

LES CAUSES DU JAUNISSEMENT DE LA MORUE SALÉE

par France SOUDAN

Comparé aux techniques modernes de conservation qui mettent en œuvre des appareils coûteux et un personnel pourvu de connaissances scientifiques souvent développées, le salage fait un peu figure de technique mineure. Quelques poignées de sel jetées sur une morue tranchée suffisent à prolonger très sensiblement sa durée de conservation. Mais que se passe-t-il exactement ? Nous sommes loin de le savoir dans le détail.

Nous savons que le sel pénètre dans le poisson par capillarité et par osmose et provoque la turgescence des cellules jusqu'à ce que l'équilibre électrostatique du tissu se trouve rompu. Le muscle qui contient alors 9 à 10 % de sel laisse échapper une partie de son eau de constitution et devient impropre au développement des bactéries communes responsables de l'altération habituelle du poisson. Ce traitement, simple en apparence, met en œuvre quantité de réactions en partie ignorées bien qu'elles conditionnent le rendement du salage, l'appétit à la conservation du poisson salé, sa valeur nutritive, etc.

Après avoir rappelé les principaux résultats des études effectuées à l'Institut des Pêches maritimes, nous verrons comment ils se trouvent complétés par des travaux plus récents.

Choix du sel.

Il y a une trentaine d'années, les anciens saleurs remarquèrent que la morue salée sur les chalutiers de grande pêche était plus jaune que celle qui était préparée jadis dans des conditions apparemment semblables sur des bateaux plus petits et ils imputèrent ce changement au sel employé.

FILLON, puis BOURY s'attachèrent à déterminer la qualité du sel qui éviterait le jaunissement. BOURY précisa la granulométrie convenable et indiqua certaines limites entre lesquelles la teneur en « impuretés salines » devait être maintenue.

On appelle « impuretés salines » les sels de calcium et magnésium, essentiellement chlorures et sulfates, qui sont entraînés par le chlorure de sodium lors de la cristallisation à partir des saumures naturelles. La composition des impuretés et leur teneur dans le sel peuvent varier suivant la manière dont l'évaporation est conduite et suivant les conditions du stockage. Les sauniers s'efforcent de réduire le taux de ces impuretés pour satisfaire l'industrie chimique qui a besoin de quantités de plus en plus importantes de sel très pur. Pour le salage du poisson en sel sec, la présence dans le sel d'une petite quantité d'ions calcium et magnésium s'est au contraire avérée utile. Notre étude a montré que ces ions interviennent en retardant la vitesse de pénétration du sel dans la chair, ce qui est bénéfique dans les conditions particulières du salage de la morue.

Lorsque le sel sec vient au contact du muscle, il se dissout dans l'eau superficielle jusqu'à la saturer en chacun des sels présents : chlorure de sodium, sulfate de calcium, sulfate de magnésium.

chlorure de magnésium. La saumure ainsi formée est plus dense et plus visqueuse que celle obtenue à partir de chlorure de sodium pur et diffuse par conséquent plus difficilement dans le muscle par capillarité. Par ailleurs, les ions calcium et magnésium réagissent avec les radicaux phosphoriques provenant des nucléotides. Ils se déposent en microcristaux qui constituent dans les premiers millimètres du muscle, au-dessous de la surface qui a reçu le sel, une couche d'autant plus épaisse que le sel était moins pur. Des phosphates de calcium et du phosphate ammoniacomagnésien ont été effectivement trouvés tant à la surface de morue salée séchée que dans le sel dit « de coussin » ⁽¹⁾. Ce dernier leur doit peut-être les vertus fortifiantes qu'on lui attribuait jadis. Des cristaux de phosphate disodique ont été isolés ultérieurement par DYER sur de la morue moyennement salée, moyennement séchée. Notons que les ions magnésium activent certains transferts de radicaux phosphoriques et, par là, contribuent à accroître la densité de la couche microcristalline. Un excès d'impuretés aboutit à un véritable colmatage de la surface du muscle et empêche le sel de pénétrer convenablement. De plus, les ions calcium et magnésium se fixent sur les protéines à la place du chlorure de sodium et la conservation n'est plus assurée.

Un excès de magnésium, par exemple, est à l'origine de l'accident de salage nommé « le doux ». C'est pourquoi les auteurs originaires de pays où le sel est habituellement moins pur que celui préparé en France ont coutume de recommander l'emploi d'un sel très pur.

Dans le cas de la morue préparée à bord des chalutiers, nous avons observé que les meilleurs résultats sont obtenus avec des sels de grain n° 3 (80 à 90 % de refus au tamis n° 20), dont les teneurs en calcium vont de 0,150 g à 0,350 g pour 100 g, celles de magnésium de 0,050 g à 0,150 g, le rapport moléculaire Ca^{++}/Mg^{++} étant compris entre 1,5 et 3,0. Ces caractéristiques déterminées empiriquement seraient à réviser si les conditions de salage venaient à changer, par exemple si le sel était employé en saumure. Le rôle des impuretés salines serait alors moindre puisqu'elles se trouveraient dans la saumure aux mêmes teneurs relatives que dans le sel.

Jaunissement et oxydation.

Ayant repéré le sel dont la composition paraissait la mieux appropriée au salage de la morue, il restait à s'expliquer les causes du jaunissement, son mécanisme et l'influence apparemment disproportionnée de quelques dizaines de mg de calcium et de magnésium.

L'enquête préliminaire sur les circonstances favorables ou défavorables au phénomène suggérait que le jaunissement était lié à une oxydation. Il est particulièrement marqué sur les surfaces exposées à l'air et diminue graduellement vers l'intérieur du muscle; il est plus intense quand la température est plus élevée; il est accru par les catalyseurs d'oxydation tels que les taches de sang, tandis qu'il est atténué lorsque la chair du poisson est plus ou moins isolée de l'air par le résidu de dissolution du sel dans le poisson.

L'intervention d'une oxydation dans un phénomène affectant la morue est surprenante, car sa chair est constituée essentiellement par de l'eau, 80 à 81 %, et des matières azotées, environ 18 %, qui sont relativement peu sensibles à l'oxydation. Le reste est formé à parties à peu près égales de sels minéraux et de graisse. Cependant l'analyse devait révéler que plus de la moitié de la graisse est sous la forme peu stable de phospholipides. Des travaux étrangers ultérieurs indiquent que la teneur habituelle en phospholipides de l'huile musculaire de morue est comprise entre 60 et 75 %.

Les phospholipides s'hydrolysent facilement après la mort sous l'action d'enzymes musculaires qui continuent leur action même en milieu salé. Le muscle de morue, abandonné à lui-même, contiendrait environ 0,5 % d'acides gras libres après une dizaine de jours à 0°, le muscle salé près de 1 % si une fraction notable n'était entraînée dans la saumure qui s'écoule du poisson.

(1) « Sel de coussin », sel restant dans les cales à poisson après enlèvement de la morue salée.

Etant donné que les acides gras provenant des phospholipides sont généralement plus oxydables que la moyenne de ceux entrant dans la composition d'autres graisses, tels que les triglycérides (CARDELIN et Col.), et que la forte concentration en sel favorise les oxydations, il est naturel de constater des phénomènes d'oxydation dans la morue salée. Notons que les sels de cuivre ou de fer qui sont les uns et les autres des catalyseurs d'oxydation peuvent, ajoutés en quantité minime au sel, faire apparaître des taches jaunes très marquées (ARNESEN, DYER et GUNNARSON, SHEWAN). CASTELL et MAC LEAN ont observé récemment que l'addition de quelques mg de cuivre (Cu^{++}) par kg de muscle frais suffit à conférer au cabillaud une coloration jaune et une forte odeur rance en moins de 24 h à 0°. Ils utilisent cette propriété pour mesurer la susceptibilité au rancissement du cabillaud de Nouvelle-Ecosse, en vue d'évaluer son aptitude à la conservation après congélation. Ils constatent que le poisson d'hiver rancit plus facilement que celui d'été qui trouve peut-être des antioxydants dans son abondante nourriture.

Les théories sur l'oxydation laissent supposer que les longues chaînes des acides gras insaturés se rompent en donnant des aldéhydes et des cétones. Si de telles substances se forment, le jaunissement peut résulter d'une réaction analogue à celle décrite par MAILLARD dans laquelle les radicaux aminés des protéines se combinent avec les fonctions aldéhydes ou cétones des sucres. Cette réaction est à l'origine de la couleur et du goût spécifique de nombreuses denrées alimentaires; elle s'accélère beaucoup lorsque la température s'élève au delà d'une limite particulière à chaque couple (acide aminé-aldéhyde) réagissant. Or le jaunissement s'accroît quand la morue est gardée à température trop élevée et il s'accompagne d'une exaltation de la saveur spécifique que beaucoup de consommateurs préféreraient plus discrète.

Nous avons montré que la morue acquiert au contact de diverses aldéhydes, en particulier l'éthanal, une teinte orangée semblable à celle de la morue salée gardée à l'air aux alentours de 15°. La teinte disparaît par traitement au bisulfite ou à l'acide cyanhydrique, réactifs bien connus des aldéhydes.

Lorsque l'huile musculaire de morue est ajoutée en petites quantités à certains acides aminés : tryptophane, histidine, lysine, arginine notamment, le milieu jaunit peu à peu et l'huile ne peut plus être extraite par les solvants usuels à moins d'une hydrolyse acide préalable.

Enfin, les huiles extraites par des solvants peu sélectifs comme le chloroforme ou l'acétone sont de plus en plus colorées et de plus en plus chargées en azote lorsque la conservation se prolonge et que le poisson jaunit davantage. La présence d'azote en quantité croissante dans l'huile traduit l'existence de liaisons qui rendent aptes à se dissoudre dans les solvants des graisses, des composés normalement insolubles.

Ainsi sont démontrés :

1° le développement du jaunissement sous l'action des aldéhydes,

2° la formation d'associations lipido-protéiques qui gênent l'extraction des graisses par leurs solvants spécifiques, mais sont entraînées par les solvants moins sélectifs.

Des faits similaires ont été constatés dans les farines de poisson, et les auteurs les ont rapportés, comme nous, à une réaction entre les graisses oxydées et les protéines. LEA, en particulier, attribue la disparition de la lysine, observée au cours de l'entreposage, à une réaction de MAILLARD avec des produits tels que le propanal, homologue supérieur de l'éthanal qu'il a isolé des huiles de poisson en voie d'oxydation. Le propanal se fixe irréversiblement en une vingtaine d'heures à 15° dans la morue salée séchée en masquant de nombreux radicaux aminés libres, sans toutefois que la valeur nutritive s'en trouve changée si l'on en croit MUNRO et MORRISON. Enfin, tout dernièrement, les aldéhydes et cétones dont nous présumons l'existence ont été effectivement identifiées dans la morue salée. YURKOWSKI et BORDELEAU en ont séparé plus de 12, dont les plus abondantes sont le formol, peu intéressant ici, puis l'éthanal et le propanal. Notre hypothèse se trouve ainsi entièrement confirmée.

Mois	Eau					Protéines*					Graisse				
	A	B	C	D	E	A	B	D	E	A	B	C	D	E	
	I	80,9	80,6	80,4		80,7	18,1	18,0		16,4	0,2	0,1	0,05		1,03
II	80,5	81,3	81,2	80,9	80,8	18,5	17,4	16,56	16,23	0,2	0,1	0,06	0,2	1,03	
III	80,6		81,1	81,1	81,0	18,4		16,56	16,06	0,1		0,18	0,27	0,94	
IV	82,4	81,5	80,7	82,5	81,2	17,0	17,6	16,1	15,82	0,2	0,1	0,10	0,2	0,88	
V	82,0	81,6	81,9	82,8	81,4	17,2	17,6	15,75	14,85	0,1	0,04	0,03	0,25	0,95	
VI	81,8	81,0	83,0	82,7	81,2	17,6	17,8	16,2	15,3	0,2	0,3	0,31	0,26	1,04	
VII	81,2		82,3	82,9	81,0	18,4		15,8	15,6	0,1		0,25	0,28	1,07	
VIII	80,7	81,6	82,4	81,3	80,8	18,5	17,7	17,25	15,95	0,2	0,2	0,30	0,27	1,05	
IX	81,1	80,8	83,6	81,3	80,7	18,4	18,8	17,25	15,65	0,1	0,1	0,18	0,30	1,06	
X	81,3	81,2	81,0	81,0	80,9	17,9	18,2	16,62	16,1	0,1	0,1	0,22	0,22	1,02	
XI	81,2	81,1	81,5	81,2	80,7	17,9	17,9	16,37	16,18	0,2	0,2	0,28	0,19	1,04	
XII	80,8	81,0	81,5	81,0	80,6	18,5	18,7	16,62	16,15	0,1	0,1	0,05	0,25	1,04	

TABLE 1. — Variations au cours de l'année de la composition musculaire de morues provenant de différents lieux de pêche.

A : Islande
 B : Mer de Barentz } LUCKE (1949)
 C : Mer Baltique } BOGUCKI et TRZESINSKI (1949)
 D : Mer Baltique } KORDYL (1951)
 E : Océan Atlantique, Nouvelle-Ecosse } DAMBERGS (1964)

* Protéine = azote total × 6,25, sauf pour E qui correspond au résidu sec après épéuissement par l'alcool isopropylique.

Autres causes de jaunissement.

Cependant des auteurs comme JONES voient dans le jaunissement du poisson séché une réaction qui serait plutôt du type MAILLARD proprement dit dans laquelle interviendraient le glucose ou ses dérivés phosphorylés.

Dans une morue en bon état physiologique, les teneurs en glucose libre au moment de la mort peuvent être voisines de 40 mg pour 100 g de muscle; celles des dérivés phosphorylés sont à peu près équivalentes. Ces teneurs sont vraisemblablement bien plus faibles dans un muscle salé qui est désorganisé et appauvri en constituants hydrosolubles. Néanmoins une réaction de brunissement demeure possible.

Un autre brunissement, toujours selon JONES, proviendrait de la dégradation spontanée d'un acide aminé particulier, la 1-méthylhistidine, qui se forme par hydrolyse d'un dipeptide de la chair de morue.

En définitive, il semble que le jaunissement doive être considéré comme une somme dont il est bien difficile de saisir tous les éléments. Les réactions de MAILLARD sont en elles-mêmes très complexes, car elles évoluent différemment selon les substances qui les engendrent et comportent habituellement une série de composés intermédiaires avant de parvenir aux mélanoidines finales. Ici elles se produisent dans une matière première des plus inconstantes : selon l'état physiologique du poisson au moment de sa mort et les conditions dans lesquelles il sera travaillé, telle ou telle réaction se développera ou sera inhibée préférentiellement.

Etat de la matière première.

Voyons quelle peut être l'étendue des variations de la composition du muscle de morue réputée pour sa constance.

La teneur en eau passe normalement de 80,5 % à l'époque de réplétion à 83 % dans les moments qui suivent la fraie, la teneur en protéine vraie allant par un mouvement inverse de 17 % environ à 15 % (Tabl. 1). L'hydratation maximum augmente avec la taille des sujets et leur état de déficience. Le maximum trouvé jusqu'alors est de 87,2 % dans le muscle d'une morue de 107 cm pêchée sur la côte ouest d'Ecosse. Des taux encore plus élevés ont été obtenus par LOVE en faisant jeûner le poisson. La chair est alors tendineuse, flasque et plus opaque que la normale. Les teneurs en graisse indiquées le plus souvent en mer du Nord vont de 0,1 à 0,3 %, mais DAMBERGS, en Nouvelle-Ecosse, trouve des valeurs plus élevées dont le minimum, 0,85 %, coïncide avec la fraie, et le maximum, 1,05 %, avec le foisonnement de nourriture de l'été. La teneur est plus constante et plus forte dans la région proche de la queue que dans la région antérieure. Les autres constituants : oxyde de triméthylamine, créatine, acides aminés divers, etc., subissent également des variations dont les valeurs relatives sont souvent plus importantes que celles notées ci-dessus.

Cependant, toutes ces différences de composition sont faibles comparées à celles qui surviennent dans les heures qui suivent la mort. Le salage intervient normalement pendant la période de rigidité cadavérique au cours de laquelle le muscle subit une transformation rapide et profonde. La rigidité est due à une contraction de la principale protéine musculaire, la myosine. La myosine se contracte lorsque l'enzyme avec lequel elle est associée dans le muscle vivant a été entièrement utilisé pour métaboliser le stock de glycogène musculaire. Elle laisse alors échapper une partie de l'eau qui lui était liée, d'autant mieux que le pH se trouve plus abaissé par l'acide lactique venant de la dégradation de glycogène. L'ensemble des réactions mises en jeu dépend beaucoup de la réserve de glycogène disponible, donc de l'état de nutrition du poisson, de l'intensité de la lutte qu'il a fournie avant de mourir, de la température ambiante.

D'après une étude canadienne récente, la morue pêchée au chalut a généralement perdu la totalité de sa réserve énergétique au moment où elle est déversée sur le pont, alors que celle des madraques, moins maltraitée, garde environ un tiers de son glycogène. Les réactions de glycogénolyse et la déphosphorylation des nucléotides se poursuivent assez activement pour que le taux des composés intermédiaires change sensiblement en 3 heures à des températures comprises entre 7° et 12° (FRASER et Col.).

Suivant le stade auquel se trouvera le muscle quand il sera salé, le résultat pourra être fort différent. Les constituants hydrosolubles : sucres, radicaux phosphoriques, oxyde de triméthylamine, etc., seront entraînés plus ou moins complètement selon le degré de liaison de l'eau et des constituants cellulaires.

Ceci explique que la morue salée sur les grands chalutiers, lorsque le salage suit la pêche de très près, puisse être différente de celle qui était préparée autrefois sur les bateaux approvisionnés par les doris. Ceci peut expliquer également la variété des types de morue salée obtenus dans les différents pays selon le délai, la durée, l'intensité et le mode de salage.

Remarquons en terminant que les connaissances qui permettent aujourd'hui de comprendre un peu mieux ce qui se passe dans la morue salée ont été acquises pour une bonne part grâce aux recherches entreprises ces dernières années pour élucider le comportement de la morue lors de la congélation à bord. Les deux produits présentent en effet des analogies :

1° par suite de la solidification de l'eau dans le muscle congelé, la masse protéique se trouve en présence d'une phase aqueuse de volume réduit et fortement chargée de sels minéraux comme dans le muscle salé;

2° dans les deux cas, la qualité du produit, notamment la texture du poisson congelé et la teinte du poisson salé dépendent du moment où le traitement est appliqué.

En conclusion, devant la multiplicité des variables connues ou inconnues qui déterminent la composition et la qualité de la morue salée, la constance relative des propriétés du produit livré ordinairement par les bateaux est assez surprenante. Elle est due sans doute à la similitude des habitudes de travail sur tous les bateaux ainsi qu'au savoir-faire des saleurs qui tiennent compte de la qualité du sel et corrigent plus ou moins sciemment les inégalités de condition du poisson.

Il y aurait fort probablement matière à de nouvelles mises au point si la grande pêche, poursuivant son industrialisation, modifiait sensiblement le rythme du travail grâce à une plus grande mécanisation par exemple.

