à - 30°C.

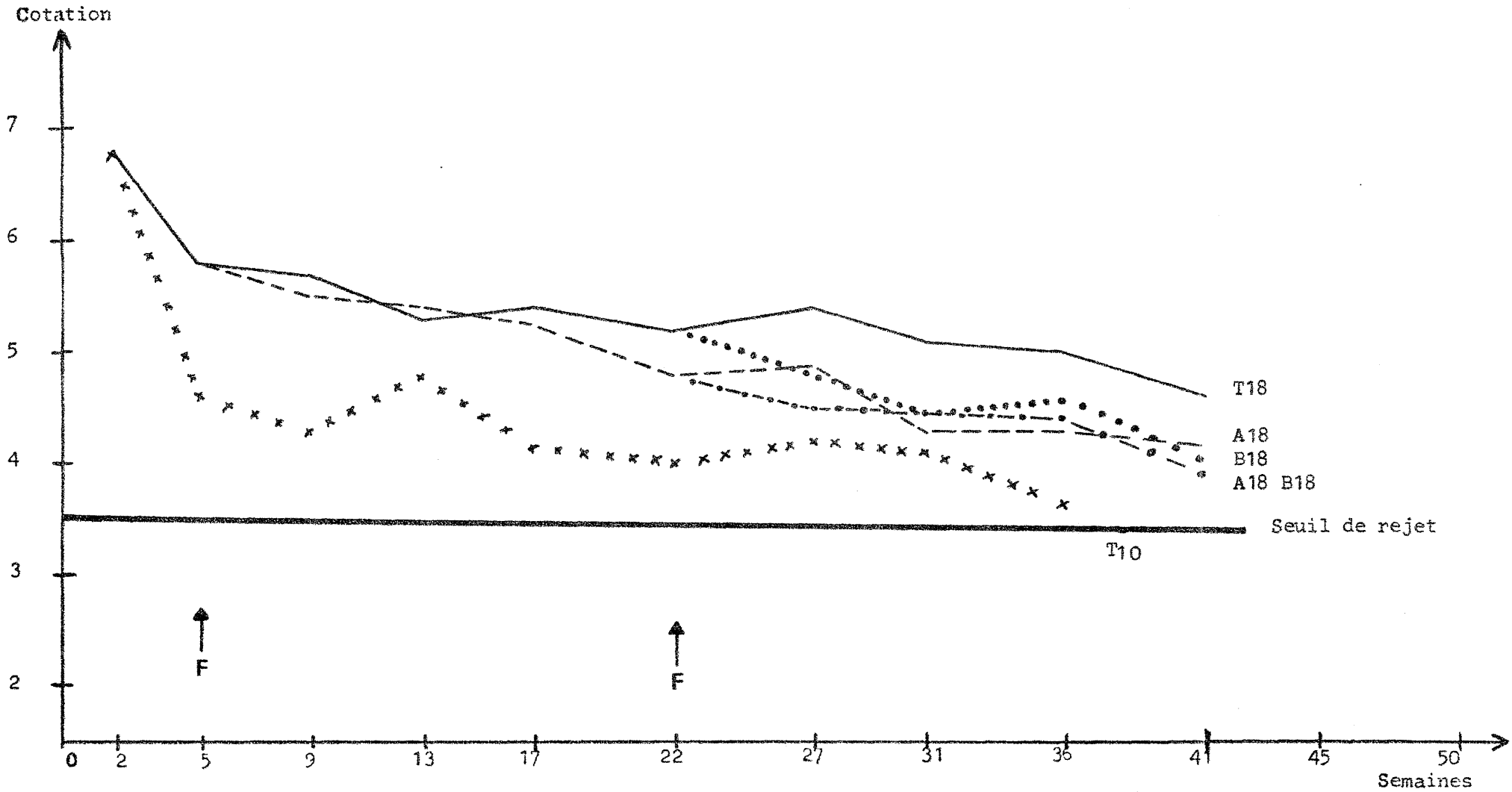


Figure 5. Evolution des valeurs de l'analyse sensorielle au cours de l'entreposage du cabillaud à l'état congelé à - 10°C et à - 18°C.

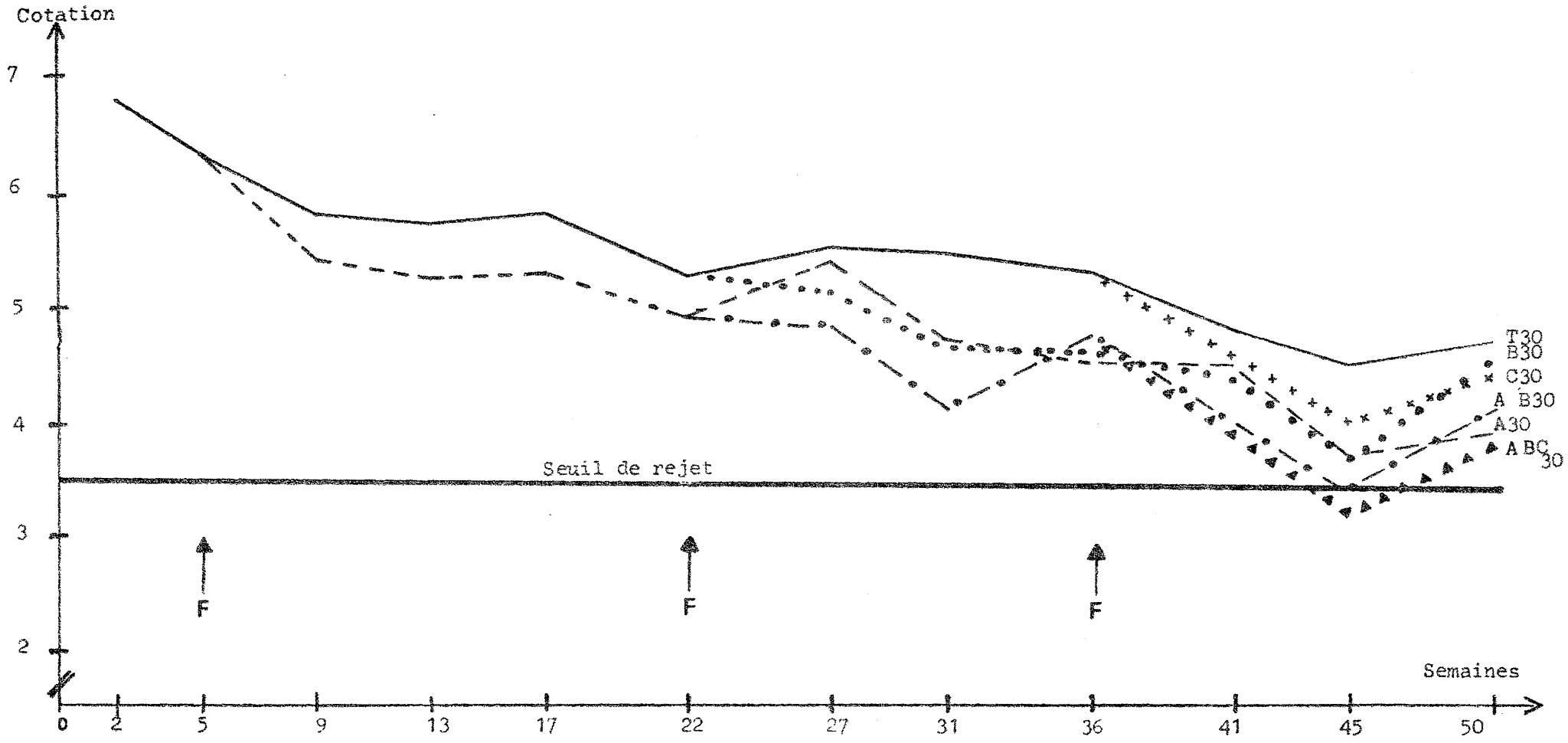


Figure 6. Evolution des valeurs de l'analyse sensorielle au cours de l'entreposage du cabillaud à l'état congelé à - 30°C.

- La différence dans la qualité sur la base de l'AEVT est cependant très nette après trois fluctuations.

3.1.2. Evolution du % de protéines extractibles (fig.3 et 4)

Bien qu'on observe une influence de la température d'entreposage, aucun effet de sa variation ne s'observe dans les échantillons à - 18°C.

A - 30°C, la solubilité des protéines diminue légèrement après une fluctuation, nettement après deux fluctuations et de façon importante après trois fluctuations.

3.1.3. Evolution des valeurs de l'analyse sensorielle (fig.5,(

La température d'entreposage agit de façon significative, et dans les conditions utilisées, le seuil de rejet fixé à la valeur 3,5 est atteint au bout de 36 semaines pour T10.

Une seule fluctuation à 1 mois, 5 mois ou 9 mois affecte la qualité organoleptique du cabillaud, quelle que soit la température d'entreposage. Cependant à - 18°C, les différences entre les 3 échantillons A18, B18 et A18B18 sont faibles.

A - 30°C les valeurs sont assez comparables pour tous les échantillons ayant fluctué une fois, plus faibles quand le nombre de variations augmente.

3.1.4. Résultats histologiques

Ils sont illustrés sur les planches I et II (après 22 semaines d'entreposage) et sur les planches III,IV et V (après 31 semaines d'entreposage).

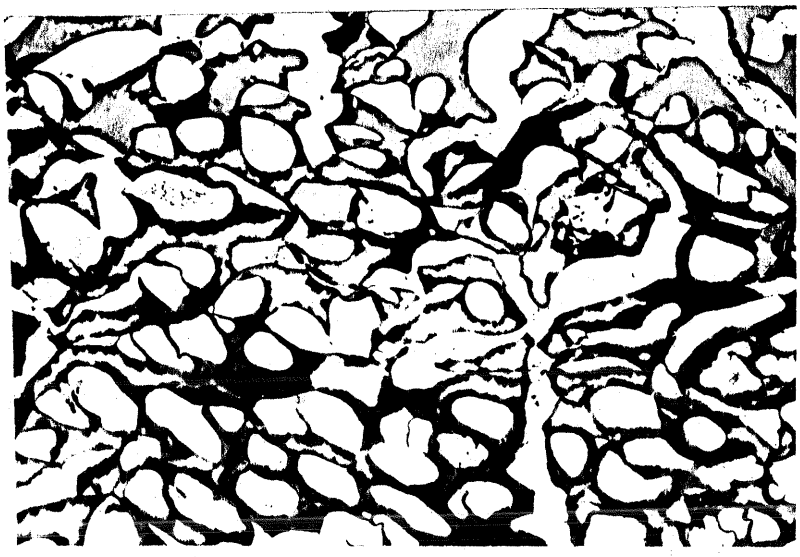
Planche I : on observe la formation de gros cristaux arrondis formant un réseau pour T10 et T18. A - 30°C, la cristallisation est plus fine et se localise également à l'intérieur des faisceaux.

Planche II : après une fluctuation à un mois, on n'observe pas de différence par rapport aux témoins.

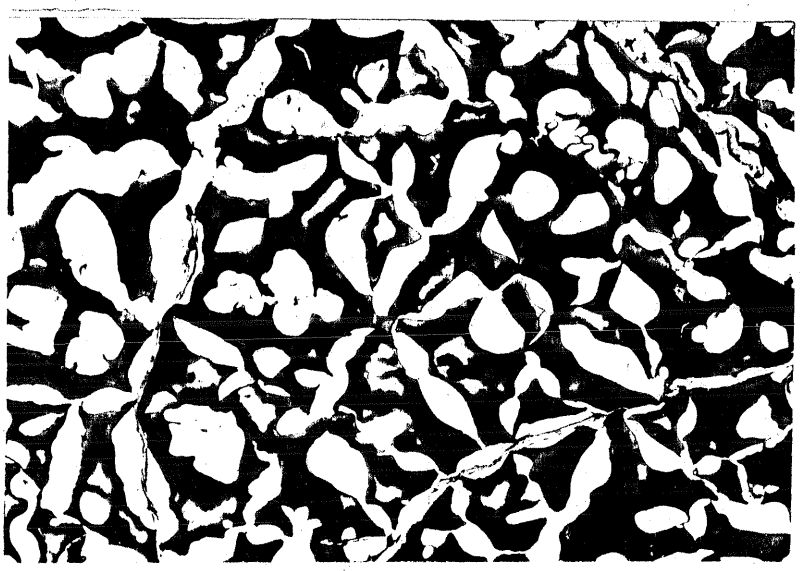
Planche III: confirme les résultats de la Planche I.

Planche IV : après une fluctuation à un mois ou à 5 mois, la cristallisation est peu changée pour - 18°C, toujours en réseau (A18 et B18). A - 30°C, on observe toujours les cristaux internes arrondis.

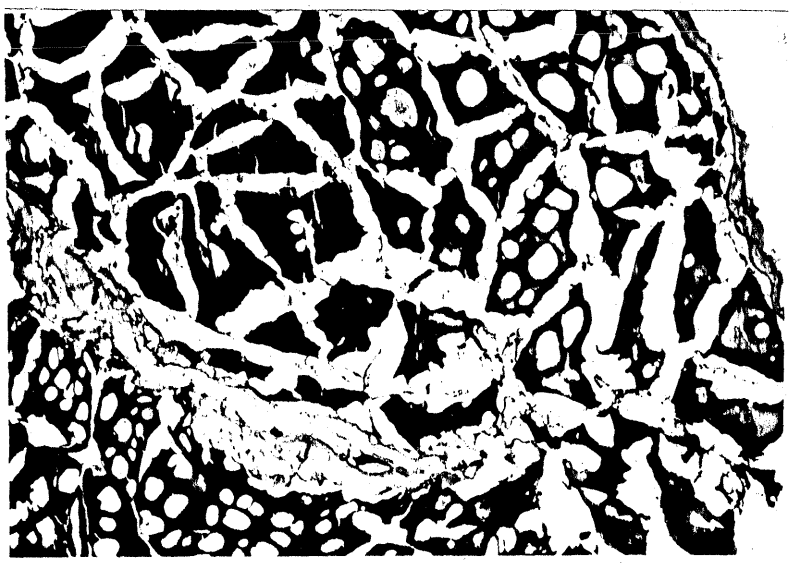
Planche V : après 2 fluctuations, à - 18°C, l'ensemble n'a pas changé. A - 30°C, la cristallisation interne a presque disparu.



T 10



T 18



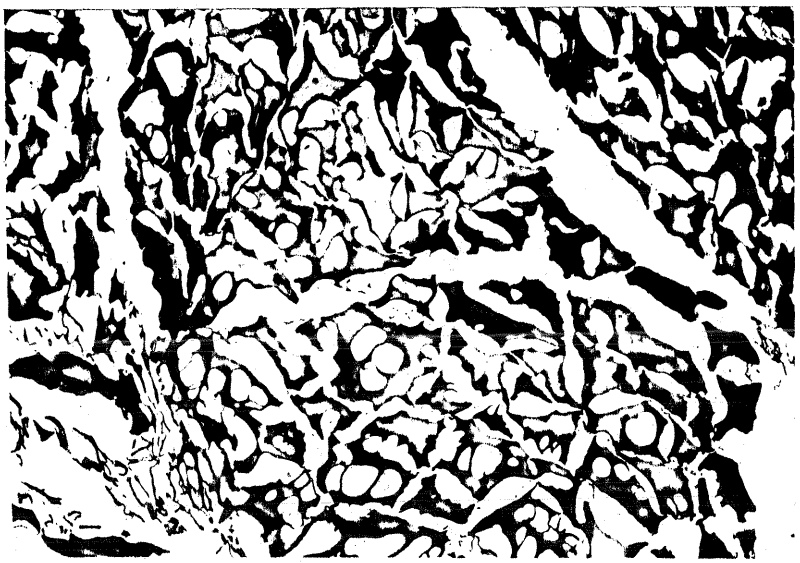
T 30

PL. I

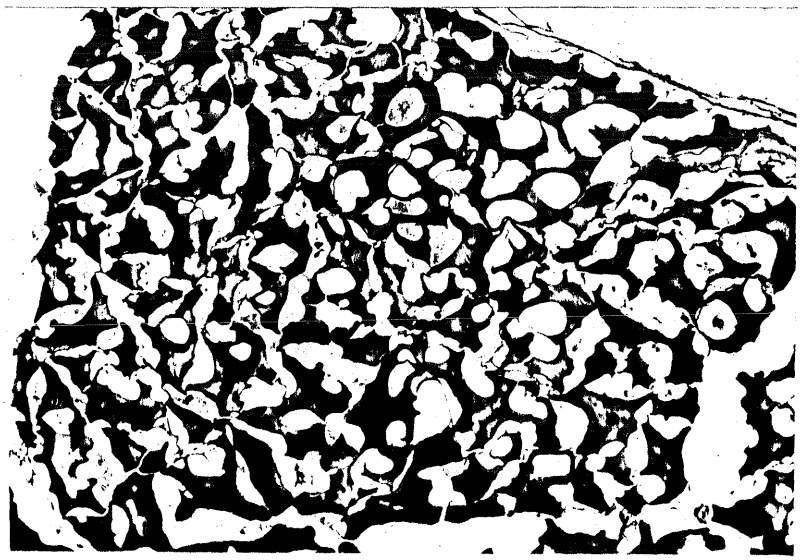
CABILLAUD

(22 semaines d'entreposage)

(G x 60)



A 18



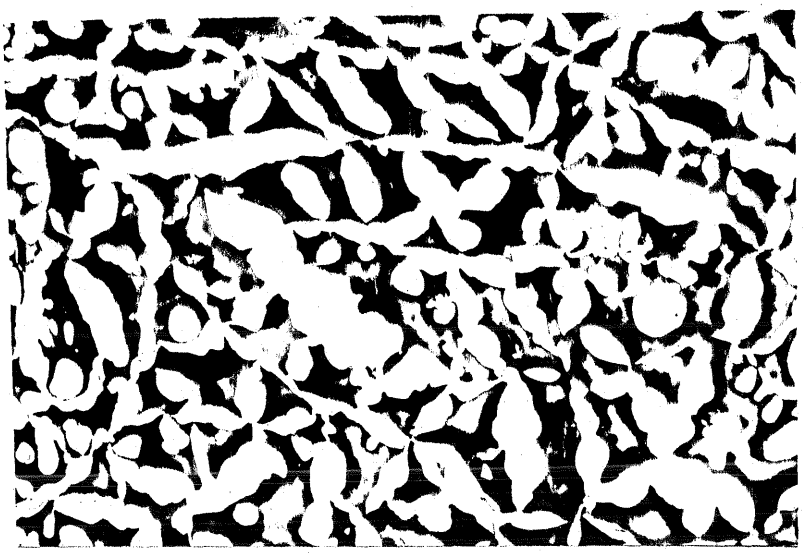
A 30

PL. II

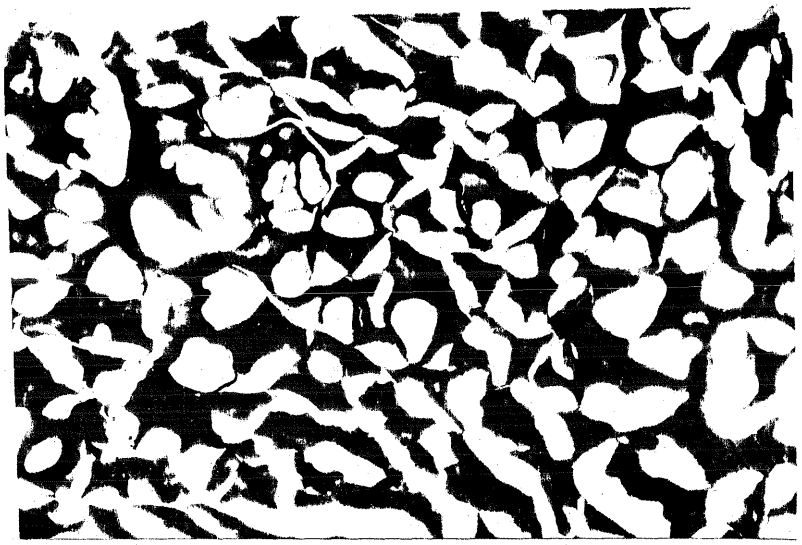
CABILLAUD

(22 semaines d'entreposage)

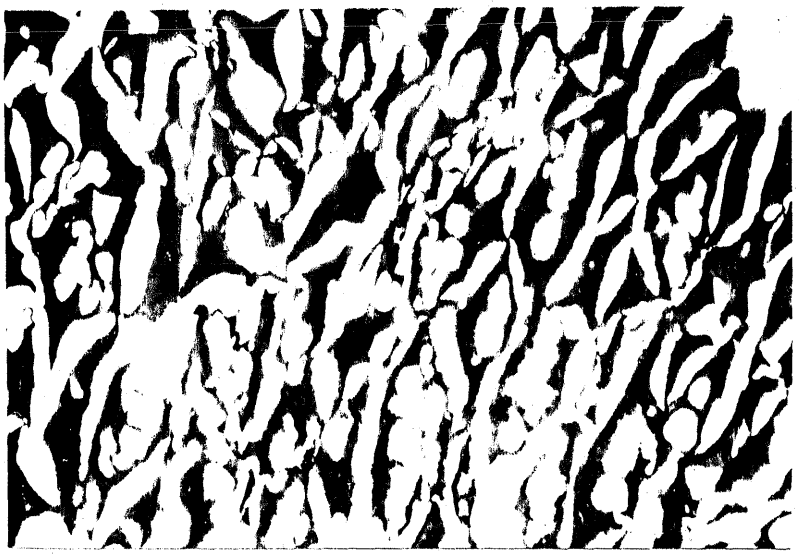
(G x 60)



T 10



T 18



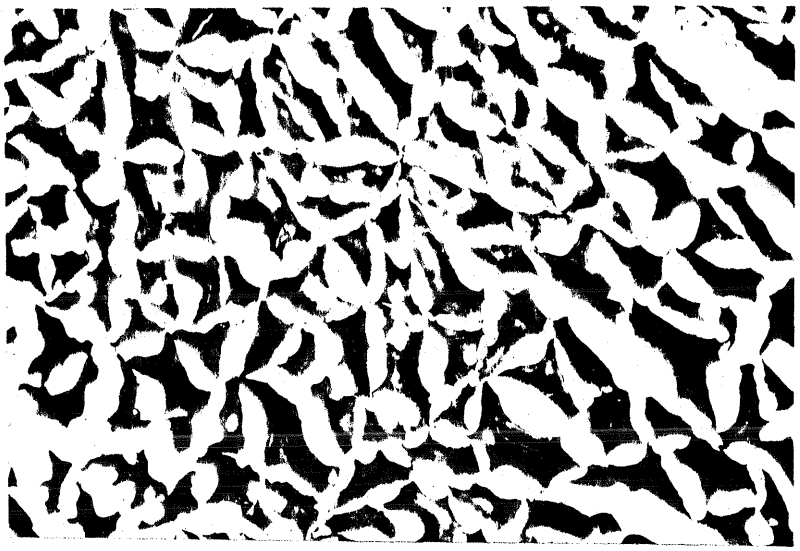
T 30

PL.III

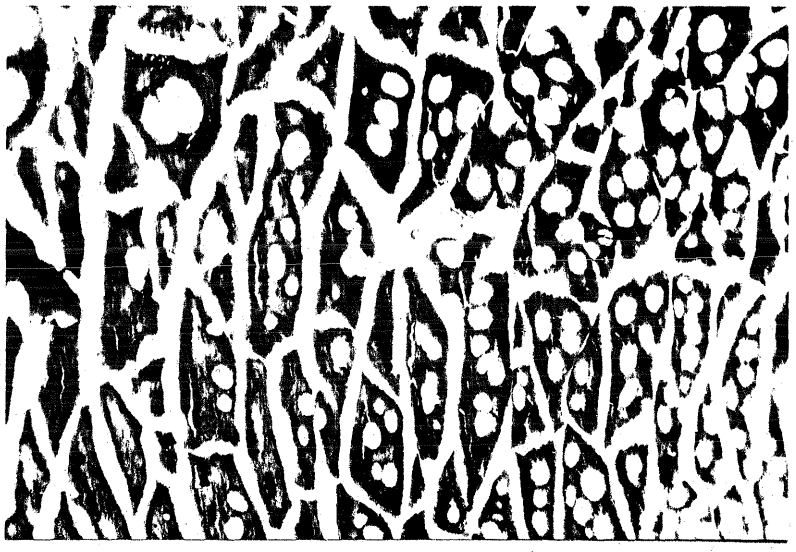
CABILLAUD

(31 semaines d'entreposage)

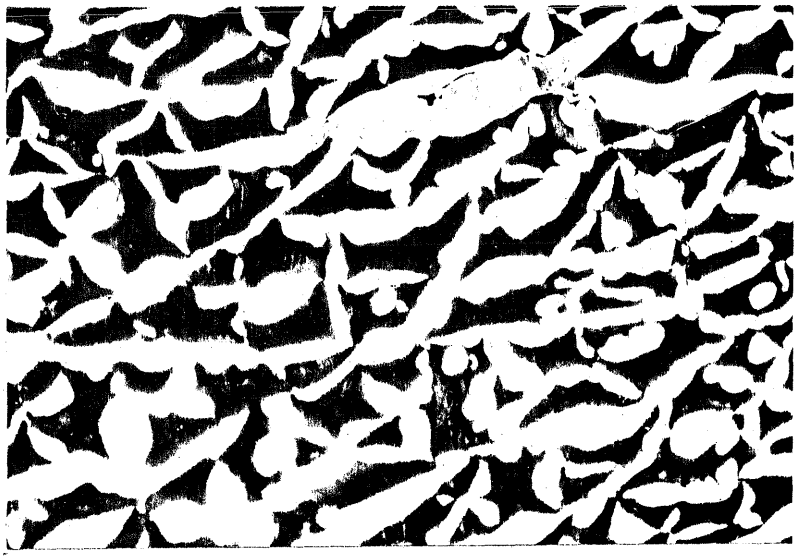
(G x 60)



A 18



A 30



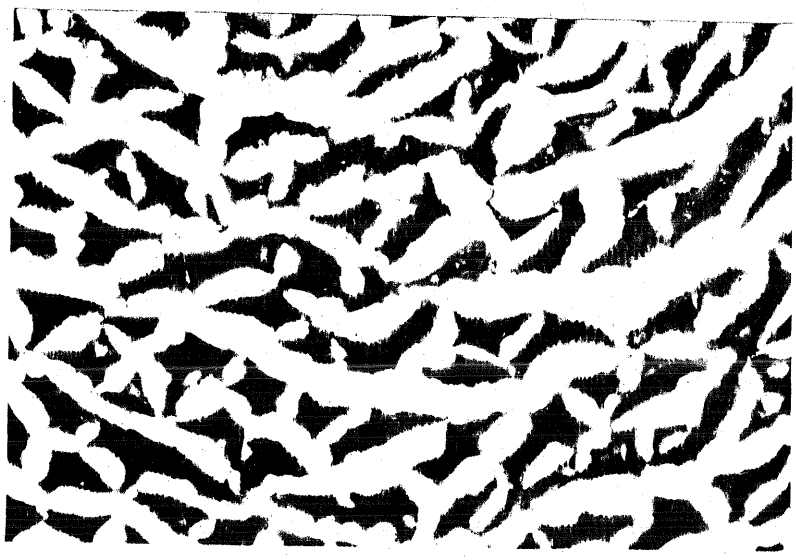
B 18

PL . IV

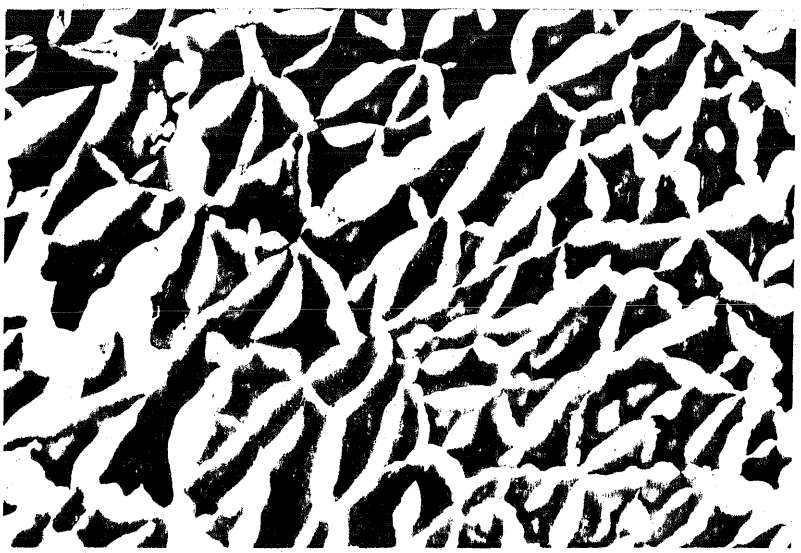
CABILLAUD

(31 semaines d'entreposage)

(G x 60)



A 18 B 18



A 30 B 30

PL.V

CABILLAUD
(31 semaines d'entreposage)
(G x 60)

3.2. Sardine

3.2.1. Evolution de l'azote basique volatil total (fig. 7 et

L'évolution à l'état congelé est très faible à - 18°C et à - 30°C. Cependant à - 10°C, les valeurs ont doublé en 9 mois sans atteindre un niveau catastrophique.

L'influence d'une seule fluctuation n'entraîne pas de conséquences par rapport aux témoins, sur les valeurs de l'ABVT à - 18°C et à - 30°C, sauf de façon assez négligeable pour B18.

Après deux fluctuations, la qualité est légèrement dépréciée, surtout à - 30°C.

3.2.2. Evolution des valeurs de triméthylamine (fig. 9 et 10)

On observe une augmentation assez régulière au cours du temps, bien que les niveaux atteints restent assez bas, dans les conditions utilisées.

L'influence d'une seule fluctuation est, là encore, nulle ou faible.

Après deux fluctuations, la qualité est moins bonne à - 30°C pour les fluctuants que pour le témoin.

3.2.3. Evolution de l'indice thiobarbiturique (TBA)

Malgré la forte teneur en lipides (16%), nous n'avons pratiquement pas observé d'oxydation chimique, même à - 10°C, comme le montrent les figures 11 et 12, et contrairement à ce que nous avons déjà observé dans les sardines de qualité initiale moins bonne. Tout se passe comme si avant la congélation, la période d'induction de l'oxydation n'étant pas entamée, elle ne s'était pas produite au cours de l'entreposage à l'état congelé.

3.2.4. Evolution des valeurs de l'analyse sensorielle (fig. 13 et 14)

Compte-tenu de la qualité initiale presque irréprochable de la matière première, la diminution des valeurs de l'analyse sensorielle a été progressive au cours du temps. Le seuil de rejet a été atteint au bout de 7 mois à - 10°C.

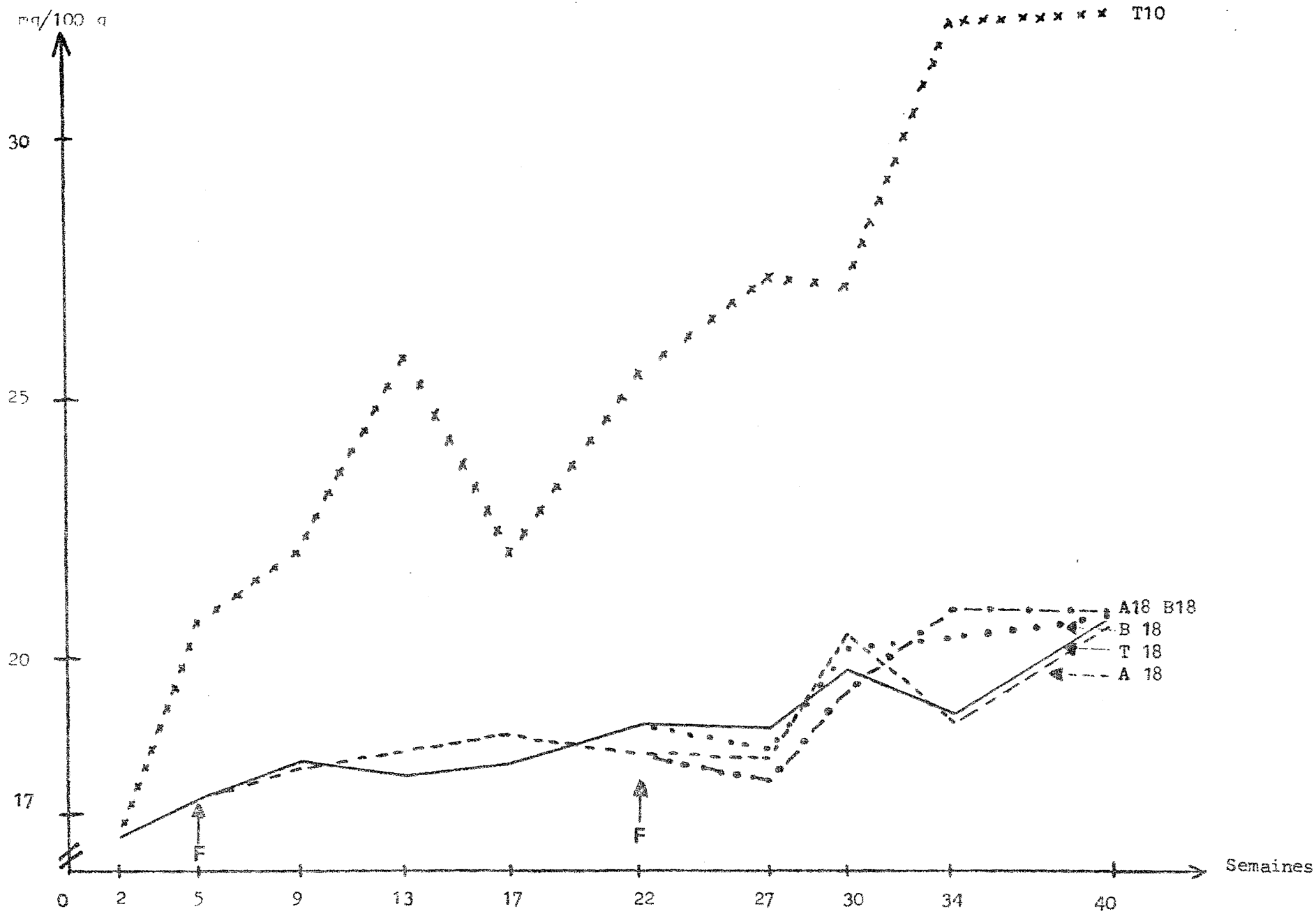


Figure 7. Evolution du taux d'ABVT au cours de l'entreposage de la <u>sardine</u> à l'état congelé à -10°C et -18°C.

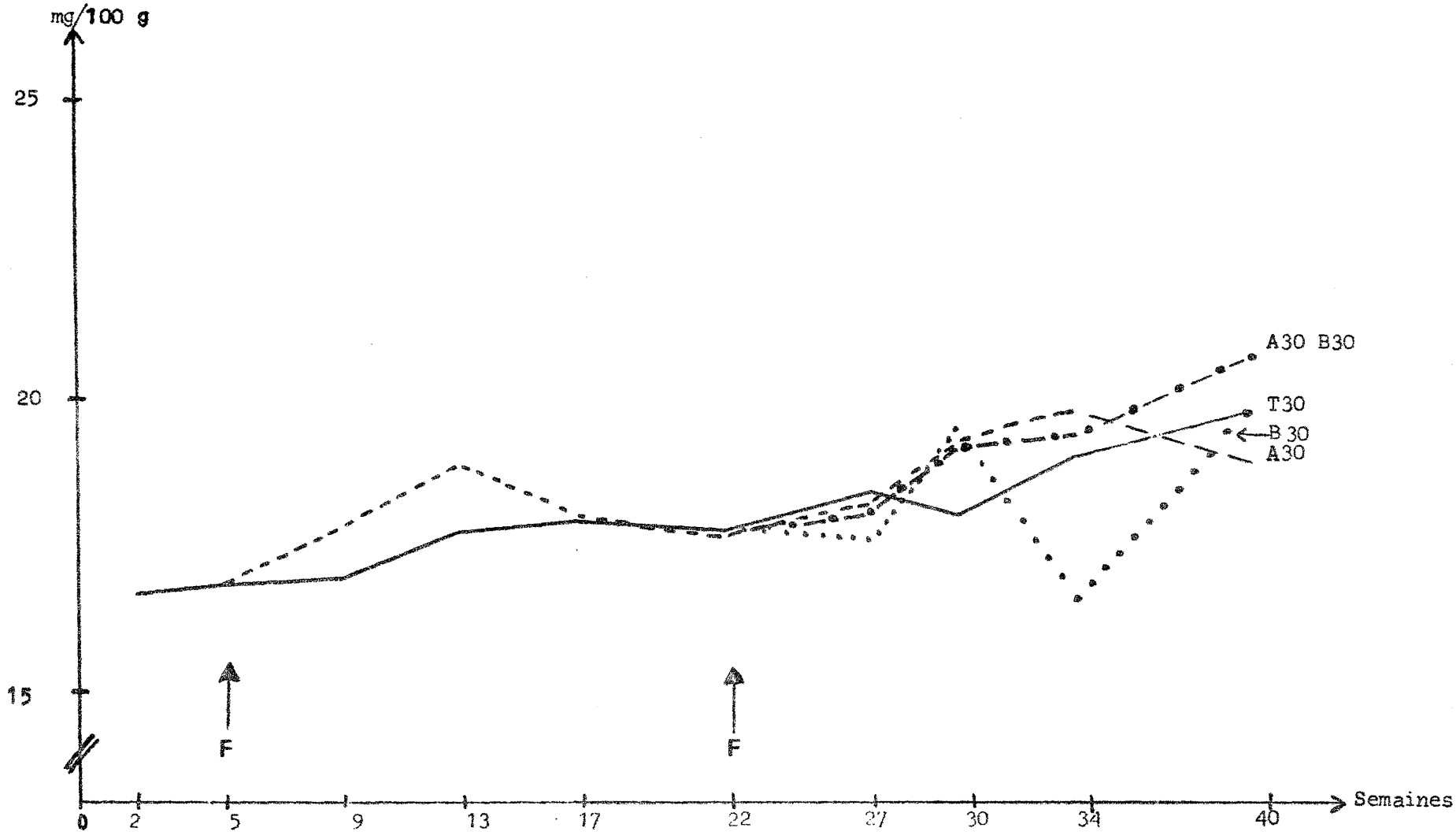


Figure 8. Evolution du taux d'ABVT au cours de l'entreposage de la sardine à l'état congelé à -30°C.

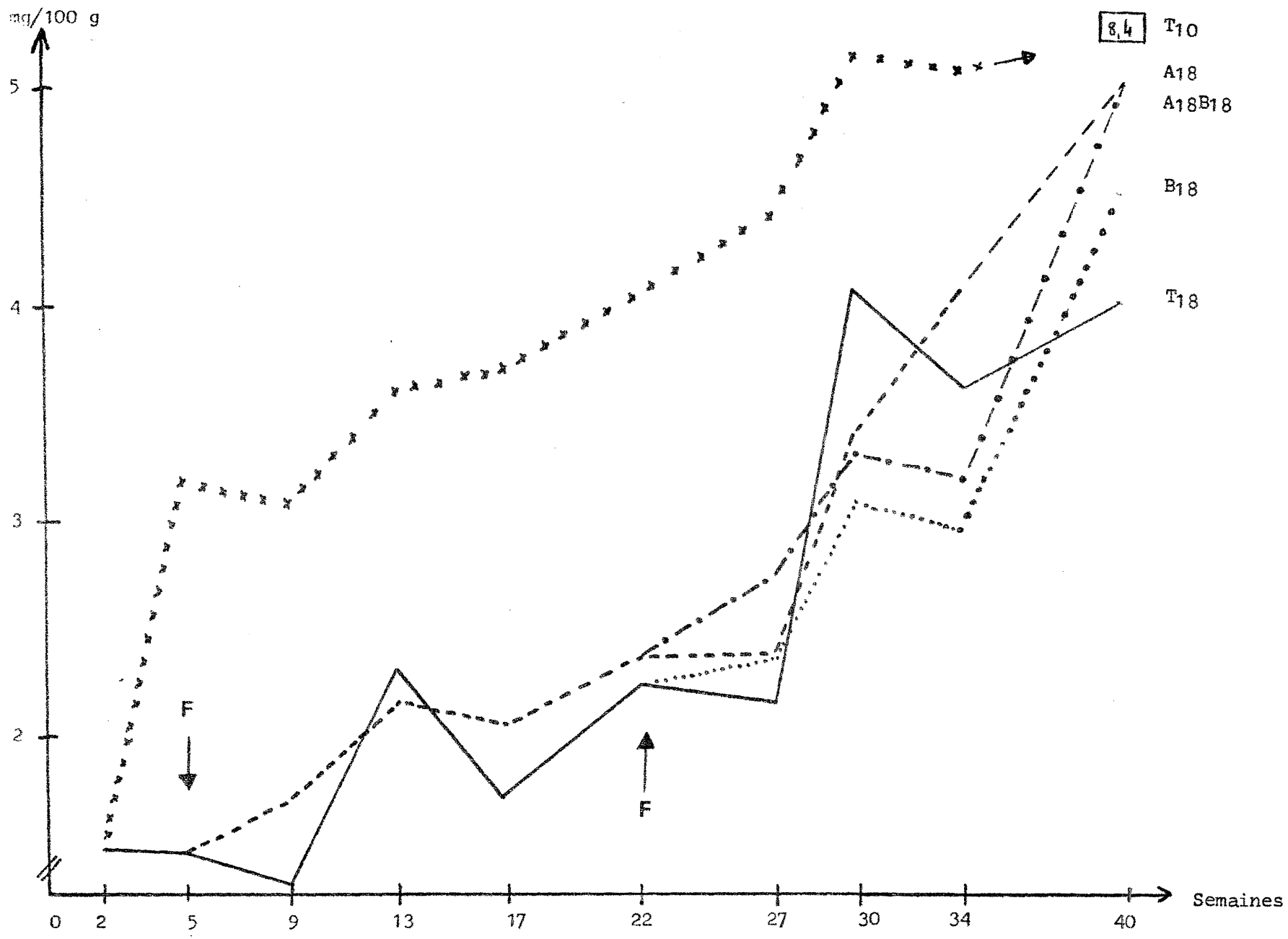


Figure 9. Evolution des valeurs de triméthylamine au cours de l'entreposage de la sardine à l'état congelé à - 10°C et - 18°C.

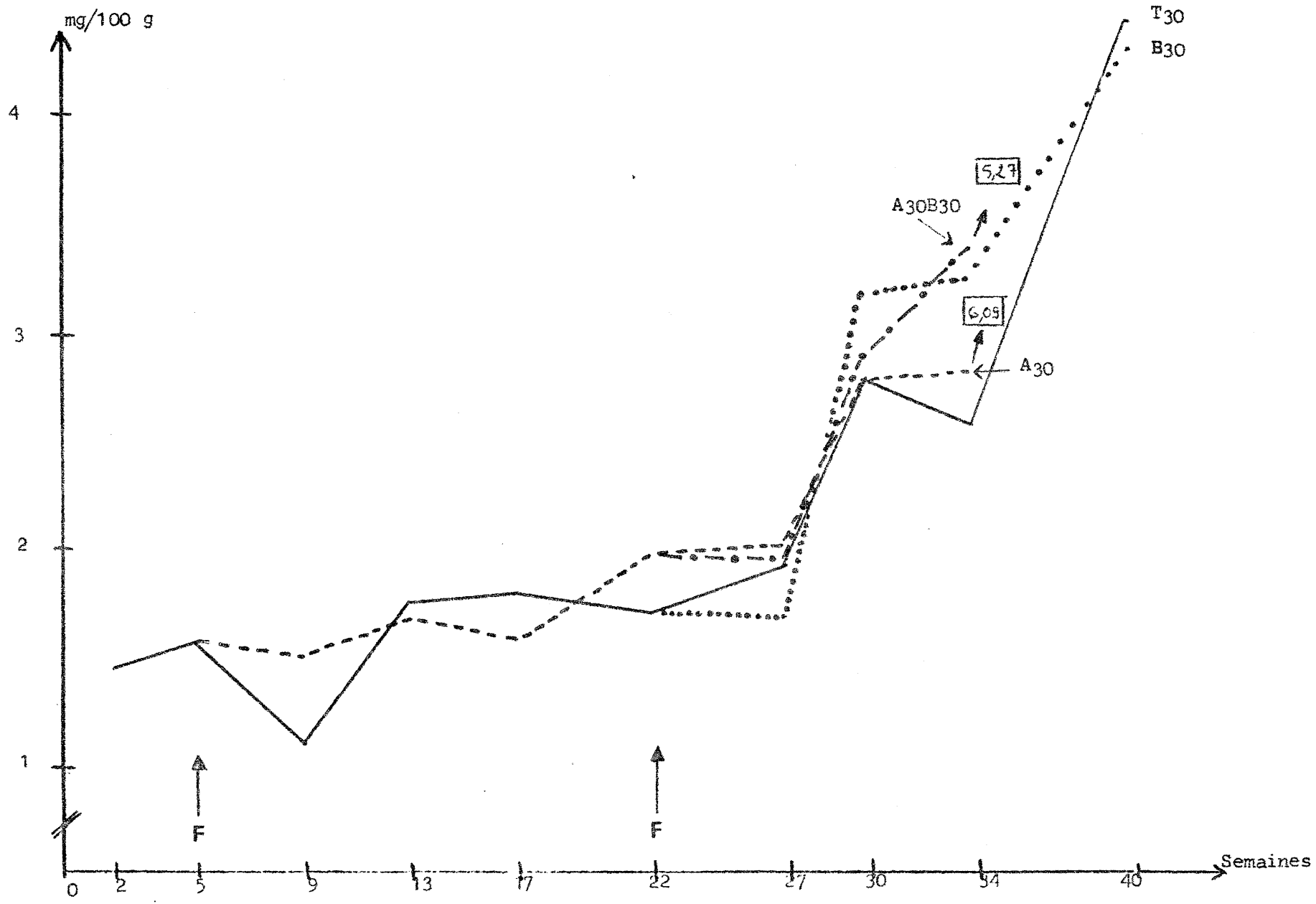


Figure 10. Evolution des valeurs de triméthylamine au cours de l'entreposage de la sardine à l'état congelé à - 30°C.

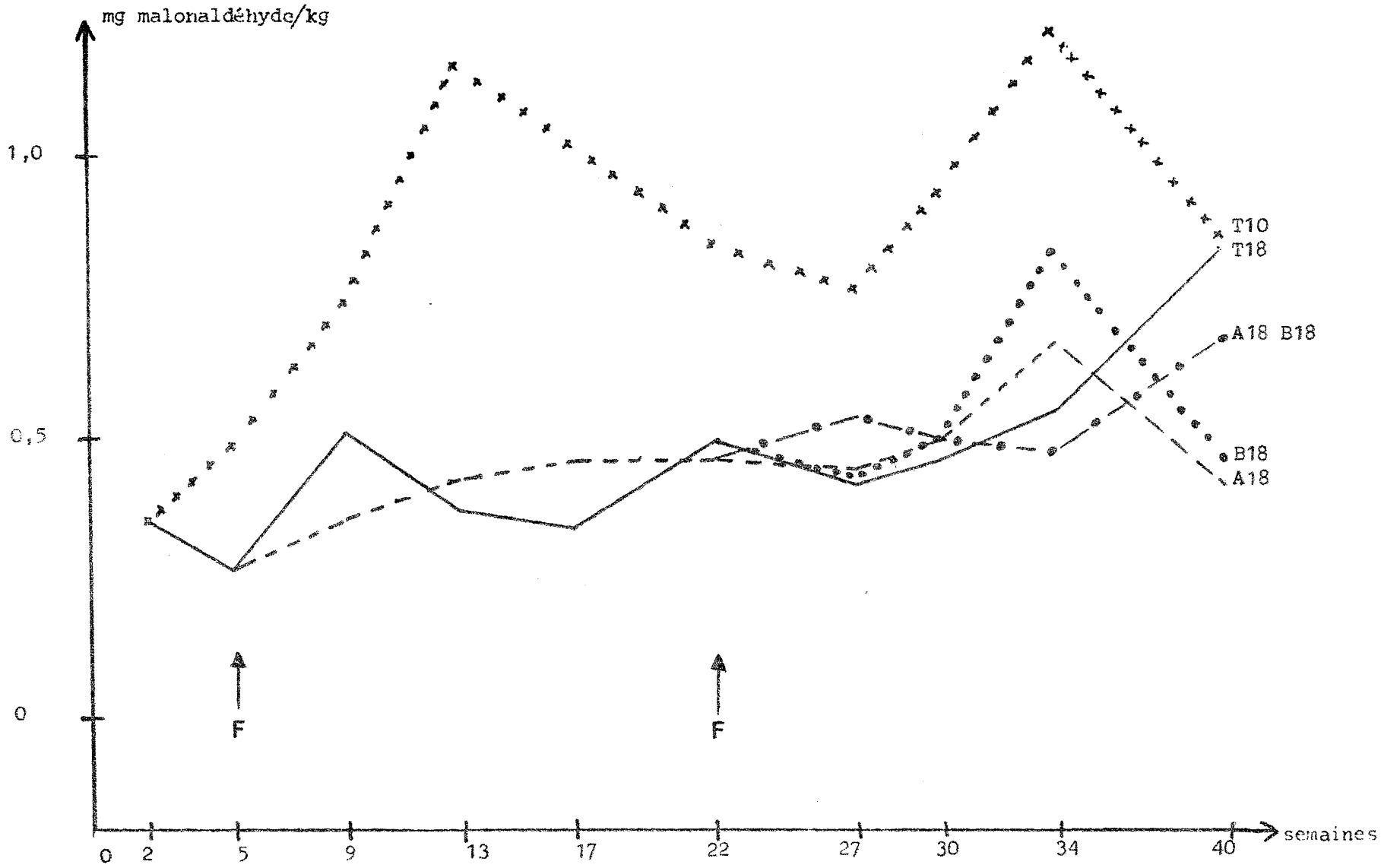


Figure 11. Evolution des valeurs de l'indice thiobarbiturique au cours de l'entreposage de la <u>sardine</u> à l'état congelé à - 10°C et - 18°C.

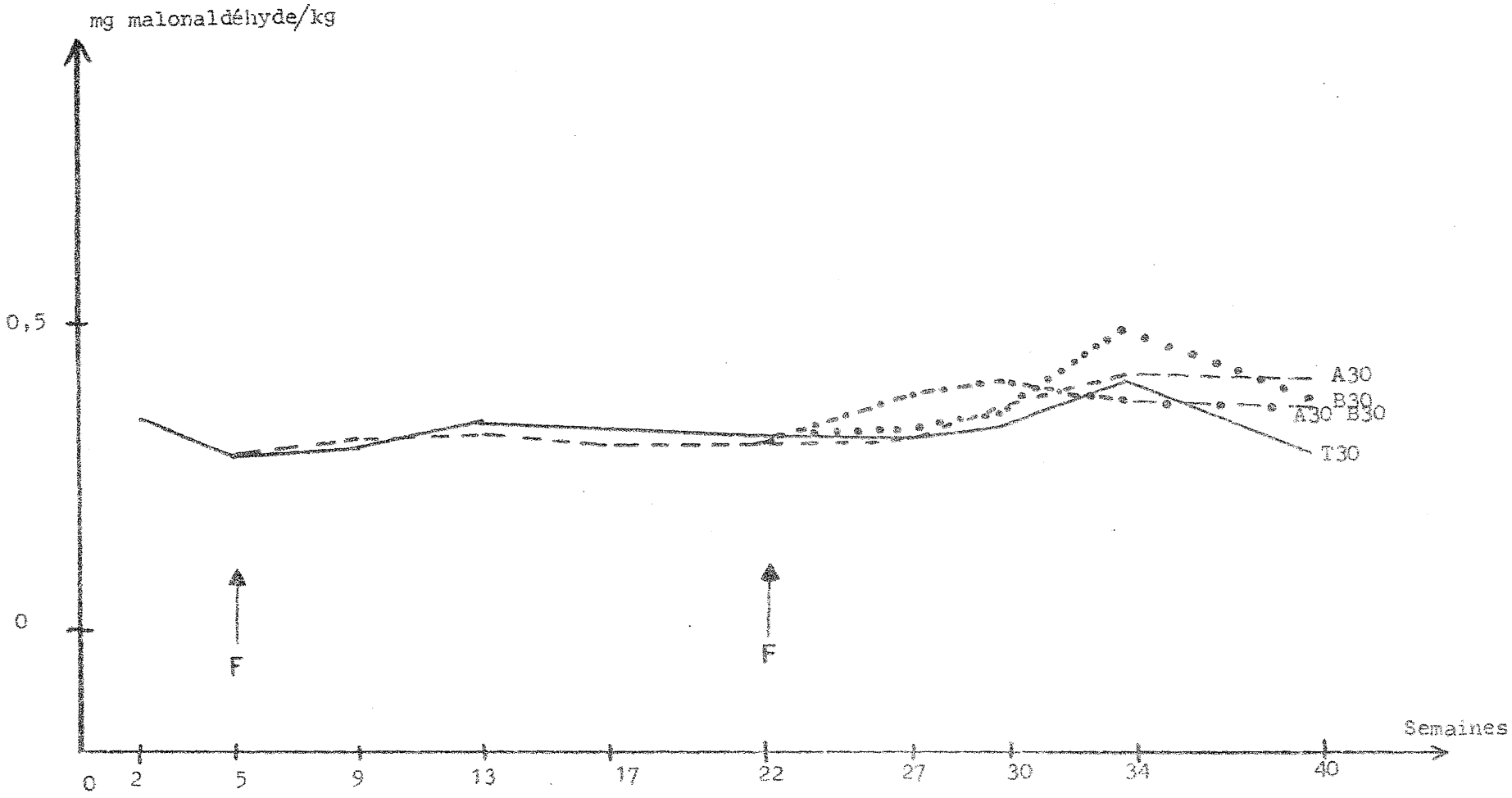


Figure 12. Evolution des valeurs de l'indice thiobarbiturique au cours de l'entreposage de la sardine à l'état congelé à - 30°C.

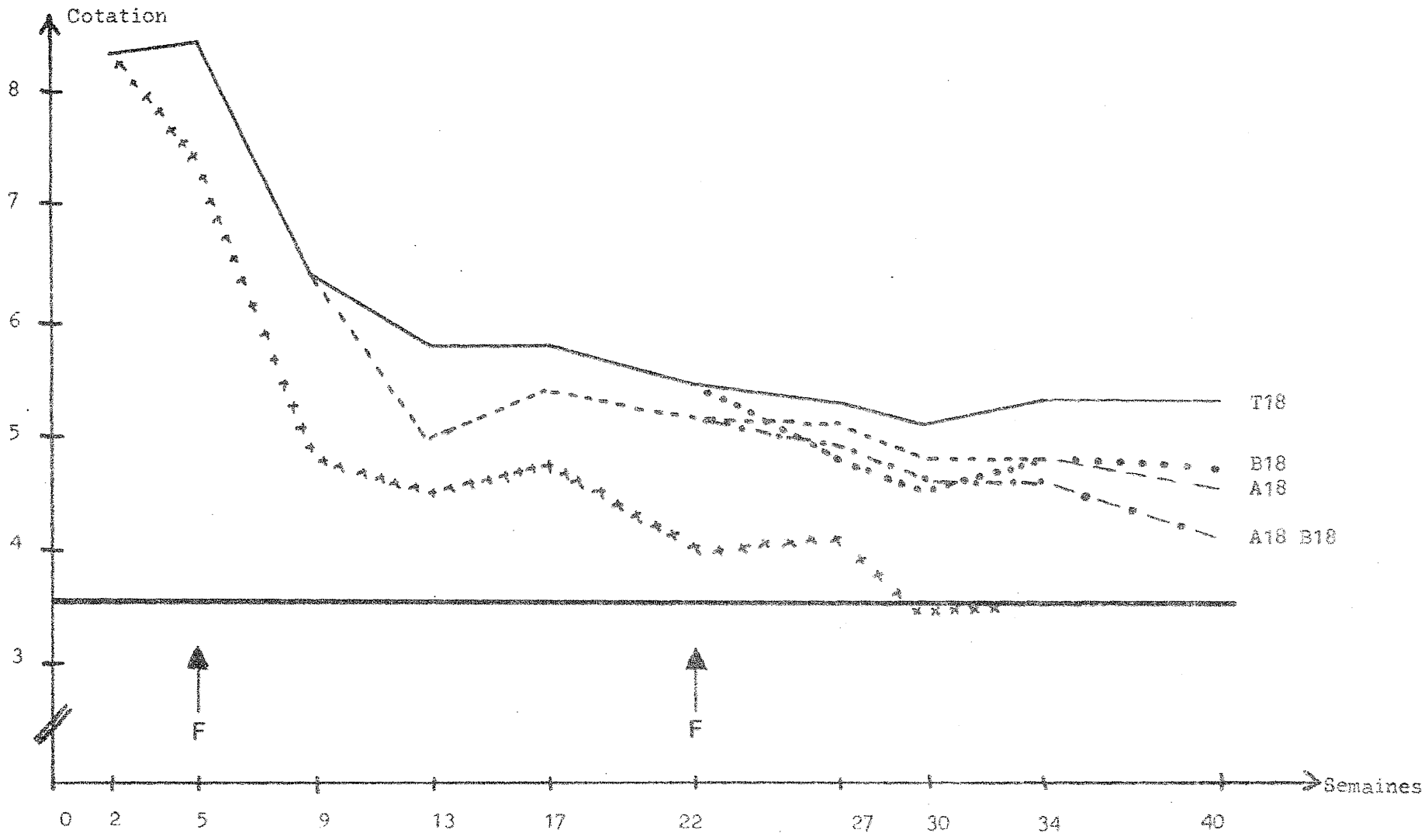


Figure 13. Evolution des valeurs de l'analyse sensorielle au cours de l'entreposage de la sardine à l'état congelé à - 10°C et à - 18°C.

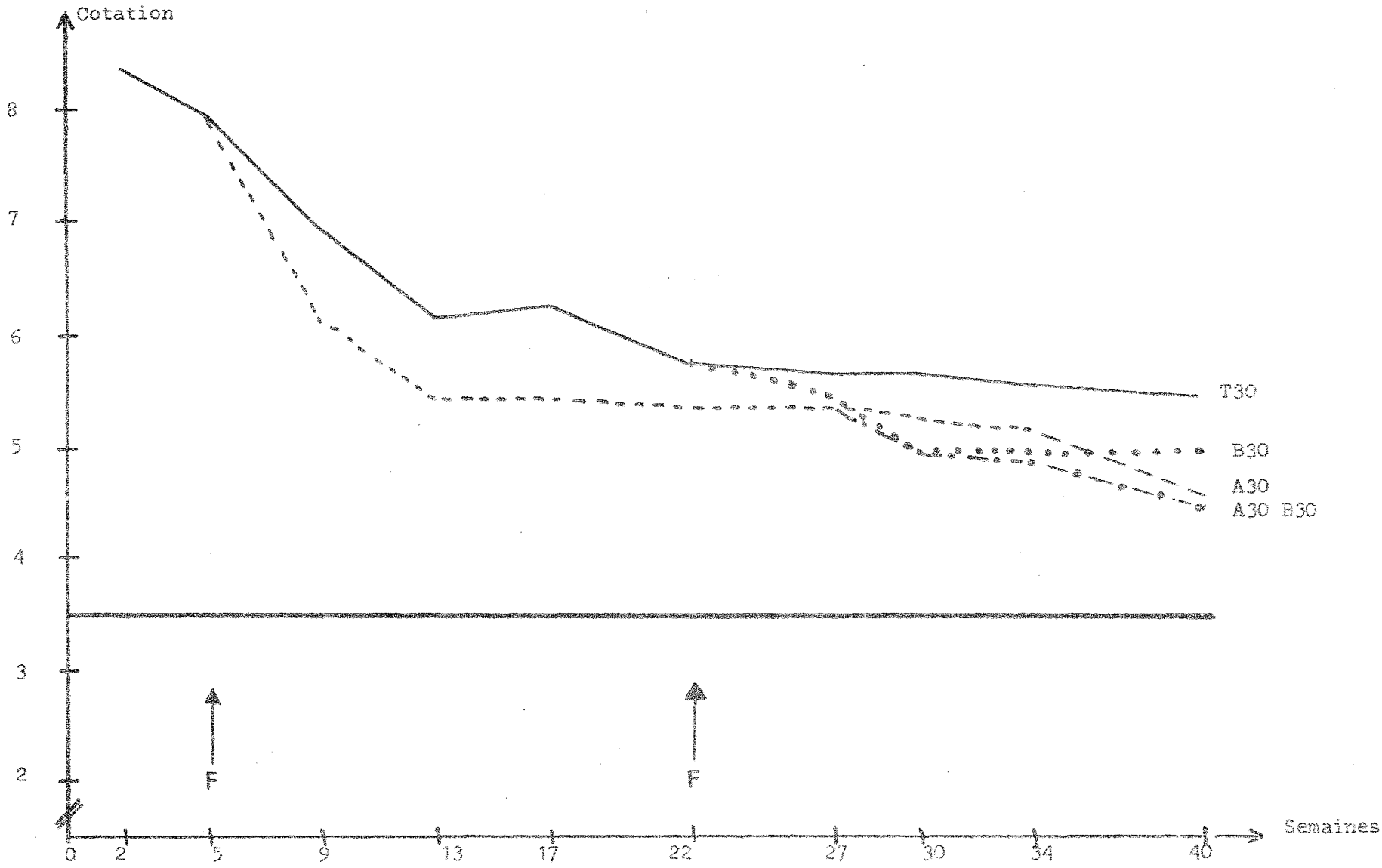


Figure 14. Evolution des valeurs de l'analyse sensorielle au cours de l'entreposage de la sardine à l'état congelé à - 30°C.

Une seule fluctuation a suffi à déprécier la qualité organoleptique, quel que soit le cas considéré. L'action a été accentuéeà l'issue de la deuxième variation de température; cependant, aucune différence n'a été observée entre les deux périodes de fluctuation (1 mois et 5 mois).

3.2.5. Résultats histologiques

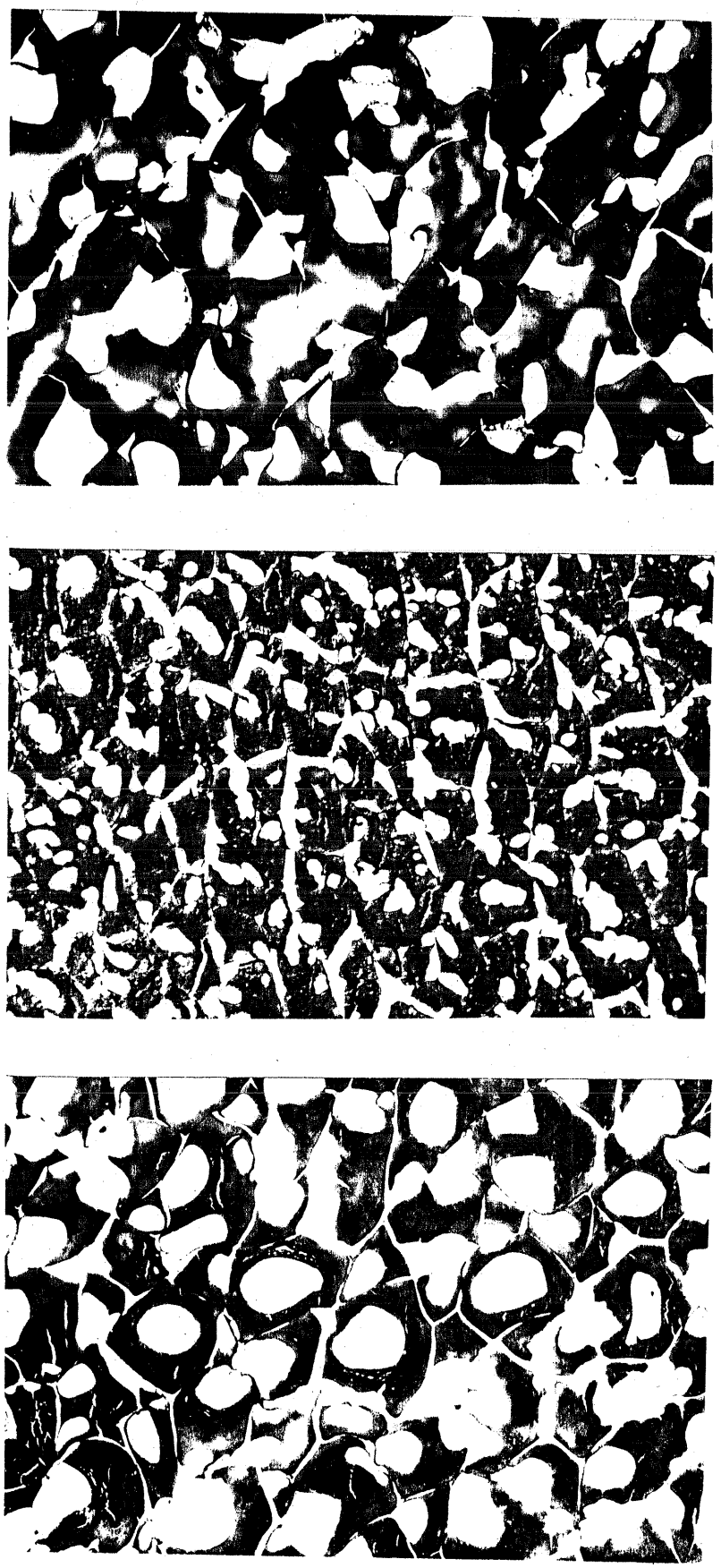
Ils sont illustrés sur les planches VI, VII, VIII et IX (27 semaines).

Planche VI : on observe une cristallisation extrafasciculaire formée par de gros cristaux à - 18°C et surtout à - 10°C. A - 30°C, la cristallisation est souvent interne.

Planche VII : après une fluctuation à 1 mois, les échantillons A18 et A30 sont très voisins. Les grosses lacunes dues à la cristallisation sont disposées à la périphérie des faisceaux avec quelques cristaux à l'intérieur pour l'entreposage à - 30°C.

Planche VIII : après deux fluctuations à 5 mois, on observe de gros cristaux arrondis sans différences marquées entre -18°C et - 30°C.

Planche IX : après deux fluctuations, les faisceaux semblent plu fortement comprimés à - 18°C. Pour l'entreposage à - 30°C, il y a à la fois, présence de gros cristaux externes qui compriment les faisceaux et de petits cristaux internes.



T 10

T 18

T 30

PL. VI

SARDINE

(27 semaines d'entreposage)

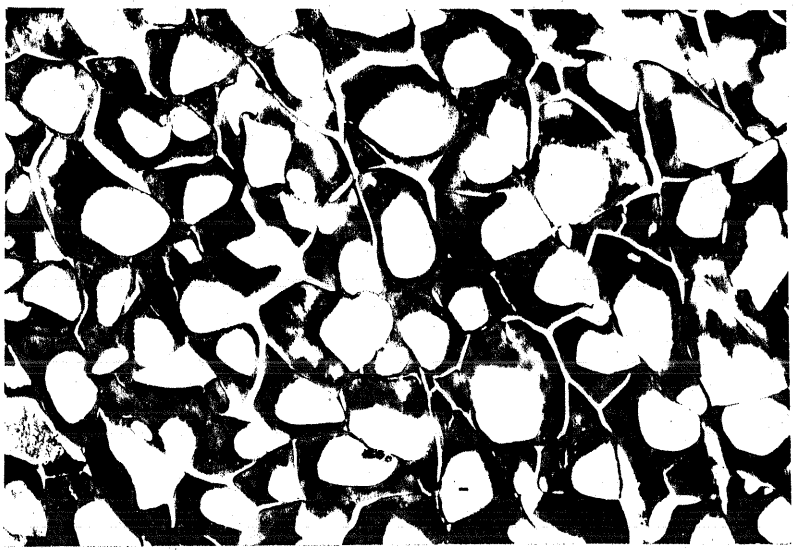
(G x 150)

A 18

A 30

PL VII

SARDINE
(27 semaines d'entreposage)
(G x 150)



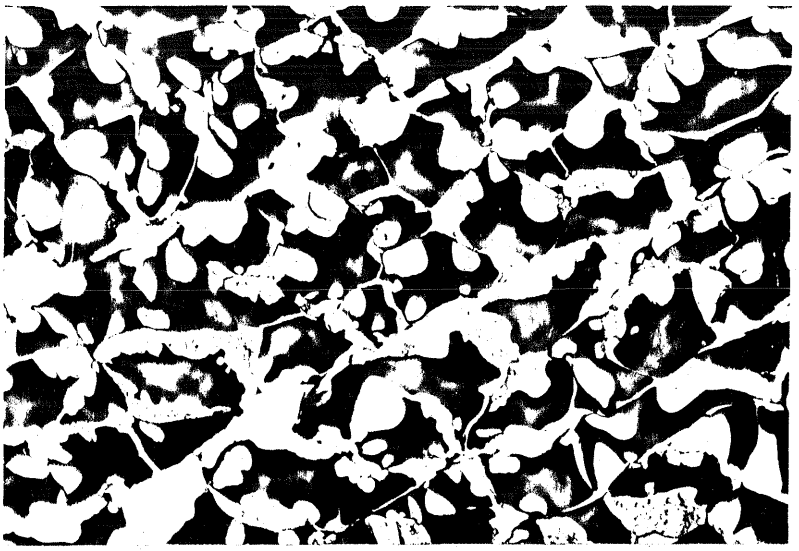
B 18

B 30

PL .VIII

SARDINE
(27 semaines d'entreposage)
(G x 150)

A 18 B 18



A 30 B 30

PL . IX

SARDINE
(27 semaines d'entreposage)
(G x 150)

4. Discussion

Dans les conditions utilisées, les analyses sensorielles se sont avérées plus sensibles que les tests chimiques ou histologiques.

Si on prend, à juste titre, comme critère de référence d'appréciation de la qualité les résultats des analyses organoleptiques, on remarque que :

- l'influence d'une seule fluctuation (-10° C pendant 3 jours) a été décelable quelle que soit la période de fluctuation utilisée (1 mois, 5 mois ou 9 mois) ;
- il n'y a pas eu de différence entre les échantillons ayant subi cette variation après 1 mois, après 5 mois ou après 9 mois ;
- la dépréciation de la qualité a augmenté avec le nombre de fluctuations.

On a obtenu une bonne corrélation entre les analyses chimiques et organoleptiques pour les échantillons témoins : ceux-ci se sont classés dans l'ordre de la qualité -10° C, -18° C et 30° C, comme on pouvait s'y attendre, avec une forte différence entre les deux premières températures.

Cependant, pour les échantillons ayant subi une seule variation de température, les résultats ont parfois été différents en fonction des critères chimiques utilisés, par exemple entre l'A.B.V.T. et les protéines extractibles pour le cabillaud.

Dans le cas de la sardine, compte tenu de la qualité initiale très bonne de la matière première, on n'a pas observé d'oxydation (par le test T.B.A.), malgré une teneur élevée en lipides ; l'A.B.V.T. et la T.M.A. ont peu évolué.

En général, les résultats chimiques ont été plus mauvais lorsque le nombre de fluctuations augmente.

Pour les analyses histologiques, aucun résultat spectaculaire n'a ressorti de l'influence due aux variations de température.

ANNEXES

A N N E X E I

TECHNIQUE DE DOSAGE DES BASES AZOTEES VOLATILES
METHODE DE CONWAY

Le poisson contient TMAO (caractéristique du poisson de mer).

L'altération bactérienne a pour effet que les microorganismes utilisent TMAO comme accepteur d'hydrogène pour leur respiration anaérobie:

$$TMAO \longrightarrow TMA + \underbrace{DMA + MMA}_{\text{très faible, voire négligeable en réfrigération}}$$

L'ABVT est constitué principalement de NH_3 + TMA.

La méthode de Conway permet de doser l'ABVT et la TMA, par dosage d'NH_3.

Dosage de l'ABVT :

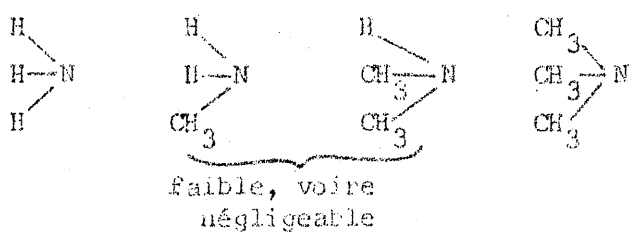
Dans un compartiment de la cellule, on introduit le defécat trichloracétique et une base (K_2CO_3) qui déplace toutes les bases volatiles sous forme de NH_3.

Dans un autre compartiment, on a de l'acide borique qui absorbe NH_3. On dose NH_3 en excès par HCl, jusqu'à restitution de la couleur initiale.

Dosage de la TMA :

La procédure est identique, à la différence près que du formol est ajouté au défécat trichloracétique.

Parmi les composés susceptibles de donner NH_3 par déplacement le formol bloque toutes les molécules ayant au moins un H, c'est à dire tout ce qui n'est pas amine tertiaire. Ainsi seule la TMA sera concernée.



MODE OPERATOIRE

MACERATION

100 g de muscle dépouillé, grossièrement haché, représentant l'échantillon moyen sont broyés au turmix avec 50 ml d'eau, afin d'obtenir une bouillie liquide.

On ajoute 50 ml de solution trichloracétique à 20% en s'arrangeant pour rincer la paroi du bol. Mélanger environ 1 mn (vitesse 3).

On filtre sur filtre à plis ordinaire.

Dosage de l'ABVT et de la TMA

Matériel :
- cellule de Conway
- burette de 5cc divisée en 1/50 + agitateur magnétique
- pipettes :
  - 1 précision 1 cc
  - 2 ordinaires 1 cc
  - 1 écoulement rapide 1 cc

Produits :
- solution saturée de carbonate de potassium : 112 g pour 100 cc eau
- formol à 40% neutralisé par NaOH en présence de phénolphtaléine
- vaseline
- solution d'acide borique
- acide chlorhydrique 0,01 N

Technique :

Introduire dans la couronne d'une cellule contenant 1 ml d'acide borique au centre : 1 ml de filtrat déprotéiné à doser +

- cas de l'ABVT : 1,5 ml d'eau
- cas de la triméthylamine : 0,5 ml de formol + 1ml d'eau

Mélanger doucement en tournant la cellule en rond. Introduire rapidement 1 ml de K_2CO_3. Fermer avec le couvercle enduit de vaseline.

Incuber 2 h à 35°C ou la nuit à température ambiante.

Titrer par HCl. Soit a ml versés .

A N N E X E II

Principe : Une partie des protéines extractibles dans une solution saline diluée, peut devenir insoluble à la suite de la dénaturation causée notamment par les traitements au froid.

Produits : - Chlorure de sodium à 5% + bicarbonate de sodium 0,02M (pH entre 7 et 7,5)
- Réactif du Biuret : 180 g d'hydroxyde de sodium + 400 ml d'eau
2 g de sulfate de cuivre + 400 ml d'eau

Après refroidissement de l'hydroxyde de sodium, mélanger les 2 solutions, diluer à 1 litre.

Extraction :

Broyer dans un bol réfrigéré 5 g de muscle dans 100 ml de solution saline pendant 1 minute.

La solution saline est entreposée à 0°C pour donner après broyage une température finale maximum de 5°C environ.

Centrifuger 30 minutes à 2000 tours/mn ou plus.

Réaction :

L'azote des protéines solubles est déterminé sur une partie aliquote du surnageant par une méthode au biuret.

Colorimétrie :

Mettre 1 ml de la partie aliquote dans un tube à essai et diluer à 5 ml avec de l'eau distillée.

Ajouter 5 ml de réactif de biuret et agiter.

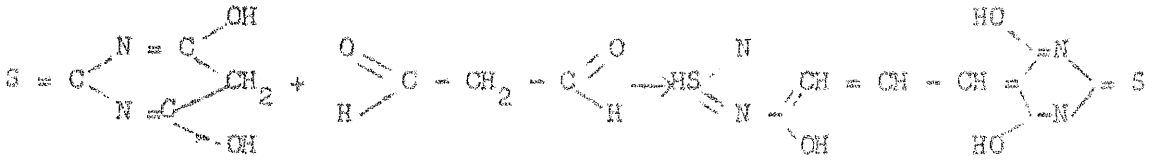
On observe l'apparition d'une couleur violette.

Attendre 25 mn et lire à 540 mu.

A N N E X E III

Indice Thiobarbiturique

Principe : Le radical NH_2 de l'acide thiobarbiturique se condense avec -COH de certains aldéhydes en particulier l'aldéhyde malonique et aboutit à la formation d'un complexe rosé :



Matériel : n bols de broyeur
n + 1 tubes à essai

Produits : Acide trichloracétique à 7,5 % contenant 100 mg de propylgallate et 100 mg d'E D T A.

Homogénéiser à l'agitateur magnétique.

Acide thiobarbiturique 0,02 M soit : 0,288 g % d'eau distillée.

Technique : 20 g de chair sont homogénéisés avec 100 ml de la solution trichloracétique pendant 1 minute, puis filtrés.

Colorimétrie : 5 ml de solution thiobarbiturique sont additionnés de 5 ml de filtrat. Les mettre dans un bain-marie bouillant pendant 40 minutes. Après refroidissement, lire à 538 mμ.

A N N E X E IV

COTATION ORGANOLEPTIQUE DU POISSON CONGELE

Elle nécessite comme dégustateurs de véritables experts connaissant très bien le produit et l'évolution de ses caractéristiques pendant la conservation à l'état congelé.

Le nombre de dégustateurs est de 2 à 3.

Les échantillons préalablement codés sont cuits, nature (dans leur exsudat).

Après léger refroidissement, les échantillons sont notés sucessivement en fonction de l'odeur, la saveur et la consistance suivant une échelle allant de 10 à 0 (voir tableau joint).

Une discussion s'engage entre les sujets pour confronter leurs notations.

La moyenne des notes des trois critères est ensuite retenue pour la note finale.

Chaque échantillon est ainsi analysé quatre fois.

	10	9	8	7	6	5	4	3	2	0
ODEUR	Spécifique de l'espèce (identique au poisson très frais)	Normale de poisson frais	Poisson, atténuée	-	Neutre, sans défaut marqué	Vieillie Huile de poisson non-oxydée	Peu agréable Poisson salé	Légèr^t amoniacale Légèr^t altérée Légèr^t rance	Amoniacale Altérée Rance	Franchement putride
SAVEUR	Spécifique de l'espèce	Normale de poisson frais Spécifique atténuée	Poisson atténuée	-	Neutre, absence de saveur	Vieillie Huile de poisson non-oxydée	Peu agréable Légèr^t amère	Désagréable Amère Huile de poisson oxydée	Franchement désagréable Piquante Altérée	Franchement altérée
CONSISTANCE (Texture...)	Spécifique de l'espèce	Spécifique Légèr^t lâche (myotome)	Spécifique Lâche	Légèr^t détériorée Légèr^t sec	Légèr^t fibreuse Sec	Granuleuse	Détériorée Fibreuse	-	Très détériorée Très fibreuse	Désorganisée Bouillie