

RÔLE DU SEL NITRITÉ POUR LA CONSERVATION DU SAUMON FUMÉ

par Jean-Pierre NICOLLE

— Les prélèvements de saumon fumé dans les ateliers de fumage montrent 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 nitraté 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 dans un poisson riche en amines et traité au sel nitraté.

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 (Thiocyanates, alcools, tanins). L'acide ascorbique, l'ascorbate de sodium inhibent en réaction. En 1964, Ender 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. 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.

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 ;

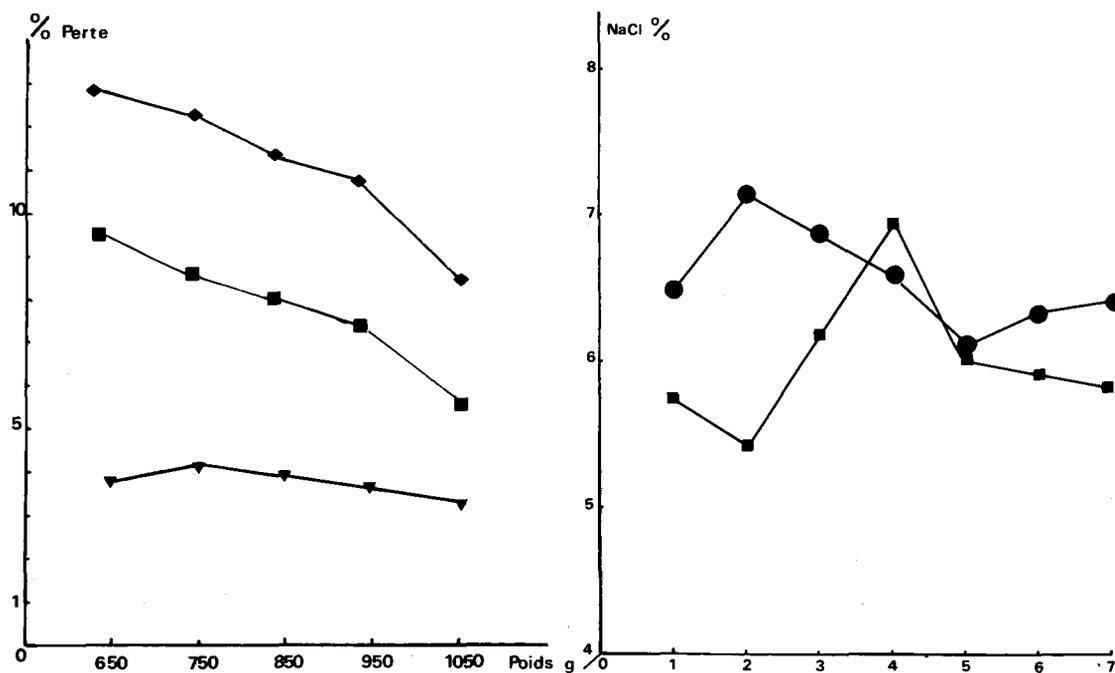


Fig. 1. — (à gauche) Perte en poids au cours des différents stades du fumage en fonction du poids du filet ; triangles : perte au séchage-fumage ; carrés : perte au salage ; losanges : perte totale. Fig. 2. — (à droite) Dosage du chlorure de sodium par coulométrie en fonction de la conservation ; carrés : sel non nitrité ; ronds : sel nitrité.

le dosage du nitrite résiduel par la méthode à la sulfanilamide de Griess ;

la recherche des nitrosamines par la méthode d'extraction de Sen modifiée, suivie de la révélation selon Preusmann ;

la mesure de l'altération par dosage de l'azote volatil, des produits de dégradation de l'ATP et de l'histamine ;

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 Preusmann 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 Preusmann) : l'élution 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 UV 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 (fig. 1) lors de nos expériences. Une perte supérieure à 10 % entraîne une sécheresse du produit fumé et détériore ses qualités organoleptiques.

La teneur en chlorure de sodium évolue peu au cours de la conservation (fig. 2). 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.

Pendant les 2 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 3^e semaine ; ils évoluent plus rapidement sur les échantillons conservés à + 15 °C que sur ceux placés à + 2 °C (fig. 3 et 4).

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 2 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 6 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. 5). Le témoin est un saumon salé pendant 4 h au sel nitrifié, rincé et égoutté.

Ces résultats rejoignent ceux de Eakes obtenus sur le porc salé gardé à 2 températures de conservation (4 °C - 29 °C). La teneur en nitrite diminue au cours du temps comme nous l'avions déjà noté sur du hareng.

Cependant la méthode utilisée est contestée par Frouin 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 ».

Les nitrosamines ont été recherchées par la méthode de Sen et Panalaks. L'extraction suivie de la révélation par la méthode de Preusmann permet de mettre en évidence 5 µg de nitrosamines pour 100 g de poisson.

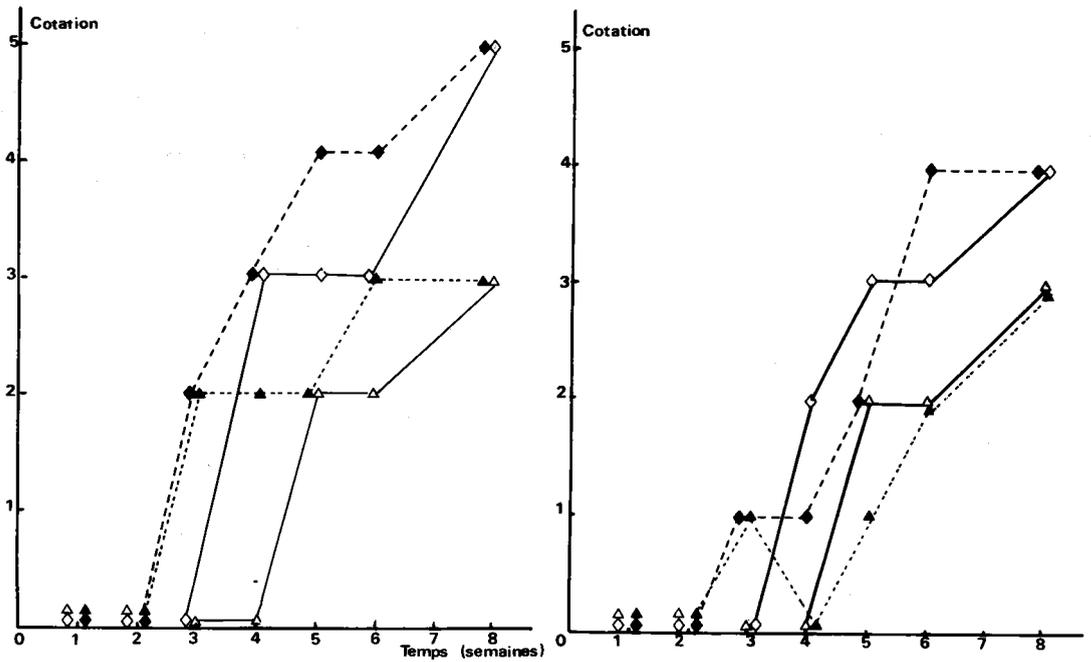


Fig. 3. — (à gauche) Évolution de la saveur en fonction de la durée de conservation ; triangles blancs : A ; triangles noirs : B ; losanges blancs : C ; losanges noirs : D. Fig. 4. — (à droite) Évolution de la texture en fonction de la durée de conservation.

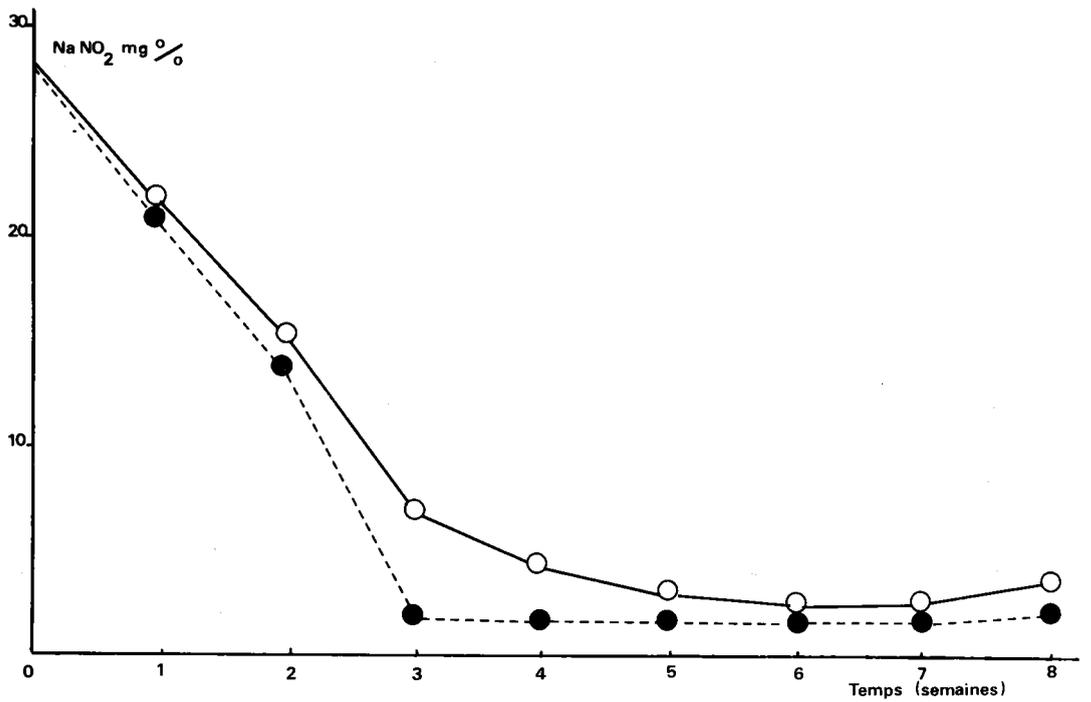


Fig. 5. — Évolution du nitrite de sodium en fonction de la durée de conservation ; ronds noirs : saumons conservés à 15 °C ; ronds blancs : saumons conservés à 2 °C.

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 4 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 (fig. 6).

Les bases azotées volatiles ont été dosées par la méthode de Conway. Les résultats sont exprimés en pourcentage d'azote total (fig. 7). La formation d'azote volatil dépend essentiellement de la température

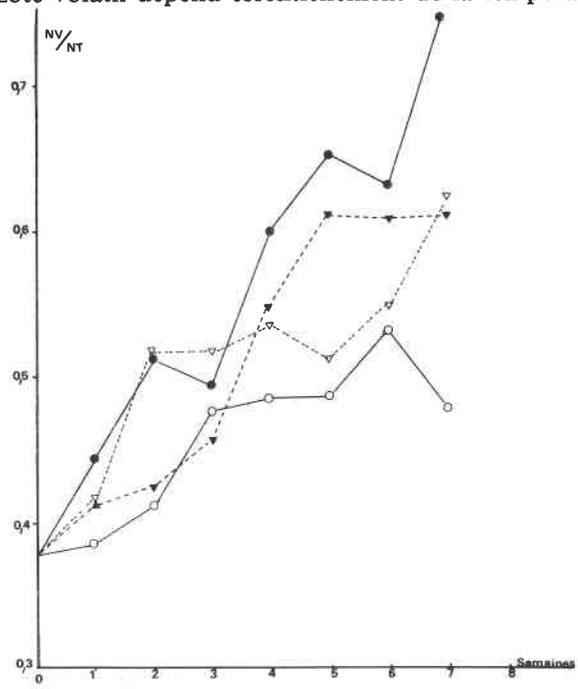
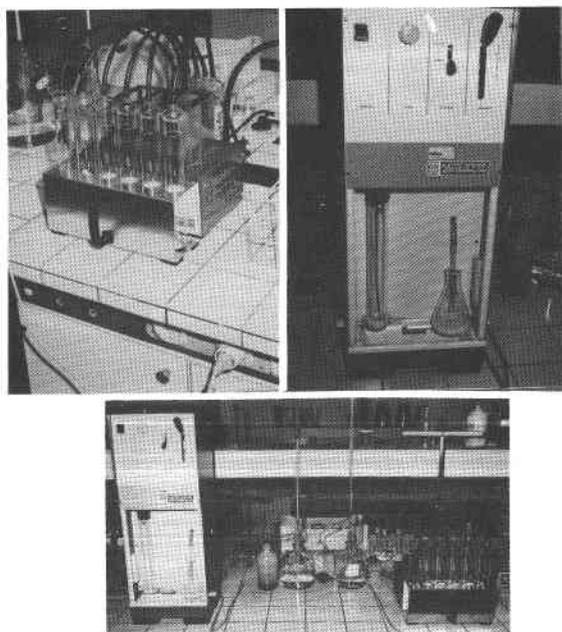


Fig. 6. — (à gauche) Doseur d'azote protéique et non protéique; en haut, à gauche : minéralisation; en haut, à droite : distillation; en bas, à droite : l'ensemble. Fig. 7. — (à droite) Évolution du rapport NV/NT en fonction du temps de conservation; ronds noirs : saumon fumé conservé à 15 °C; ronds blancs : saumon fumé conservé à 2 °C; triangles blancs : saumon fumé traité au sel nitrité; triangles noirs : saumon fumé non traité au sel nitrité.

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.

Principe de la mesure.

Lors de sa dégradation l'ATP donne successivement les produits suivants :



Les premières étapes de cette dégradation sont très rapides.

Tout l'ATP se transforme en quelques heures en ADP puis en AMP et IMP. L'IMP va ensuite se transformer plus lentement en inosine (Ino) et hypoxanthine (Hx). La relation entre les teneurs de Hx, Ino et IMP dépend de l'état d'altération. Sen 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.

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. 8).

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.

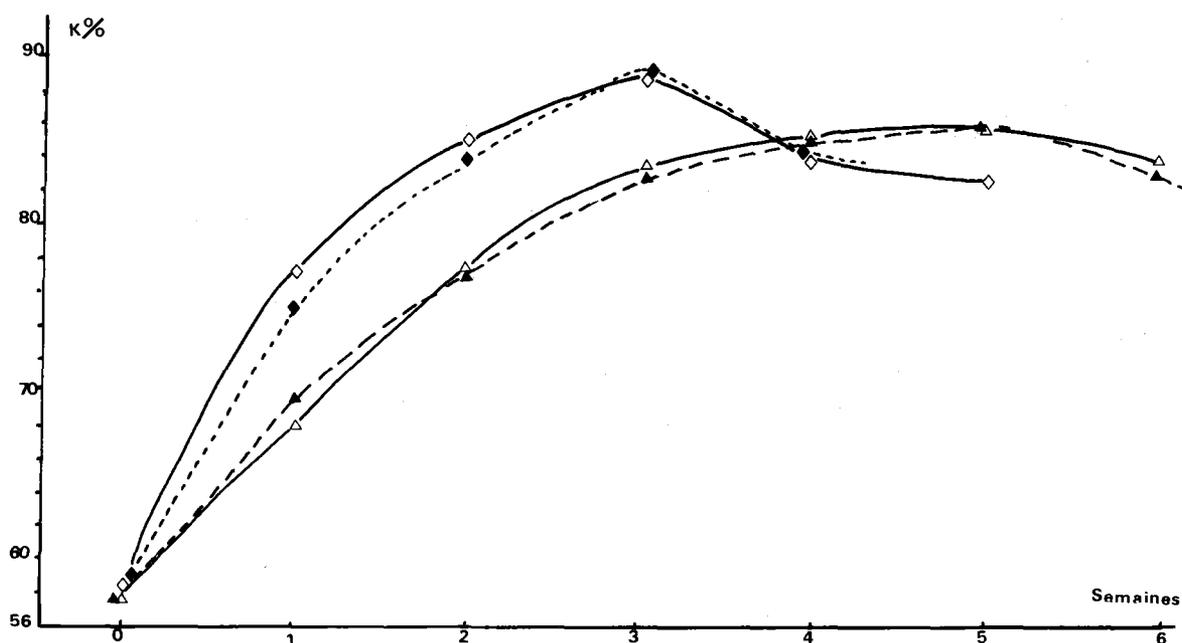


Fig. 8. — Évolution du facteur K en fonction de la durée de conservation ; triangles blancs : A ; triangles noirs : B ; losanges blancs : C ; losanges noirs : D.

L'histamine.

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.

Évolution de la flore bactérienne (1).

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. 9).

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

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.

(1) Nous remercions M. Campello d'avoir assuré cette partie de notre travail.

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

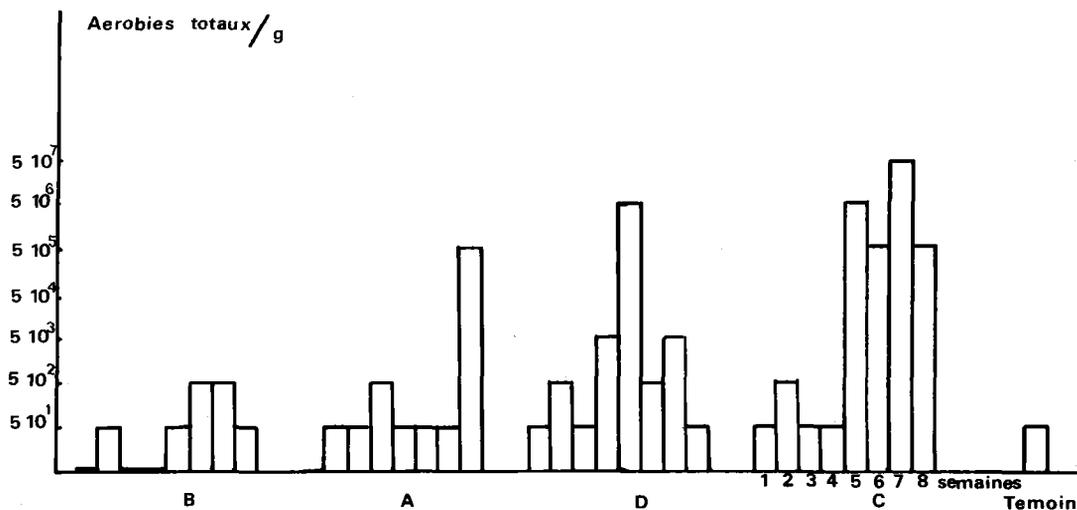


Fig. 9. — Évolution des aérobies totaux dans le saumon fumé.

car de bonnes conditions d'hygiène sont plus faciles à obtenir dans un laboratoire traitant de faibles quantités que dans une usine.

Conclusion.

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 5 °C. Dans ces conditions le saumon fumé, emballé sous vide se conserve parfaitement pendant 3 à 4 semaines. Le délai de 3 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.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 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.
- EAKES (B.D.), 1975. — Effects of nitrates and nitrites on color and flavor of country-style hams. — *J. Food. Sci.*, **40**, 974.

- 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.
- FIDDLER (W.) et Coll., 1973. — Use of sodium ascorbate or ery-thorbate to inhibit formation of N-Nitrosodimethylamine in Frankfurters. — *J. Food. Sci.*, **38** : 1 084.
- 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).
- LIJNSKY (W.), 1970. — Nitrosamines as Environmental carcinogens. — *Nature*, Londres, **225** (21).
- MOTTRAM (D.S.) et Coll., 1975. — *J. Sci. Food. Agri.*, **26** : 47-53.
- NÉRISSON (P.), 1975. — L'histamine comme indicateur d'altération. — *Rev. Trav. Inst. Pêches marit.*, **39** (4).
- PANALAKS (T.), 1974. — Further Survey of cured meat Products for volatile N-Nitrosamines. — *Journal of A.O.A.C.*, **57** (4) : 806-812.
- PFEIF (E.), 1974. — Nitrat, Nitrit and Bakterien bei der Herstellung von Rohpökelfwaren. — *Die Fleischwirtschaft*, **11** : 1 717-1 718.
- PREUSMANN (R.), 1964. — A sensitive colour reaction for nitrosamines on Thin-layer chromatograms. — *Nature*, Londres, February 1, **201**.
- SEN (N.P.) et Coll., 1959. — Diethylnitrosamine and other N-nitrosamines in Foods. — *Journal of the A.O.A.C.*, **52** (1) : 47.
- 1970. — Formation of nitrosamines in nitrites treated fish. — *J. Inst. Can. Technol. aliment.*, **3** (2) : 66.
- 1974. — Effects of additives on the formation of Nitrosamines in meat curing mixtures containing spices and nitrite. — *J. Agr. Food. Chem.*, **22** (6) : 1 125.
-