

Institut d'Elevage et de Médecine
Vétérinaire des Pays Tropicaux
10, rue Pierre Curie
94704 MAISONS-ALFORT Cédex

Ecole Nationale Vétérinaire
d'Alfort
7, avenue du Général-de-Gaulle
94704 MAISONS-ALFORT cédex

Institut National Agronomique Paris-Grignon
16, rue Claude Bernard
75005 PARIS

Muséum National d'Histoire Naturelle
57, rue Cuvier
75005 PARIS

**DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES SPECIALISEES
PRODUCTIONS ANIMALES EN REGIONS CHAUDES**

MEMOIRE DE STAGE

**ETUDE COMPARATIVE DE CINQ PROCÉDES DE REFROIDISSEMENT:
CINETIQUES THERMIQUES ET SUIVI QUALITE SUR DES SARDINES
MEDITERANEENNES**

par
Seydou DIA

Année académique 1994/1995

DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES SPECIALISEES
PRODUCTIONS ANIMALES EN REGIONS CHAUDES

A mon maître Monsieur GUERIN
Reconnaissance éternelle
Seydou DTA

ETUDE COMPARATIVE DE CINQ PROCÉDES DE REFROIDISSEMENT:
CINETIQUES THERMIQUES ET SUIVI QUALITE SUR DES SARDINES
MEDITERANEENNES

Lieu de Stage : Montpellier

Organisme d'accueil : CIRAD/ SAR/GTAA

Période du stage : du 30 Avril au 30 Septembre 1995

Présenté oralement le :

**ETUDE COMPARATIVE DE CINQ PPROCEDES DE
REFROIDISSEMENT: CINETIQUES THERMIQUES ET SUIVI QUALITE
SUR DES SARDINES MEDITERANEENNES**

SOMMAIRE

AVANT PROPOS

RESUME ET MOTS CLES

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

INTRODUCTION	1
I-RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES ET OBJECTIFS DE L'ETUDE	3
I-CONTEXTE	4
I-1 ASPECTS LOGISTIQUES	4
I-1-1 La flotille	
I-1-2 Equipements de pêche	
I-1-3 Equipements de traitement	
I-1-4 Equipements à terre	
I-2-CONDUITE DE LA PECHE	4
I-2-1 Capture	
I-2-2 Embarquement	
I-2-3 Triage	
I-2-4 Stockage	
I-2-5 Débarquement	
I-2-6 Empoi du temps pêcheurs	
II-1-RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	6
II-1-1 Evolution <i>post mortem</i>	
II-1-2 Contamination microbienne	
II-1-3 Conservation par le froid et refroidissement	
II-1-4 Aspects de la théorie du refroidissement	
II-2-OBJECTIFS DE L'ETUDE	10
II-MATERIELS ET METHODES	11
II-1-ORIGINE ET CARACTÉRISTIQUES DES SARDINES UTILISÉE	
II-2 DISPOSITIFS DE REFROIDISSEMENT	12
II-2-1 Eau de mer réfrigérée et refroidissement par immersion	
II-2-2 Glaçage et Eau de mer glacée	
II-2-3 Enceintes de stockage	

II-3-VARIABLES DE COMMANDE	13
II-4-REALISATION DU SUIVI THERMIQUE ET BILAN MATIER	
II-5-EXPRESSIONS DES RESULTATS	16
II-6-ANALYSES	17
II-6-1-Analyses physico-chimiques	
II-6-2 Analyses de contrôle de qualité	
III- RESULTATS-DISCUSSIONS	20
III-1 ETUDE AU LABORATOIRE	
III-1-1Glaçage : procédé 1	21
Cinétiques thermiques	
Paramètres qualité au cours du stockage	
III-1-2 Eau de mer réfrigérée : procédé 3	
Cinétique thermique	
Suivi au cours du tockage	
III-3 Immersion dans de la saumure à 23 % NaCl	
III-2 ESSAI DES PROCEDES DE REFROIDISSEMENT A BORD ET SUIVI QUALITE PENDANT LE STOCKAGE	30
III-2-1 CINETIQUES THERMIQUES	
Eau de mer glacée: procédé 2	
Eau de mer réfrigérée: procédé 3	
Immersion dans de l'eau de mer à -14°C : procédé 4	
III-2-2 SUIVI QUALITE PENDANT LE STOCKAGE:	33
III--2-1 Etat de fraîcheur	
III-2-2 Rancidité	
III-2-3 Comptage microbiologique	
III-2-2 GAINS EN PERTES EN EAU	36
CONCLUSION	37
BIBLIOGRAPHIE	
ANNEXES	

AVANT PROPOS

Mes plus sincères remerciements vont à **Anne Lucie WACK** qui a bien voulu m'accepter dans le département Systèmes Agraires et Ruraux (Unité de Génie et Technologie Agroalimentaires) et de m'aider dans mon travail avec toute la gentillesse qui lui est reconnue.

Reconnaissance et merci à **Tiphaine LUCAS** pour son encadrement .

A tous les Stagiaires du département du 30/04 au 07/10 1995 (Gracias **Alberto DIAS**).

A l'ensemble du personnel du CIRAD à Montpellier, particulièrement à **Florence JEANJEAN** pour sa disponibilité.

A **Marie Christine LAHON** aussi et à **Olivier GIBERT** à qui j'adresse toute ma gratitude, sans eux ce travail ne saurait être possible.

RESUME ET MOTS CLES

Résumé:

La connaissance de l'efficacité de refroidissement, des phénomènes d'échanges thermiques et de matière dans ces dispositifs de refroidissement est capitale pour une amélioration de la qualité hygiénique et commerciale des poissons au port de Sète, près de Montpellier. L'étude effectuée aussi bien à bord qu'au laboratoire, compare différents procédés.

Pendant une semaine, les pertes en eau (PE) et le gain en sel (GS) mais aussi l'acide basique total (ABVT) et la teneur en triméthylamine (TMA), l'évolution de la rancidité par l'indice des composés solubles dans l'acide acétique (AASC) et la qualité microbiologique par le dénombrement, des Coliformes fécaux et de la Flore aérobie totale ont été évalués.

Il n'y aurait pas de différence significative, sur le plan de la pratique de la réfrigération, entre l'utilisation de ratios glace/poisson 1/4 et 1/1 au cours du glaçage. Les pertes en eau au cours du glaçage sont faibles de l'ordre de 0,879%

Les échanges thermiques se feraient de manière optimale dans le dispositif EMR à 0°C avec une réduction de la température initiale de 80% en 15 minutes avec une efficacité de refroidissement supérieure à celle du glaçage. Les PE de 4,53% et les GS de 0,34% au cours du refroidissement par EMR confirment les travaux de LAWSON(1976). Les transferts de matière étant insignifiants au cours du stockage et se limitant à la phase de refroidissement.

L'eau de mer glacée avec un ratio sardine / glace/eau de mer exigerait un équipement à isolation du dispositif plus élaboré qu'une glacière.

L'immersion dans une solution de NaCl à 23% à -14°C permet une atteinte des plages 5°C - 0°C en 5 minutes. Dans du NaCl à 23% portée à -20°C pendant 10 minutes, le rôle de barrière attribué à la couche adipeuse sous-cutanée à la pénétration du sel de la sardine grasse est limité car un gain en sel de 5,31% a été obtenu pendant le baillage.

Les cinq procédés testés en mer et au laboratoire offrent des qualités microbiologiques acceptables jusqu'à au moins 5 jours après la capture, au delà les produits sont hors norme.

L'ABVT et la TMA apparaissent comme des critères peu utiles chez la sardine, jusqu'au moins une semaine de stockage confirmant les observations de HUSS (1988) et de SAINCLIVIER (1983). Leur signification serait importante seulement juste avant le seuil de rejet.

Le choix d'un procédé devra être déterminé sur la base des critères de fiabilité technologique et de gain en heures de travail (à la faveur de l'eau de mer réfrigéré), mais aussi de coûts énergétiques et de faisabilité, (à la faveur du glaçage et procédé 0 proches) ainsi que de destination ultérieure de la sardine (immersion pour sardine à saler).

Mots clés: sardine- -refroidissement-eau de mer-glaçage-stockage-sel-qualité.

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

Tableaux

Tableau 1 : Composition et caractéristiques des sardines.

Tableau 2 : Températures des solutions destinées à la réfrigération des sardines.

Tableau 3 : Ratios Glace/Sardine/ Eau de mer des sardines.

Tableau 4 : Normes de qualité (Malle, 1989).

Tableau 5 : Teneurs en eau et en sel de sardines après refroidissement en eau de mer réfrigérée et stockage en milieu réfrigéré (+2°C).

Tableau 6 : Valeurs de l'AASC de sardines après EMR au 7ème jour de stockage.

Tableau 7 : Teneurs en eau et en sel de sardines après EMR pendant le stockage.

Tableau 8 : Evaluation de la rancidité : composés solubles dans l'acide acétique glacial de sardines pendant le stockage à +4 °C après refroidissement par différents procédés

Tableau 9 : Teneurs en eau de sardines pendant le stockage à +4°C après refroidissement par différents procédés

Figures

Figure 1 : Cinétique thermique de sardines en glaçage. Ratio glace / sardine = 1/1.

Figure 2 : Cinétique thermique de sardines en glaçage. Ratio glace / sardine = 1/4.

Figure 3 : Evolution de la teneur en eau de sardines après glaçage et stockage en milieu réfrigéré (+4°C).

Figure 4 : ABVT de sardines après glaçage et stockage en milieu réfrigéré (+4°C).

Figure 5 : TMA de sardines après glaçage et stockage en milieu réfrigéré (+4°C).

Figure 6 : Flore totale de sardines après glaçage et stockage en milieu réfrigéré(+4°C)

Figure 7 : Coliformes totaux de sardines après glaçage et stockage en milieu réfrigéré

Figure 8 : Suivi thermique de sardines en eau de mer réfrigérée à 0°C.

Figure 9 : Température réduite de sardines en eau de mer réfrigérée à 0°C.

Figure 10 : Perte en eau et gain en sel de sardines après refroidissement en eau de mer réfrigérée et stockage en milieu réfrigéré (+2°C).

Figure 10 : Perte en eau et gain en sel de sardines après refroidissement en eau de mer réfrigérée et stockage en milieu réfrigéré (+2°C).

Figure 11 : Perte en eau et gain en sel de sardines après congélation par immersion dans une solution de NaCl 3,5% à -20°C et stockage à -20°C.

Figure 12 : Suivi thermique, sur chalutier, de sardines en eau de mer glacée.

Figure 13 : Température moyenne de sardines en eau de mer réfrigérée à 0°C.

Figure 14 : Température comparée réduite de sardines en eau de mer réfrigérée à 0°C.

Figure 15 : Suivi thermique de sardines en refroidissement par immersion dans de l'eau de mer à -14°C.

Figure 16 : Evolution de la rancidité au cours du stockage de sardines issus de quatre procédés de refroidissement.

INTRODUCTION

D'une manière générale, l'utilisation du froid dans la conservation des poissons est d'utilité connue et de pratique ancienne et diverse. La qualité de la sardines livrée au port par les pêcheurs aux mareyeurs conditionne, de manière irréversible, la durée de conservation de cette denrée rapidement périssable.

Les techniques mises au point, notamment l'utilisation précoce du froid, augmentent la durée de vie commerciale du produit, et garantissent une qualité bactériologique et organoleptique supérieure, tout au moins jusque avant les étapes ultérieures de préservation, de conservation ou de transformation.

En région Languedoc-Roussillon d'après rapport de la structure associative des pêcheurs la SATHOAN, publié en 1990, les poissons du port de Sète présentent une déficience qualitative par rapport à ceux des autres ports, et la modernisation de la flotille requiert l'installation d'équipements de refroidissement adéquats; de plus les poissons blancs, sardines et anchois représentent près du tiers de la mise à terre du littoral méditerranéen. L'enjeu économique considérable.

C'est pourquoi, le refroidissement précoce des sardines recommandé, a fait l'objet de plusieurs études qui nous ont conduit à proposer différents procédés : glaçage selon des ratios variables, aspersion d'eau de mer, immersion en saumure à très basse température, (-18°C à -20°C), eau de mer réfrigérée à -2° ou 0°C, eau de mer glacée ...

Toutefois le développement de ces techniques améliorées se heurte à la connaissance insuffisante de l'efficacité de refroidissement, des phénomènes d'échanges thermiques et de matière dans ces dispositifs de refroidissement.

L'objectif de la présente étude effectuée aussi bien à bord qu'au laboratoire, est de comparer différents procédés de refroidissement mais aussi l'évolution des paramètres physico-chimiques au cours du stockage pour l'amélioration de la qualité hygiénique et commerciale des poissons.

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES ET OBJECTIFS DE L'ETUDE

I - CONTEXTE

Au port de Sète, en bordure méditerranéenne, près de Montpellier, le choix au débarquement, qui consiste à rejeter à la mer toutes les sardines reconnues mauvaises, suffit pas à l'amélioration qualitative de la mise à terre et l'augmentation de sa durée de vie commerciale.

Un certain nombre de points ont été identifiés comme étant des freins majeurs au développement du secteur :

- absence de refroidissement adéquat à bord;
- nombreuses manipulations de tri et de conditionnement à bord;
- conservation défectueuse.

I-1 ASPECTS LOGISTIQUES

I-1-1 La flotille

Elle est composée 20 unités à activité pélagique quasi-permanente souvent de type ASSEDIPA(1970): chalutier de type arrière de 25 m avec un jauge de 35 à 50 tonneaux, d'une puissance de 430 CV (quelquefois jusqu'à 700 CV).

I-1-2 Equipements de pêche

Les chalutiers sont munis de treuils monoblocs avec enrouleur de chalut sur le pont arrière, d'une surface destinée aux manoeuvres: 40 à 70 m² dont la partie centrale pour celles du filet et celles latérales pour le stockage du poisson(1,5m de large).

La manoeuvre du filet est privilégiée par rapport au travail du poisson, ce qui est un handicap pour la qualité des pélagiques pêchés.

I-1-3 Equipements de traitement

Il n'y a pas de machines de manutention ou de conditionnement.

Ils sont constitués d'une glacière 20 à 40 m³ à isolement défectueux et d'une machine à glace de 20 tonnes par jour.

I-2-CONDUITE DE LA PECHE

La pêche de la sardine augmente même si le rapport sardine/ anchois tend à s'équilibrer et à évoluer au profit de l'anchois alors que les stocks de sardines sont sous-exploités.

I-2-1 Capture

Il est pêché près de 5 tonnes par jour de poissons blancs en 2 ou 3 traits de chalut, variable d'une journée à l'autre et selon les saisons, avec des palanquées pouvant aller au-delà de 700 kg.

I-2-2 Embarquement

Il se fait par câble en acier tracté par un caliorne hydraulique, et le déversement sur les parcs latéraux.

I-2-3 Triage

D'une durée de 2h à 12h selon capture, il est manuel pour la séparation des espèces et à la pelle pour la mise en bacs.

Le triage est long et la pelle entraîne des hémorragies oculaires, operculaires et des éventrations.

I-2-4 Stockage

Egalement, manuel dans des caissettes en bois (standard: 40 x 30 x7 cm de 4kg); puis protégées dans des toiles humidifiées par aspersion d'eau de mer et enfin rangées dans des bacs en plastique eux-mêmes dans des glacières.

I-2-5 Débarquement

Aussi manuel; avec un rinçage à l'eau du port des caissettes; et déchargement en palettes de huit piles de quinze soit 120 unités.

I-2-6 Emploi du temps des pêcheurs

Le chronogramme moyen des pêcheurs s'établit comme suit:

4h : départ en mer;

9h : mise en pêche;

10h30 : relevage en deux à cinq traits de chaluts selon le volume variant d'une tonne à quatre tonnes environ. Il faut noter qu'il y a un tri et une mise en caissettes provisoire entre deux traits de chalut;

11h : fin des relevage de filets;

11h15 : stockage sous une housse isotherme et aspersion d'eau de mer de temps à autre;

12h30 : mise en caissettes définitive;

15h30 : arrivée au port;

16h : débarquement manuel.

A la suite de cette étude des pratiques générales de la pêche du poisson blanc à Sète, (SATHOAN, 1990) il ressort :

- une inexistence de manutention pour l'ensemble des opérations à bord;
- des systèmes de refroidissement et de conservation inadéquats;
- la période estivale, est la plus productive et correspond aux températures ambiantes les plus élevées.

II-RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES ET OBJECTIFS DE L'ETUDE

II-1-RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

A la simple addition de glace viennent se substituer de véritables méthodes industrielles de préservation ou de conservation des poissons par l'action du froid. Le traitement par le froid permet de conserver ou de stabiliser le poisson dans l'état où il se trouvait soit au moment de la pêche, soit au débarquement et jusqu'à la consommation. L'action du froid ralentit plus ou moins, ou suspend les activités enzymatiques qui provoquent l'autolyse des tissus, et l'action des bactéries qui sont à la base de la décomposition des matières azotées entraînant la putréfaction. En effet, à la sortie de l'eau la chair de poisson est acide et pratiquement aseptique. L'essentiel des micro-organismes est réparti au niveau de l'ouïe, du mucus recouvrant la peau et de l'intestin car la mastication étant absente, elle est compensée par la sécrétion d'enzymes très actives. (PLUSQUELLEC, 1991)

II-1-1 Evolution *post mortem* (HUSS 1988)

Chez le poisson les phénomènes d'apparition et de résolution de la rigidité cadavérique sont rapides et interviennent en moyenne après 5 à 22h lors d'un entreposage immédiat à 0°C. Le *rigor mortis* apparaît au bout de 20 à 30 h chez les poissons blancs (sardines et anchois) pêchés au chalutier et la résolution 18 heures après cette dernière.

Etant donné qu'il n'y a plus d'apport d'oxygène au niveau tissulaire après la mort, la glycolyse entraîne la formation d'acide lactique d'où une baisse du pH. La capacité de rétention de l'eau des poisson est réduite.

La déphosphorylation et désamination de l'ATP (adénosine triphosphate), conduisent à la formation de inosine monophosphate (IMP), d'adénosine mono ou diphosphate (AMP ou ADP), d'hypoxantine (Hx) et de ribose (R). D'où la mise au point du paramètre K, qui augmente avec le degré de putréfaction et apparaît comme le critère le plus fiable en appréciation de la qualité de l'état de fraîcheur d'une espèce donnée.

$$K(\%) = \frac{HxR + Hx}{ATP + ADP + AMP + IMP + HxR + Hx}$$

En plus de l'activité protéolytique susceptible de ramollir rapidement les tissus, des enzymes, telles que les lipases et les phospholipases restent remarquablement actives à froid et favorisent l'oxydation des acides gras libérés.

Des activités décarboxylasiques provoquent notamment la formation d'histamine à partir de histidine tandis que les réductases bactériennes transforment l'oxyde de

triméthylamine en triméthylamine, composé odorifère caractéristique du poisson non frais.(LINDEN, 1994)

II-1-2 Contamination microbienne

En matière de qualité microbiologique deux aspects sont importants à considérer:

- aspect sanitaire: le consommateur doit être protégé contre l'action des microorganismes capables de générer des maladies;
- aspect économique: les poissons étant des produits fragiles rapidement périssables; ils doivent répondre à des critères organoleptiques garant de leur bonne commercialisation.

Le développement microbien sur les poissons frais est influencée par:

- la mise en place de la technique de refroidissement utilisée mais surtout de sa précocité ;
- le temps mis pour arriver au port;
- le mode de conditionnement et la température de stockage.

Avec un tel potentiel enzymatique et microbiologique, le poisson doit être réfrigéré immédiatement après la mort et conservé à 0°C pendant au moins 24 heures (OTENG-GYANG, 1990).

II-1-3 Conservation par le froid et refroidissement

La réfrigération est l'action de maintenir un produit au voisinage de 0°C (CREPEY, 1952). La zone d'action thermique de la réfrigération s'étend de la température initiale du corps jusqu'au point de l'échelle thermométrique correspondant aux alentours de 0°C et même jusqu'entre -0,6°C et -2°C, intervalle de variation du point cryoscopique des poissons . Au delà, on entre dans le domaine de la congélation.

Quoique les températures mises en jeu lors de la congélation soient bien plus basses que celles dont on se sert pour la réfrigération, c'est la formation de cristaux de glace au sein des aliments qui constitue la différence essentielle entre les deux procédés. A l'état réfrigéré les cellules des tissus animaux, et surtout des tissus végétaux, restent en vie pendant un temps plus ou moins long et les métabolismes cellulaires sont seulement ralentis(CHEFTEL, 1991).

II-1-4 Aspects de la théorie du refroidissement

Généralités

L'intervention du froid, dans la conservation des denrées, se manifeste, dans ses effets , suivant des modalités bien différentes. Le Froid est à la fois antiseptique et aseptique:

- aseptique seulement dans la réfrigération, où il intervient comme élément stérilisateur relatif, par son action directe auprès des facteurs de décomposition dont l'activité est ralentie par le refroidissement des tissus aux environs de 0°C.
- antiseptique dans la congélation.

La solidification de l'eau de constitution au cours de l'utilisation du froid entraîne une inhibition des agents vivants putréfacteurs par modification de leur milieu ambiant.

Echanges thermiques

La réfrigération repose sur l'abaissement de la température initiale interne et peut être plus ou moins prononcée. Elle ne doit en principe pas s'étendre au delà du point de congélation des solutions internes.

C'est un phénomène double. Il consiste en un échange de calories cédée par les tissus, contre les frigories qu'abandonne à ces derniers le liquide frigorigène. De la sorte la température du réfrigérant doit toujours demeurer bien inférieure à celle que l'on veut communiquer au centre de la denrée.

Les échanges thermiques entre les produits relativement chauds et l'ambiance froide qui les enveloppe, suivent un processus dans lequel intervient certains facteurs d'accélération activant plus ou moins la vitesse du refroidissement, ces facteurs sont:

- l'isolement du dispositif car les poissons cèdent des calories par rayonnement au milieu réfrigérant environnant ;
- l'échauffement du fluide frigorigène par effet convectif conduit à la pénétration des frigories dans la matière à refroidir ;
- la différence entre les températures respectives et la conductibilité thermique des corps en contact: denrée et fluide cryoporteur ;
- l'évaporation de l'eau de surface des poissons mais aussi de la diffusion de l'eau de constitution vers l'extérieur.

Allure de refroidissement:

Elle indique la vitesse de pénétration des frigories et mesure la rapidité linéaire avec laquelle tend à s'établir à travers les tissus, l'équilibre entre la température interne des poissons (variable dans le sens de la baisse) et celle (en principe constante et basse) du cryoporteur en contact.

Elle est influencée par différents facteurs:

- la masse et la constance de température qu'apporte le milieu réfrigérant, sa chaleur spécifique, de sa conductibilité thermique et de la rapidité de son renouvellement;
- la température initiale du produit, de son point de congélation, de sa texture, de son volume, de sa forme, de sa surface, de sa chaleur spécifique et de sa conductibilité thermique ;

- et de la différence, de moins en moins importante parce que sans cesse réduite, existant à tout moment entre la température au cœur du poisson et celle du fluide frigorigène. La notion de température réduite ainsi définie permet de juger de l'efficacité des échanges thermiques.

$$T_c \text{ reduite} = \frac{T_c - T_i}{T_s - T_i}$$

Avec: T_c = Température centrale du poisson à l'instant t ;

T_i = Température centrale initiale du poisson;

T_s = Température de la solution réfrigérante.

Poissons et procédés de refroidissement

Les systèmes de refroidissement en chambres froides et air ventilé sont lourds en équipement et en coût énergétique, la nécessité d'un froid précoce avant le débarquement a conduit à différents procédés de refroidissement.

L'utilisation de ratios très variables poisson/glace (de 1/4 à 1/5) est bien connue pour différentes espèces.

En eau de mer glacée (EMG), la répartition de la glace et les conditions d'utilisation sont très variables, c'est ainsi que HARVEY et al. (1984) propose un ratio de poisson / glace/ eau de 4,3/1/1,3 pour refroidir des sardines pilchards tout en insistant sur le mode de répartition de la glace.

SAINCLIVIER (1993) suggère l'eau de mer réfrigérée (EMR) pour des marées longues et pour les espèces pélagiques non éviscérées. Par ailleurs, il indique qu'en glaçage le facteur déterminant est la température et la vitesse de l'air.

Le saumurage par aspersion d'eau de mer à -1.5°C donnerait de bon résultats avec un minimum de dessèchement en surface selon LAWSON (1976).

Concernant le stockage de très longue durée, 20 jours et plus, la congélation partielle à bord à des températures allant de -2 à -4°C pendant une dizaine de jours est souvent recommandée (BECCEL, 1983).

II-2-OBJECTIFS ET CONTENU DE L'ETUDE

Le premier objectif de l'étude est de contribuer à la connaissance des cinétiques thermiques des sardines en réfrigération par cinq procédés:

- le procédé 0 : pratique actuelle de la réfrigération telle qu'elle est menée par les pêcheurs au chalutier du port de Sète;
- le procédé 1 : glaçage simple;
- le procédé 2 : immersion dans l'eau de mer mélangée à de la glace;
- le procédé 3 : eau de mer réfrigérée dans le dispositif LUCAS-WACK;
- procédé 4 : immersion des sardines dans une solution de chlorure de sodium à 23%.

Le second objectif est de caractériser l'évolution au cours du stockage de la qualité des sardines obtenues par ces différents procédés.

Pour cela, nous avons réalisé :

- des tests préliminaires en laboratoire sur les procédés 1, 3, et 4, afin de suivre les cinétiques thermiques et de caractériser l'influence des ratios glace /poisson dans le cas du procédé 1.
- une étude à bord du chalutier, afin de respecter le principe de l'utilisation du froid précoce, et donc de traiter les sardines sortant des filets de pêche
- un suivi, sur les sardines traités à bord des chalutiers, des indicateurs suivants : pendant une semaine, mesurer la perte en eau (PE) et le gain en sel (GS) mais aussi l'acide basique total (ABVT) et la teneur en triméthylamine (TMA), l'évolution de la rancidité par l'indice des composés solubles dans l'acide acétique (AASC) et la qualité microbiologique par le dénombrement, des Coliformes fécaux et de la Flore aérobie totale.

MATERIELS ET METHODES

II-MATERIELS ET METHODES

II-1-ORIGINE ET CARACTÉRISTIQUES DES SARDINES UTILISÉES

La sardine étudiée est *Sardinella pilchardus* de la Famille des Clupéidés.

L'origine des sardines est double :

- celles utilisées pour les essais au laboratoire sont achetées dans le Commerce, le matin même de la manipulation et transportées sous glace.

- celles récoltées dans le trait de chalut, juste après la capture, destinées aux expérimentations à bord.

Les caractéristiques des sardines méditerranéennes sont regroupées dans le tableau suivant:

Tableau 1 : Composition et caractéristiques des sardines.

COMPOSITION (%)		Références
Teneur en eau	71 à 82	Sainclivier, 1983
Teneur en protéines	19	
Teneur en matières grasses	5 à 18	Bertran et Moral, 1990
Teneur en sel	0,26 à 0,41	
CARACTERISTIQUES PHYSIQUES		
pH	6,88 à 6,93	
Point de congélation	-1,5 à -2°C	

Il est important de noter que la composition chimique varie au cours de l'année, plus grasses en été, jusqu'à 18% selon certains auteurs et beaucoup moins en début d'année. A la période de l'étude les sardines utilisées sont dites "grasses" du fait de leur teneur en lipides supposée la plus élevée de l'année.

II-2 DISPOSITIFS DE REFROIDISSEMENT

Les mêmes dispositifs sont utilisés pour les manipulations au laboratoire et au chalutier (voir Annexe 8).

II-2-1 Eau de mer réfrigérée et refroidissement par immersion

Les expériences sont conduites dans une cuve en inox de dimensions 255x150x220 mm³, elle-même placée dans la cuve d'un cryostat LAUDA RKS 20. Un dispositif de circulation du liquide cryoporteur (glycoshell, à base d'éthylène glycol)

autour de la cuve en inox et la bonne conductivité thermique de l'inox permettent de réguler la température du bain extérieur (saumure ou eau de mer) à partir de la température du bain intérieur (éthylène glycol). L' écart de température entre la saumure et le liquide cryoporteur n'excède pas un degré et la création de points froids dans le bain extérieur est ainsi évitée. Les sardines sont placées directement dans la cuve, ainsi mises à refroidir.

II-2-2 Glaçage et Eau de mer glacée

Les manipulations sont faites dans des bacs en plastiques de 200x100x50 mm³ dans lesquels sont mises les sardines et la glace et/ou l'eau de mer selon le procédé.

Dans l'eau de mer glacée, le bac est plongé dans une glacière.

II-2-3 Enceintes de stockage

Sont utilisées une grande chambre froide positive de température moyenne +4°C de grande surface et une enceinte frigorifique de ménagère à température de consigne réglable. Les températures de stockage sont relevées soit avec une thermosonde à lecture digitale d'une précision d'un degré soit à l'aide de la centrale d'acquisition d'une précision de 0,001°C.

Au laboratoire

Les sardines refroidies sont conservées dans des bacs en plastique, recouvertes de glace et protégées avec un couvercle, dans la chambre froide positive.

Au chalutier

Elles sont conservées dans des caissettes en bois, recouvertes de glace mises dans des caisses isothermes munies de couvercles.

II-3-VARIABLES DE COMMANDE

Les paramètres choisis au laboratoire et en mer sont les suivants.

Concentration et composition des solutions

Au laboratoire, la solution utilisée pour tous les procédés est une solution de chlorure de sodium à 3,5% préparée à partir d'eau déminéralisée et de sel de qualité commerciale Salins du Midi.

A bord la solution cryoportrice est de l'eau de mer dont la salinité serait de 35,023 p.1000 (IVANOV, 1972).

De la glace alimentaire, 3mm d'épaisseur et de 2,5x2,5 cm² de dimension provenant de la tour de Sète, est utilisée pour les procédés Glaçage et et Eau de mer glacée au laboratoire. ainsi qu' à bord pour toutes les manipulations.

Température initiale des mediums cryoporteurs

Que ce soit au laboratoire ou à bord les températures suivantes ont été fixées:

Tableau 2 : Températures des solutions destinées à la réfrigération des sardines.

	Laboratoire		Chalutier	
	NaCl3,5%	Glace	Eau de Mer	Glace
Procédé 0	x	x	22°C	0°C
Procédé 1	x	0°C	x	0°C
Procédé 2	25°C	0°C	22°C	0°C
Procédé 3	-2°C	x	-2°C	x
Procédé 4	-20°C	x	-14°C	x

Ratios Glace/Sardine/ Eau de mer

Les proportions suivantes sont respectées:

Tableau 3 : Ratios Glace/Sardine/ Eau de mer des sardines.

PROCEDES	Ratios Glace/Sardine/Eau de mer
Procédé 0	proche de glaçage
Procédé 1	1/4/0
Procédé 2	2/2/1
Procédé 3	0,1/6
Procédé 4	0,1/6

Mise en contact des phases

Pour les différents procédés, les sardines sont plongées dans les solutions de refroidissement en l'absence de toute agitation.

II-4-REALISATION DU SUIVI THERMIQUE ET DU BILAN MATIERE

II-4-1 Sardines et solutions

L'ensemble des procédés sont conduits avec des sardines non éviscérées. Pour les procédés faits au laboratoire, les solutions sont préparées la veille, et à bord les solutions

utilisées sont de l'eau de mer à l'exception du du procédé 4 pour lequel la solution est du chlorure de sodium à 23%.

Selon qu'on est à bord ou au laboratoire trois à six sardines sont munies de thermocouples de type T de 1mm de diamètre et d'une précision de 0,1°C. Les thermocouples sont placés à coeur l'aide d'une aiguille de seringue créant un trou de 1,5 cm de profondeur dans le milieu du tiers supérieur dorsal.

La centrale d'acquisition des données thermiques

Elle est de type CR-10KD Campbell. Sa programmation permet l'enregistrement continu de la température des sardines toutes les quinze (15) secondes pour les procédés 1 et 3 et toutes les secondes pour le procédé 4.

La conversion des données est faite au niveau d'un PC muni d'un logiciel spécifique.

II-4-2 Conduite des essais

Au laboratoire

PROCEDE 1: Glaçage

Les deux essais à ratios glace/poisson (G/P) différents, 1/4 et 1/1 sont démarrés en même temps, les sardines sont pesées respectivement 800g et 500g et disposées en alternance avec de la glace, 200g et 500g équirépartie par couche d'une rangée de poissons dans un bac en plastique de 15x5x10 cm de dimension. Trois sardines sont munies de thermocouples et jetées après le suivi thermique; les analyses qualité, ABVT, Rancidité (AASC) et Microbiologie, se font sur les autres restantes stockées dans une enceinte frigorifique à -2°C.

PROCEDE 3 : Eau de mer réfrigérée

750 g de sardines au laboratoire et 1500g en mer sont pesées dont six reliées ensemble pour les mesures initiales, trois autres sont choisies au hasard pour la fixation des thermocouples. quand les 3,5 litres ou 6 litres en mer, de solution réfrigérante sont à la température de consigne les sardines sont immergées et il n'est pas pratiqué d'agitation.

PROCEDE 4: Immersion dans de la saumure 23%

La conduite est le même que dans l'eau de mer réfrigérée.

Sur chalutier

PROCEDE 0: Glaçage

Nous avons laissé les pêcheurs traiter les poissons selon leur pratique habituelle à bord.

PROCEDE 1: Glaçage

- Médium cryoporteur : glace opaque concassée d'eau douce , t = 0°C

- Modalité:

-superposition de couches poisson et de glace successives de 10 cm environ dans des caissettes standard.

- stockage en vrac sur le pont des sardines recouverts de glace

PROCEDE 2 : Eau de mer glacée: BAILLAGE

- Médium cryoporteur : : eau de mer refroidie avec de glace

- Modalité:

- baillage court c'est-à-dire l'immersion du poisson dans une cuve pendant quelques minutes puis conditionnement standard.

- l'eau de mer est puisée au large alors que la glace est mise en cuve dès le départ du port.

PROCEDE 3 : Eau de mer réfrigérée

- Médium cryoporteur: eau de mer portée à la température de consigne

-- Modalité:

- les poissons sont immergés pendant une durée allant de quelques minutes à plus d'une heure dans le dispositif pilote décrit plus haut, puis rangés dans des caissettes et stockés en milieu réfrigéré.

PROCEDE 4: Immersion dans de la saumure à 23%

Médium cryoporteur : Chlorure de sodium à 23 % aussi bien au laboratoire qu'en mer.

- Modalité :

- la solution de saumure est portée à -15°C et les sardines y sont plongées jusqu'à refroidissement dans le même dispositif que celui de l'eau de mer réfrigérée décrit précédemment.

II-5-EXPRESSIONS DES RESULTATS

Les résultats sont exprimés en cinétiques de la température moyenne pour la détermination de l'instant de l'équilibre thermique, moment auquel les sardines sont à la température du milieu réfrigérant et de la température réduite:

$$T_c \text{ reduite} = \frac{T_c - T_i}{T_s - T_i} \quad \text{comme définie au chapitre II-3-1.}$$

II-6-ANALYSES

Toutes les mesures de teneur en eau et en sel sont faites sur de sardines éviscérées. Il en est de même pour les analyses de qualité ABVT, TMA, AASC, et Microbiologie.

II-6-I-Analyses physico-chimiques

Teneur en eau

Elle est notée $\omega_e(t)$; se détermine après dessiccation d'un broyat de 10 g d'échantillon en étuve à 104°C pendant 24 heures.

Au cours du suivi thermique de refroidissement, la perte en eau (PE) est calculée par la formule suivante :

$$PE(t) = \left[\omega_e(0) - \omega_e(t) \frac{m(t)}{m(0)} \right] \times 100$$

Avec:

$\omega_e(t)$: teneur en eau au temps t

$\omega_e(0)$: teneur en eau au temps 0

$m(t)$: masse en eau au temps t

$m(0)$: masse en eau au temps 0

Teneur en sel

Elle est notée ω_{NaCl} et mesurée par le titrage des ions chlorures avec un chlorimètre de type CORNING 926, sur un échantillon de 3 g pesé à 0,1 g près auquel est ajouté 50ml d'acide nitrique 0,3N, selon la méthode indiquée en annexe 1.

le gain en sel (GS) est exprimé selon la formule suivante:

$$GS(t) = \left[\omega_{NaCl}(t) \frac{m(t)}{m(0)} - \omega_{NaCl}(0) \right] \times 100$$

Avec:

$\omega_e(t)$: teneur en eau au temps t

$\omega_e(0)$: teneur en eau au temps 0

$m(t)$: masse en eau au temps t

$m(0)$: masse en eau au temps 0

Perte en eau (PE) et gain en sel (GS) sont exprimés en pourcentages.

II-6-2 Analyses de contrôle de qualité

Acide basique volatil total et Triméthylamine (ABVT et TMA)

Les bases azotées sont extraites par une solution d'acide trichloracétique, recueillies dans un filtrat, absorbées par de l'acide borique, puis déplacées à l'aide d'une solution de carbonate de potassium par microdiffusion dans des cellules de CONWAY (cellule circulaire en verre de 67 mm de diamètre et 10mm de hauteur, munie en son centre d'une autre cellule circulaire de diamètre extérieur 40mm et de hauteur 5mm et d'un couvercle plat). Elles sont enfin dosées à l'acide chlorhydrique (voir Annexe 2).

Dans le cas du dosage de la TMA, le filtrat est complexé par du formol; de l'ensemble des bases volatils, seule la TMA persiste en solution.

ABVT et TMA sont exprimés en mg d'azote par 100 g de produit (mg N/100g). Le rapport TMA/ABVT est calculé pour pallier aux effets de lessivage un très fort coefficient de corrélation (r) existant entre ABVT et TMA ($r = 0.9978$), le rapport reste inchangé (MALLE, 1989).

Couleur des composés solubles dans l'acide acétique

La solubilisation des pigments héminiques (myoglobine et pigments dérivés) dans de l'acide acétique glacial, permet de mesurer par spectrophotométrie à 400 nanomètres, la variation de couleur liée à l'état d'oxydation de ces dits pigments (voir Annexe 3). Le résultat est exprimé en Indice AASC par gramme de produit calculé de la sorte:

AASC = Absorbance à 400 nm x Volume d'acide acétique glacial/masse extraite.

Analyses microbiologiques

Des dénombrements microbiens sont effectués à partir d'une suspension-mère de 5g environ de broyat de chair de sardine diluée de 10^{-1} à 10^{-5} .

L'ensemencement est effectué sur des milieux prêts à l'emploi (Pétrifilm).

La flore totale est dénombrée sur milieu PCA (Plate Count Agar), les Coliformes totaux sur VRBL (Violet Red Bile Lactose).

Les résultats sont exprimés en unités formant des colonies ou UFC/g de produits. (voir Annexe 4).

Le tableau suivant indique les normes de l'état de fraîcheur et de contamination.

Tableau 4 : Normes de qualité (Malle, 1989)

Critères	Valeurs
ABVT (mg d'n/100g)	<15
TMA (mg/100g)	6<TMA>14
TMA/ABVT	<40
Aérobies (UFC/g) à 30°C	<5 10E 05
Coliformes UFC/g à 30°C	<10

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III- RESULTATS-DISCUSSIONS

III-1

III-1 1Glaçage : procédé 1

Cinétiques thermiques

Les figures 1 et 2 montrent la cinétique thermique moyenne de sardines munies de thermocouples disposées en surface et en profondeur du dispositif de refroidissement décrit au chapitre II-2-2.

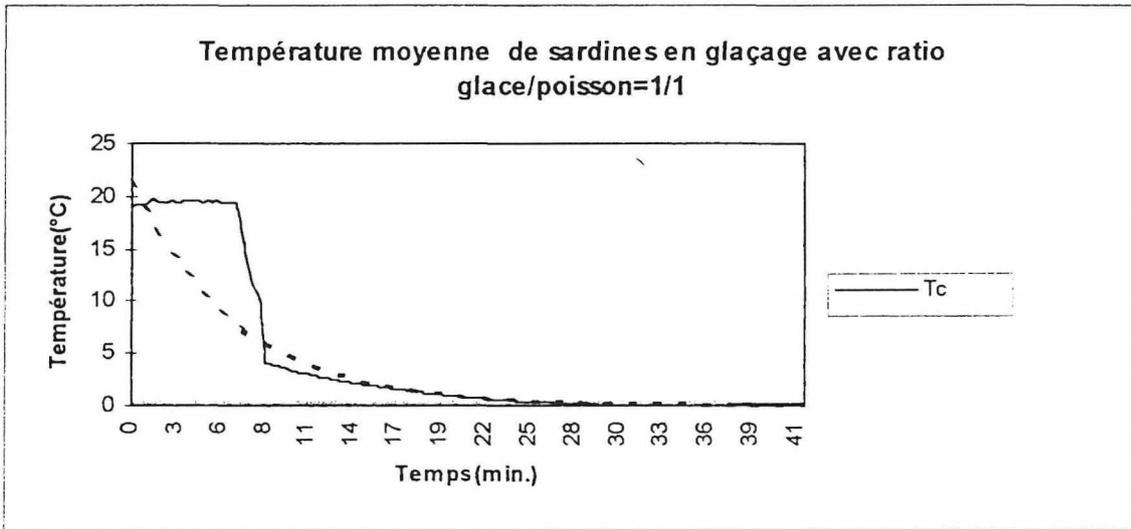


Figure 1 : Cinétique thermique de sardines en glaçage. Ratio glace / sardine =1/1.

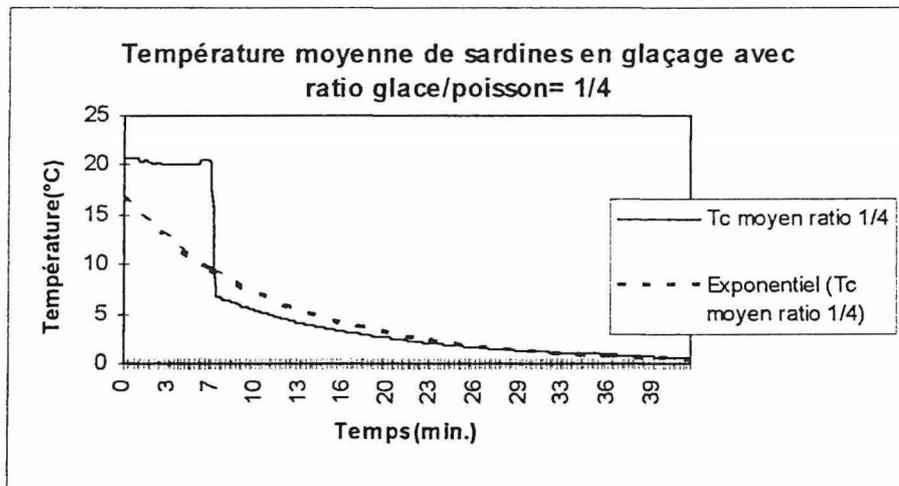


Figure 2 : Cinétique thermique de sardines en glaçage. Ratio glace / sardine =1/4.

L'équilibre thermique, instant où les sardines sont à la température du médium cryoporteur, ici la glace fondante (0°C), est atteinte au bout de 39 minutes pour le ratio 1/4 et seulement 28 minutes pour le ratio 1/1.

La température initiale de 21°C du lot 1/4 étant légèrement supérieure à celle du lot 1/1 (19°C) et la courbe de tendance donnant des allures exponentielles similaires, il n'y aurait pas de différence significative en termes de pratique de réfrigération la plage de refroidissement efficace se situant entre 5°C et 0°C (CREPEY,1952).

Noter le temps de diffusion du froid de la surface à l'intérieur de la chair de poisson, 7 minutes pour les deux ratios; les thermocouples étant placés à coeur.

Paramètres qualité au cours du stockage

Les paramètres de fraîcheur (ABVT et TMA) et le niveau de contamination (flore totale et coliformes totaux) ont été mesurés par un prélèvement sur les deux lots en quantité égale à trois sardines par ratio pour apprécier le caractère hygiénique du procédé.

Teneur en eau

La teneur en eau a été, quand à elle, mesurée pour le procédé glaçage dans son ensemble par le mélange à parts égales de deux sardines par ratio; comme illustrée par l'histogramme de la figure3.

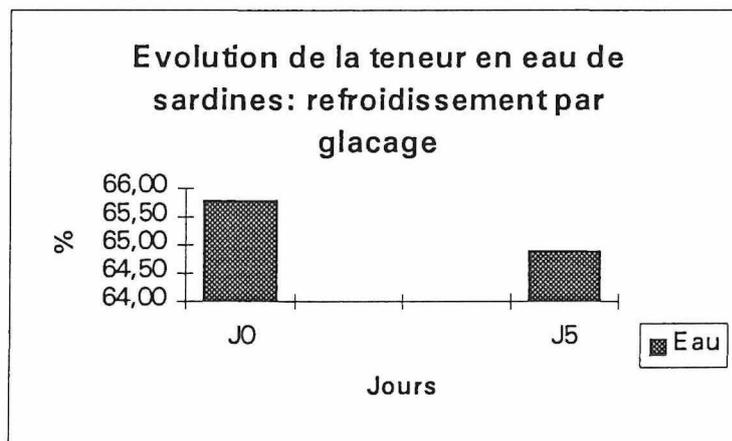


Figure 3 : Evolution de la teneur en eau de sardines après glaçage et stockage en milieu réfrigéré (+4°C).

La teneur en eau moyenne des sardines refroidies par glaçage, subit une perte finale en eau de 0,879 % au cours du stockage sur 5 jours à 4°C. La perte en eau au cours du glaçage seraient faibles dans ces conditions d'expérimentation.

ABVT/TMA

Les histogrammes des figures 4 et 5 comparent l'évolution de l'ABVT et de la TMA au cours du stockage dans les conditions de prélèvements précitées.

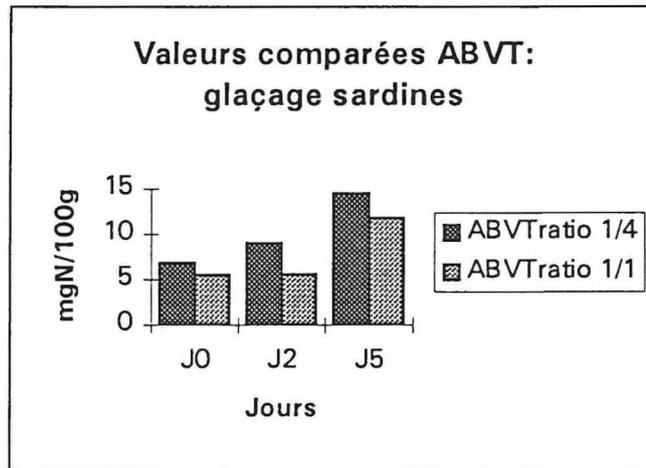


Figure 4 : ABVT de sardines après glaçage et stockage en milieu réfrigéré (+4°C).

Les valeurs trouvées pour le ratio 1/1, 5,53mg N/ 100g de produit à Jo, 5,54 à J2 (satisfaisants) et 11,81(acceptable) à J5 restent en deçà de la norme en vigueur qui est de 15 mg N /100g.

Il en est de même pour les deux premiers jours pour le ratio 1/4 mais le taux de 14, 48 à J5 est à la limite de l'acceptable.

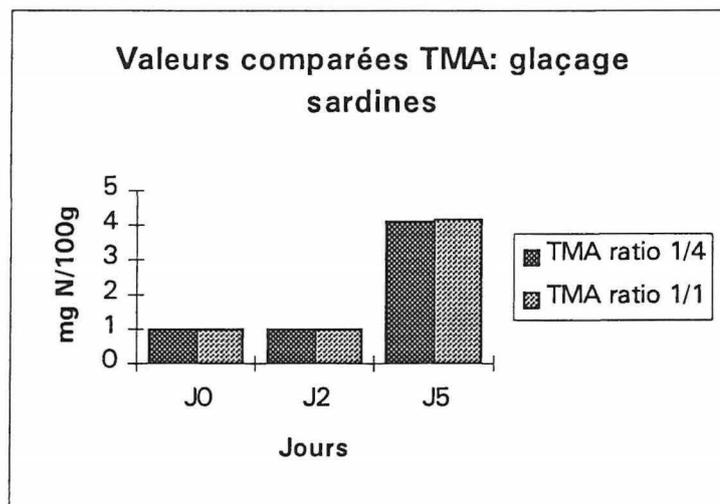


Figure 5 : TMA de sardines après glaçage et stockage en milieu réfrigéré (+4°C).

1 mg N / 100 g de produit sont trouvés pour les deux ratios de Jo à J 2, valeur bien inférieure à la norme de située entre dans la plage de 6 et 14 mg N/ 100g.

4,17 et 4,14 mg N/100g confirment un état de fraîcheur correct pour les sardines issus de deux procédés de glaçage et stockées dans des conditions similaires.

Microbiologie

Les analyses microbiologiques ont été faites sur des sardines éviscérées, les prélèvements étant effectués dans des conditions identiques sur des lots conservés à +4 °C en chambre froide positive. Les figures 6 et 7 montrent l'évolution de la flore totale et des coliformes totaux dans les deux ratios du procédé.

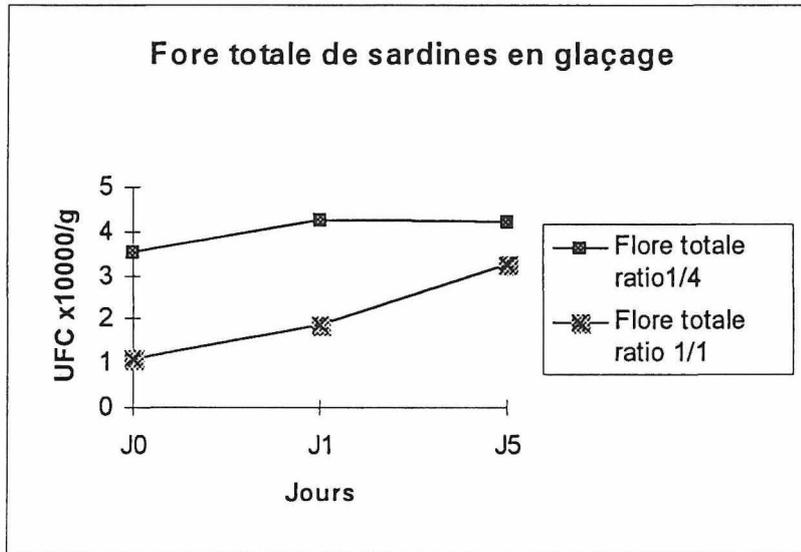


Figure 6 : Flore totale de sardines après glaçage et stockage en milieu réfrigéré(+4°C)

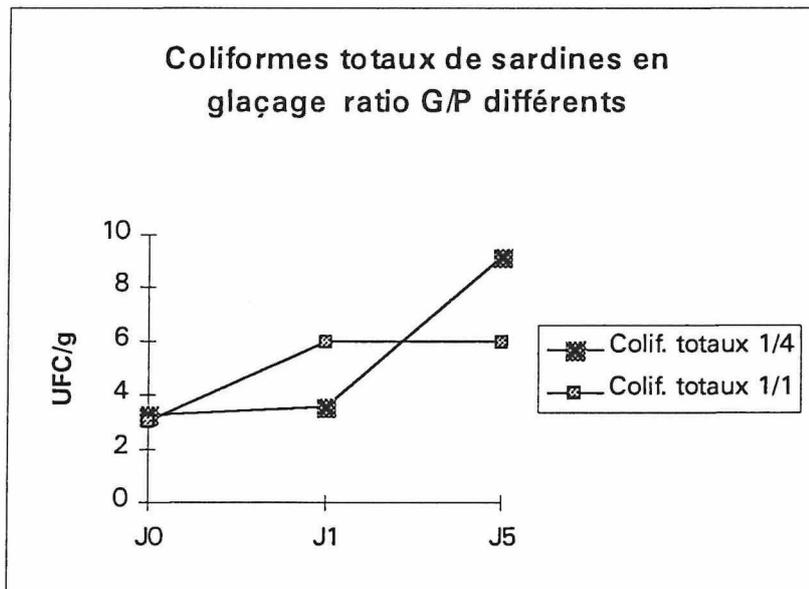


Figure 7 : Coliformes totaux de sardines après glaçage et stockage en milieu réfrigéré

Flore totale:

Le nombre d'UFC pour le ratio 1/4 , 35400 à Jo (correct) et 42700 et 42300 respectivement à J1 et à J5 montrent une contamination excessive qui s'explique par une contamination initiale plus importante, favorisée par la faible quantité utilisée qui aurait favorisé une remontée en température plus rapide avant la mise sous glace et le stockage.

Le ratio 1/1 est à une valeur plus élevée avec 32700 UFC/g au 5e jour de stockage. Ceci ne pourrait nullement être attribué aux procédés de refroidissement mais à la qualité microbiologique des enceintes de stockage et à la fréquence de renouvellement de glace pendant le stockage.

Coliformes totaux:

Il en est de même pour les coliformes totaux qui, à cette même faveur connaissent une augmentation atteignant 9,2 UFC/g pour le ratio 1/4 et 5,66 pour le ratio 1/1.

Les normes en vigueur autorisent un nombre d'unités de formation de colonies (UFC/g) par gramme de produit inférieur à $5.10E 05$ pour la flore totale, et à 10 pour les coliformes totaux. Ces produits, même à J5 sont dans les normes.

Les niveaux de contaminations révèlent le niveau hygiénique de la manutention et de la manipulation manuelle des sardines et sont d'origine aérogène pour la flore totale et essentiellement d'origine humaine pour les coliformes totaux.

Du point de vue cinétique thermique il n'y a pas de discrimination pour les deux ratios mais, la réfrigération paraît comme le point de départ d'une bonne conservation des sardines sous glace, la population bactérienne étant stable entre Jo et J1.

III-1-2 Eau de mer réfrigérée : procédé 3

Cinétique thermique

Le suivi thermique a été réalisé sur trois sardines munies de thermocouples dont la moyenne est ici représentée par la figure 6.

Le ratio est de 750 g de sardines pour 3,5 litres de solution de NaCl 3,5% stabilisée à 0°C dans le pilote avec une température initiale des sardines à 22,5°C pour une durée de refroidissement de 45 minutes.

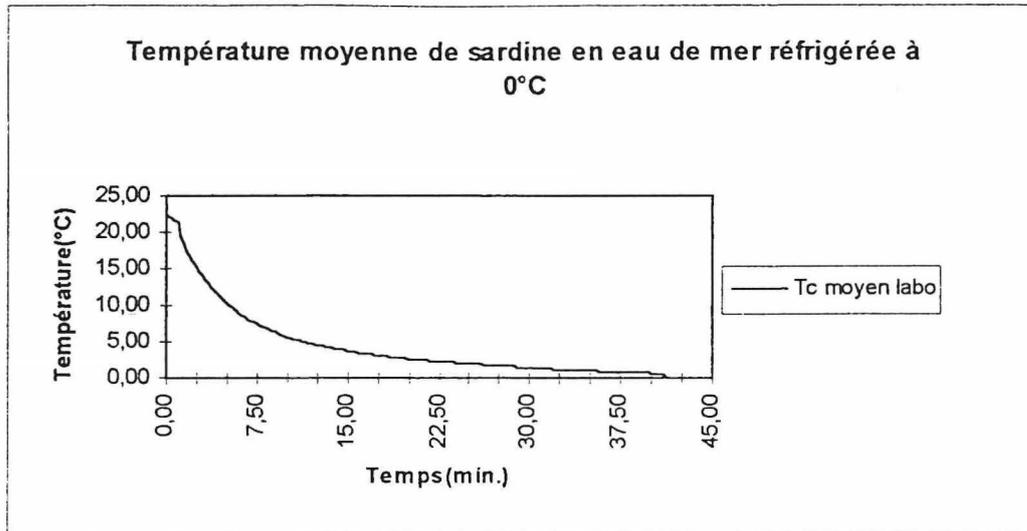


Figure 8 : Suivi thermique de sardines en eau de mer réfrigérée à 0°C.

La figure 9 montre l'évolution de la température réduite telle que définie au chapitre II-3-4.

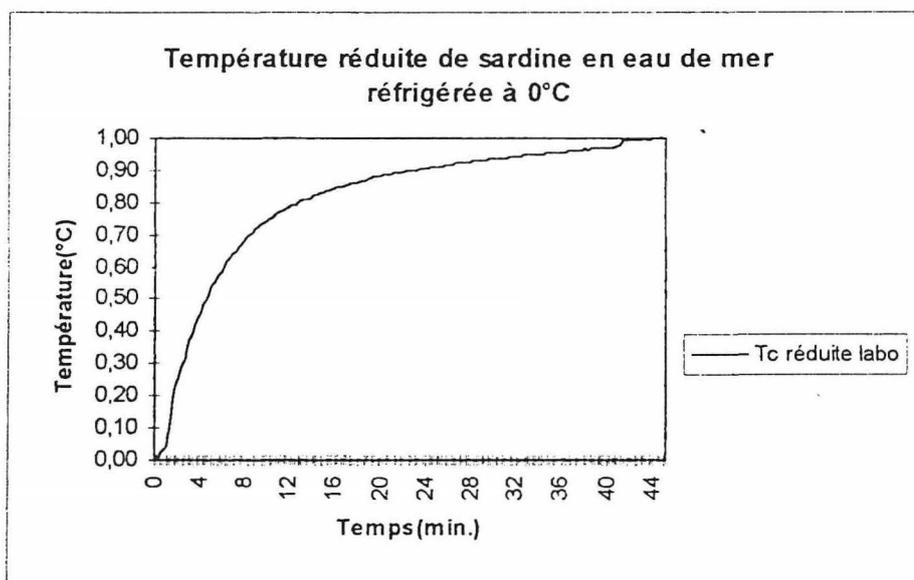


Figure 9 : Température réduite de sardines en eau de mer réfrigérée à 0°C.

L'atteinte de l'équilibre thermique est donnée par la valeur de 1 de la température réduite au bout de 40 minutes de refroidissement. L'allure logarithmique de la courbe indique un niveau d'échange thermique optimal entre le produit et la solution de refroidissement; en effet en 15 minutes, 80% de la température des sardines est réduite correspondant à une température de 4,5°C, inférieure à la limite supérieure des températures de réfrigération (5°C).

Le point de congélation de la sardine étant de -1,5 °C, il a été choisi une température de consigne de 0°C pour éviter le début de cristallisation lente de l'eau de constitution, ce

phénomène entraînant ramollissement de texture par dilacération de la trame protéique suivie de leur dénaturation , et une apparence terne, néfaste pour la qualité organoleptique du produit.

Cependant, comme l'indique SAINCLIVIER en 1993, pour des pélagiques destinés à la congélation la solution réfrigérante pourrait être portée à -2°C, la qualité ultérieure du produit dépendrait désormais au mode de décongélation.

Suivi pendant le stockage

Teneur en eau et en Sel

Les sardines refroidies en EMR ont été aussitôt stockées à +2°C dans une enceinte frigorifique hermétiquement fermées.

Les sardines baignant dans une solution de même composition ; il s'agit là d'un baillage.

Le tableau 5 indique les teneurs en sel et en eau à 6 heures de stockage à J1, J2, J3, et J6.

Les pertes en eau et gains en sel ont été déduits et représentés par la figure 8.

Tableau 5 : Teneurs en eau et en sel de sardines après refroidissement en eau de mer réfrigérée et stockage en milieu réfrigéré (+2°C).

Temps	Teneur NaCl (g/100g)	Ecartype	Teneur en eau (%)	Ecartype
6h	0,45	0,89	67,53	0,78
J1	0,79	1,58	63,16	0,56
J2	1,47	2,94	66,82	0,37
J3	1,51	3,02	66,22	0,15
J6	1,84	3,68	64,70	0,28

Perte en Eau et Gain en Sel

Les pertes en eau et gains en sel nous sont présentés par la figure 10. L'interprétation de ces données relatives à l'imprégnation en sel se fera avec précaution, les écartypes étant énormes.

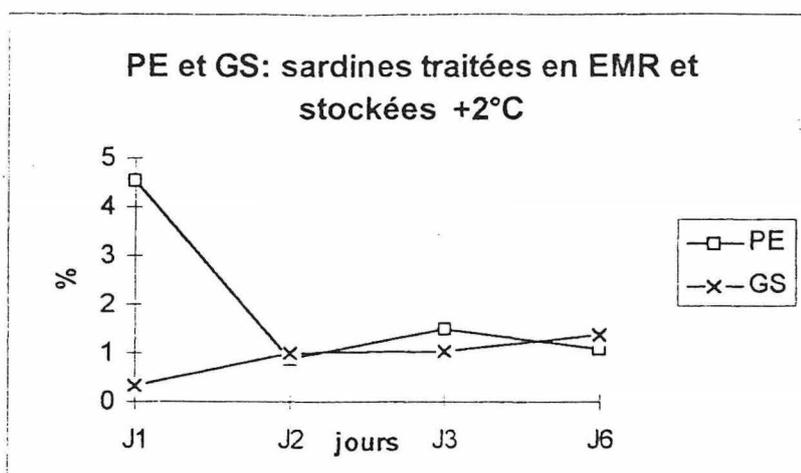


Figure 10 : Perte en eau et gain en sel de sardines après refroidissement en eau de mer réfrigérée et stockage en milieu réfrigéré (+2°C).

Une PE de 4,53 % et un GS de 0,34 % ont été mesurés, après EMR et 6 heures de stockage, mais il faut tenir compte des écartypes élevées surtout pour la teneur en sel. Toujours est-il que les valeurs obtenues concordent avec les travaux de LAWSON (1976) et de LANE et CARLSON (1976) qui estime les GS entre 0,3 et 0,7 % en baillage.

Au delà de la phase de refroidissement et des premières heures de stockage les transferts de matière sont limités et peu significatifs. Ces faibles transferts de matière sont dûs au séjour bref en solution et à la structure épaisse et adipeuse de la chair de sardine.

Rancidité : composés solubles dans l'acide acétique(ASSC):

L'évaluation de la rancidité a été faite sur toute la durée du stockage avec cette valeur finale de l'indice de la couleur des composés solubles dans l'acide acétique de 2,16 qu'indique le tableau 6.

Tableau 6 : Valeurs de l'AASC de sardines après EMR au 7ème jour de stockage.

Jours	Masse extraite	Absorbance à 400nm	Moyenne	Ecartype	AASC	AASC moyen
	1,5343	0,059			1,92	
J7	1,5678	0,088	0,067	0,018	2,81	2,16
	1,5774	0,055			1,74	

L' indice AASC relativement élevé peut s'expliquer par l'histoire thermique et des conditions d'exposition à l'air libre qui sont inconnues.

III-1-3 Immersion dans de la saumure à 23 % NaCl

La figure 11 montre l'évolution des pertes en eau et gains en sel déduits des teneurs en eau et en sel au cours du stockage en chambre froide négative à -20°C de sardines congelées en immersion dans du chlorure de sodium 23% à -20°C pour un temps de de refroidissement de 10 minutes avec un ratio de 1500 grammes pour 6 litres de solution.

Elles sont donc passées d'une température moyenne initiale de 22°C à une température de -20°C .

Perte en Eau et Gain en Sel:

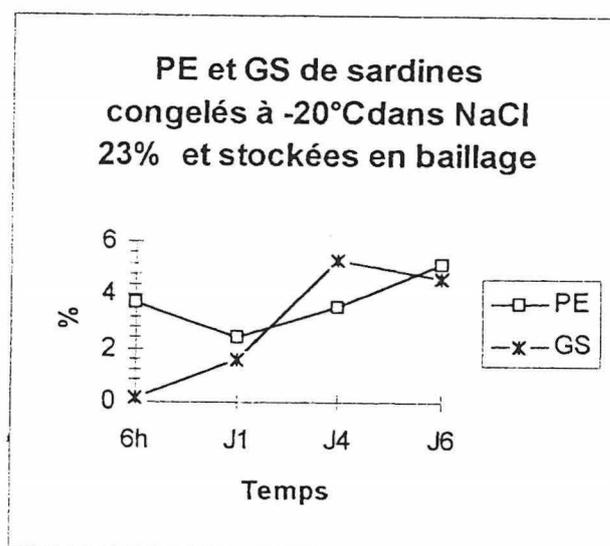


Figure 11 : Perte en eau et gain en sel de sardines après congélation par immersion dans une solution de NaCl 23% à -20°C et stockage à -20°C .

Les gains en sel au stockage sont calculés en prenant comme teneur initiale en sel la teneur en sel après immersion (0,5%). Les GS atteignent une valeur de 5,31% compte non tenu du GS après congélation.

Après refroidissement en EMR à 0°C et en baillage dans une solution de NaCl 3,5 %, à $+2^{\circ}\text{C}$, pendant 6 jours, la teneur en sel de sardines est de 0,45 % alors qu'elle est de 0,54% après congélation dans les conditions de cet essai.

La couche adipeuse de la peau de sardine ne serait donc pas un facteur déterminant à la pénétration du sel, mais bien les commandes du procédé de conservation par le froid mis en application. Ceci est valable dans l'hypothèse de teneurs initiales en sel suffisamment proches pour les deux lots considérés au cours de ces procédés.

III-2 ESSAI DES PROCÉDES DE REFROIDISSEMENT A BORD ET SUIVI QUALITE PENDANT LE STOCKAGE

III-2-1 CINÉTIQUES THERMIQUES

NB : Les cinétiques thermiques à bord n'ont pu être faites que pour les procédés 2, 3 et 4.

Eau de mer glacée: procédé 2

La cinétique thermique suivante est celle de trois sardines, d'un lot de 1500g munis de thermocouples à coeur dans le dispositif de refroidissement en eau de mer glacée tel que décrit antérieurement avec le ratio 2/2/1 en poids, glace/sardine/eau. L'utilisation d'une courbe de prédiction (figure 12) avec le logiciel Table Curve a été nécessaire du fait de la non efficacité du dispositif.

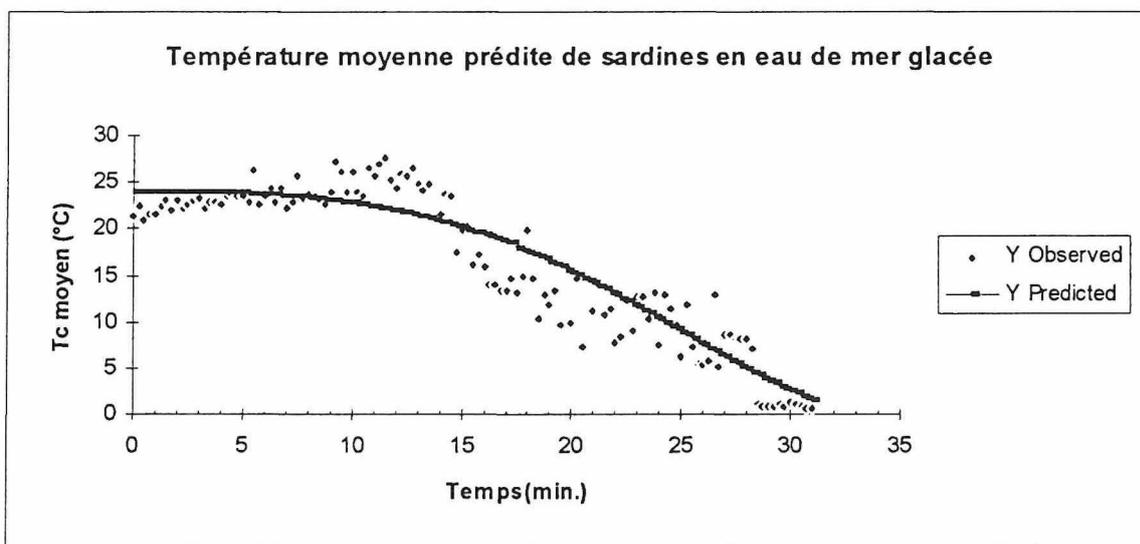


Figure 12 : Suivi thermique, sur chalutier, de sardines en eau de mer glacée.

La dispersion des points expérimentaux montrent des phénomènes de réchauffement des poissons, ceci est lié à une isolation insuffisante du dispositif.

En effet après 20 minutes de refroidissement, certaines sardines étaient encore à plus de 15°C. L'allure générale de la courbe de prédiction nous révèle une stabilisation autour de 20°C après 15 minutes et même une remontée à la température ambiante, alors que les sardines étaient à une température initiale de 24°C et l'eau de mer à 26°C.

Il est par conséquent clair que dans les conditions de nos essais, le procédé 2 n'est pas efficace et exige une conception différente, non au niveau ratio glace/sardine/eau de mer mais au niveau équipement. Le test réalisé par BJORNUM et IKALA (1974) chez le hareng paraît

concluant au point d'avoir une rancidité après stockage très faible, le dispositif, souvent en cale, étant anaérobie. La contrainte majeure est certainement l'isolation.

Eau de mer réfrigérée: procédé 3

Cinétiques thermiques comparées à bord et au laboratoire

Les figures 13 et 14 montrent les cinétiques de refroidissement de deux lots de sardines, l'un du commerce effectuée au laboratoire et l'autre, à bord sur des sardines fraîchement pêchées dans le dispositif LUCAS-WACK décrit II-2.

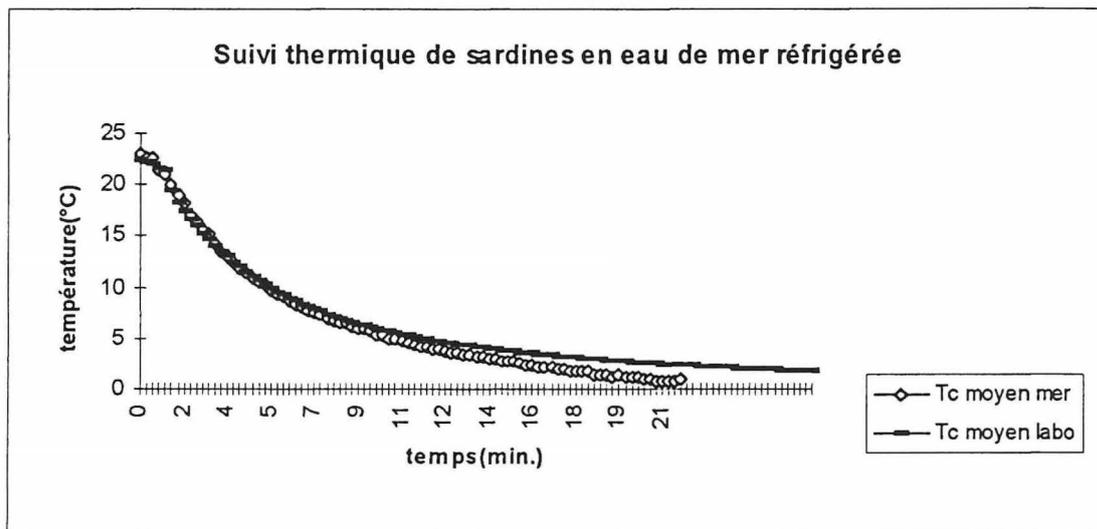


Figure 13 : Température moyenne de sardines en eau de mer réfrigérée à 0°C.

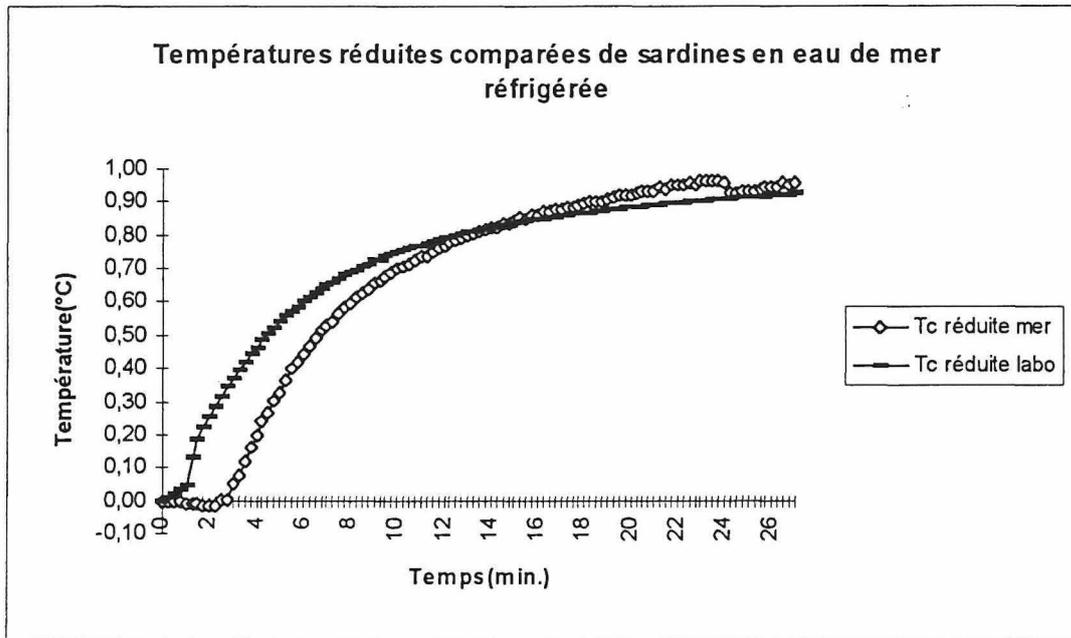


Figure 14 : Température comparée réduite de sardines en eau de mer réfrigérée à 0°C.

Il est important de rappeler que :

- l'origine différente des sardines et la nature des solutions utilisées, NaCl à 3,5% à 0°C et eau de mer à 0°C;
- les ratios sont les mêmes dans les deux cas 750g/3,5 litres de solution et 1500g /6litres en mer;
- les températures initiales pour les situations sont 24°C en en mer et 23°C au laboratoire.
- les températures sont de 25°C au laboratoire et 27°C en mer.

Jusqu'à 14 minutes, la mise en température à coeur des sardines au laboratoire paraît plus efficace avec 80% de réduction de la température initiale, soit 4,8°C de température centrale. La perte des écailles sur les sardines du laboratoire aurait favorisé une diffusion du froid de la surface vers l'intérieur plus rapide.

Au delà, les sardines de l'EMR en mer atteignent plus rapidement l'équilibre thermique, en 20 minutes malgré leur température initiale supérieure de 1°C. Cette compensation peut s'expliquer par un effet frigorifère de l'eau de mer plus importante que la solution de NaCl du fait de sa composition électrolytique.

Ainsi le procédé 3 reproductible en milieu réel donnerait des résultats intéressants en termes d'efficacité de refroidissement, l'équilibre thermique se réalisant au bout de 20 minutes.

Immersion dans de l'eau de mer à -14°C : procédé 4

La figure 15 présente la cinétique thermique du procédé 4 dans les mêmes conditions que pour le procédé 3 à l'exception de deux paramètres: la solution est du NaCl 23% à -14°C.

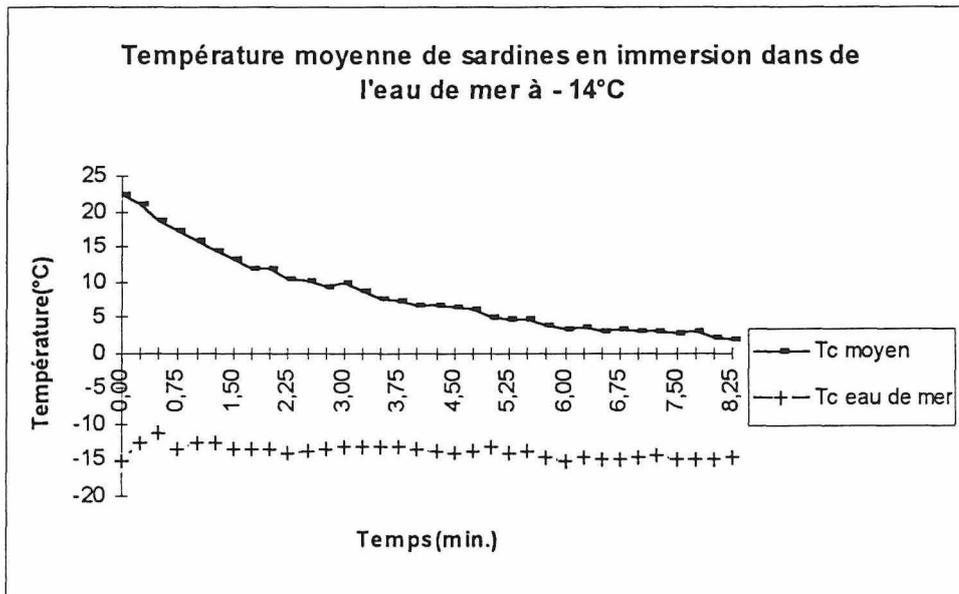


Figure 15 : Suivi thermique de sardines en refroidissement par immersion dans de l'eau de mer à -14°C.

En 5,25 minutes la plage des températures efficaces de refroidissement est atteint avec une de température initiale de 22,5 °C.

On note une stabilisation de la température, l'équilibre thermique n'étant pas atteinte au bout de 8,5 minutes.

Les difficultés de mise à température à -20°C du médium cryoporteur s'est traduite par une fluctuation ayant donné une température moyenne de 13,80°C avec un écartype de 0,87.

III-2-2 SUIVI QUALITE PENDANT LE STOCKAGE:

Il est effectué par la mesure des ABVT et de TMA, de la rancidité, mais aussi de la contamination bactérienne.

III--5-1 Etat de fraîcheur

Les normes se situent à 40 % pour le rapport TMA/ABVT, 15 mg N/100g pour l'ABVT et entre 6 et 14mg N/100g pour la TMA.

Les tableaux en Annexe 6 indiquent pour l'ensemble des cinq procédés les teneurs en ABVT et en TMA sur les 6 jours d'analyses.

Les valeurs de ABVT sont toutes inférieures de la norme de 14 mg /100g de produit, il en est de même pour la TMA.

Les maxima mesurés égalent 10,85 mg N/100g de produit au premier jour de stockage à Jo pour le procédé 0 par l'ABVT et 5,42 mg N/100g de TMA pour le même procédé toujours à Jo.

Quand aux rapports TMA/ ABVT, ils sont de 50% à Jo pour les procédés 0, 3, et 4 à Jo. Alors qu'il est de 75% pour le procédé 2 seulement de 25% pour le procédé 1.

Les sardines issues des cinq lots de seraient dans un état de fraîcheur défectueux, ce qui est très peu probable. Les mesures des jours suivants attestent d'une fraîcheur correcte à l'exception du procédé 1 à J4.

La très grande variabilité des valeurs trouvées confirme le caractère difficile et controversé de ces méthodes d'évaluation aux premiers jours après la capture. La difficulté de la maîtrise de cette technique d'analyse est à souligner (Jo).

En effet, comme le rapporte HUSS (1988) la TMA ne donne aucune information sur les changements autolytiques initiaux ni sur la fraîcheur, mais uniquement sur les transformations dues aux bactéries qui surviennent beaucoup plus tard. L'ABVT serait faible pendant la période de stockage où le poisson est comestible et n'augmente rapidement que quand le poisson est près du seuil du rejet.

L'étude présentée en Annexe 9, a été faite par SHEWAN cité par SAINCLIVIER (1983) pour le Merlan, la Morue, le Chien de mer, la Limande sole et l'Eglefin sur une période plus longue sous la glace. Différents instants d'amorce de l'augmentation des indices de fraîcheur ont été trouvés dans l'allure sigmoïde qu'elle présente (voir Annexe 9).

L'intérêt manifeste de ces analyses à la suite des procédés de refroidissement et le stockage, c'est de montrer que chez la sardine, cette amorce de l'évolution des paramètres de fraîcheur ne se fait pas avant 6 jours de stockage, c'est à dire une semaine après la capture dans la limite des procédés utilisés.

III-5-2 Rancidité

La figure 16 montre l'évolution de la rancidité au cours du stockage pendant 7 jours pour les différents procédés.

Elle est mesurée en spectrophotométrie par l'indice de composés solubles dans l'acide acétique.

Les valeurs de rancidité sont faibles (voir Annexe 7) et se stabilisent diminuent au cours du stockage à l'exception des sardines du procédé 1 à J5. On ne note pas de différences significatives entre les différents procédés; le mode de refroidissement ne semble donc pas d'influence sur l'évolution de la rancidité au stockage.

Il semble que malgré la forte teneur en graisses de nos sardines, l'absence de lumière et la température assez basse au stockage soient suffisantes pour limiter les phénomènes d'oxydation.

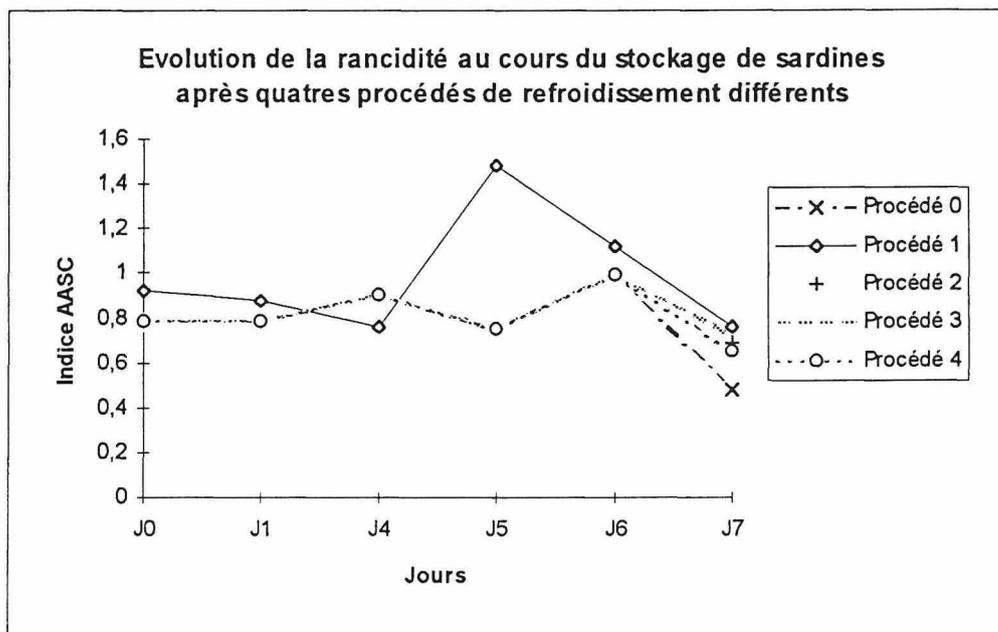


Figure 16 : Evolution de la rancidité au cours du stockage de sardines issus de quatre procédés de refroidissement.

III-5-3 Comptage microbiologique

Les tableaux placés en Annexes 5a, 5b, 5c, 5d, et 5e respectivement pour les procédés 0, 1, 2, 3, et 4 présentent le résultat du comptage bactérien Coliformes et Flore totale effectué sur 5 jours de stockage donc 6 jours après la capture.

Coliformes totaux

La contamination d'origine manipulation manuelle connaît des variations liées aux procédés si l'on sait que les échantillons ont été traités dans des conditions identiques.

A J5, l'ensemble des lots de sardines tous procédés confondus est hors norme au niveau de la contamination par les Coliformes.

La population résiduelle de germes paraît donc plus importante chez les sardines issues du procédé 2, avec 396,5 UFC/g à J5.

Cette contamination par les Coliformes, indique que l'hygiène générale à bord (nettoyage du matériel, du personnel de bord,...) est un paramètre déterminant sur la durée de conservation de la sardine et quelque soit le procédé retenu.

Flore totale

La norme est de 5.10^5 UFC/ g de produit selon les recommandations de la FAO. Le procédé 0 présente une flore totale assez faible sur la semaine de stockage avec un maximum à J5 égal à $4,06.E^+04$.

Les sardines issues du procédé 1 voient leur flore aérobie hors norme à J5 avec $6,55 \cdot 10^5$. Il en est de même pour le procédé 2 et 4 avec respectivement $1,25 \cdot 10^6$ et $7,48 \cdot 10^5$ à J5.

III-6 GAINS EN SEL ET PERTES EN EAU

Les tableaux consignés en Annexe 10 montrent l'évolution des pertes en eau et gains en sel.

Les pertes en eau sont importantes 4,69 et 4,9% respectivement à J5 et J6 (une semaine de stockage) caractérisant une déshydratation due soit à une quantité de glace insuffisante au stockage soit par une exposition à la ventilation par mauvaise fermeture du couvercle. Les mêmes raisons peuvent être évoquées pour les procédés 2 et 3 où 5,66% et 4,32 ont été atteints à J5 et J6.

Les gains en sel sont très faibles au cours du stockage et des pertes de solutés se seraient même produites, à l'exception du procédé 4 où des taux de 2,10% ont été enregistrés.

L'hypothèse de la modification des conditions de stockage est la seule plausible, les pertes et gains en sel ayant été calculés sur la base des teneurs initiales des sardines au premier jour de stockage. Cependant les sardines ayant subi l'immersion en saumure à 23% de NaCl pourraient libérer leur sel de surface (entre les écailles) et favoriser une dissolution dans l'eau de fusion de la glace à la faveur d'une imprégnation secondaire.

Ces pertes en eau ont des incidences économiques importantes la vente des sardines se faisant au poids.

CONCLUSION

L' étude menée aussi bien au laboratoire qu' à bord des chalutiers nous amène aux considérations suivantes.

Sur le plan cinétique thermique :

-il n'y aurait pas de différence significative, sur le plan de la pratique de la réfrigération, entre l'utilisation de ratios glace/poisson 1/4 et 1/1 au cours du glaçage, les températures efficaces de réfrigération étant atteintes au bout de 7 minutes dans les deux cas.

-les échanges thermiques se feraient de manière optimale dans le dispositif EMR avec une réduction de la température initiale de 80% en 15 minutes, le dit procédé étant reproductible en milieu réel (chalutier) avec une efficacité de refroidissement supérieure au glaçage. L'utilisation d'une température de consigne de 0°C paraît correcte.

-l'eau de mer glacée avec un ratio sardine exigerait un équipement à isolation du dispositif plus élaboré à bord qu'une glacière à l'instar des tests faits par BJORNUM (1974) sur les harengs dans les cales.

- l'immersion dans de la saumure à 23% de NaCl à -14°C permet une atteinte des plages 5°C-0°C en 5 minutes.

Sur le plan transfert des matière au cours du stockage des procédés étudiés:

- les pertes en eau au cours du procédé 1(glaçage) et du procédé 0 sont faibles, de l'ordre de 0,9 %

- les transferts de matière sont insignifiants au cours du stockage et se limitent à la phase de re- refroidissement. Teneurs en sel et en eau varient très peu au cours du stockage à +4°C. les pertes en eau de 4,53% et les gains en sel de 0,34% au cours du refroidissement par EMR confirment les travaux de LAWSON(1976) ;

- la congélation dans de la saumure de NaCl à 23% portée à -20°C pendant 10 minutes réalisé au laboratoire montre que le rôle de barrière attribué à la couche adipeuse sous-cutanée de la sardine vis à vis de la pénétration du sel gras est limité car un gain en sel de 5,31% a été obtenu pendant le baillage.

Sur le plan qualité au cours du stockage :

- d'une manière générale, les cinq procédés testés en mer et au laboratoire offrent des qualités microbiologiques acceptables jusqu'à au moins 5 jours après la capture, au delà les produits sont hors norme.

- la rancidité est inférieure à 1 en Indice AASC et donc faible durant tout le stockage.

- l'ABVT et la TMA apparaissent comme des critères peu efficaces pendant les premiers jours de stockage, jusqu' au moins une semaine chez la sardine et n'aurait de signification que juste avant le seuil de rejet comme le montre HUSS (1988) et illustré par SAINCLIVIER (1983). La difficulté de la technique utilisée est à noter.

Sur le plan de la réalisation des manipulations à bord :

La décision de caractériser plusieurs procédés à la fois à bord au niveau thermique et qualité rend délicat l'interprétation du suivi qualité car les trop nombreuses manipulations ont entraîné une contamination des produits.

A l'avenir, une limitation soit à l'étude des aspects thermiques, soit au suivi qualité serait plus judicieuse pour une même expérience sur bateau.

Le choix d'un procédé devra être déterminé sur la base des critères de fiabilité technologique et de gain en heures de travail mais aussi de coûts énergétiques et de faisabilité, ainsi que de destination ultérieure de la sardine.

Une étude des caractères organoleptiques s'avère nécessaire pour apprécier la comestibilité et l'acceptabilité par le consommateur des poissons issus de ces procédés.

BIBLIOGRAPHIE

BECEL P., M. BENDENG et J. SARMENTO. 1983 - Essais de congélation de Sparidés en congélation partielle. I.S.T.P.M.
XVI Int. Congr. of Refrigeration, 1983, (3), 467-472.

BECEL P., COSNARD M., DELAPORTE F. et RENOVOT C. 1982 - Recherches germonnières 1982. Zone de pêche nouvelles et nouveau procédé de conservation du poisson.
Science et pêche, Bull. Inst. Pêches marit. n° 329, 1982 : 3-10.

BJORNUM M. et P. IKKALA. 1974 - Le stockage du poisson en EMR.
France Pêche, 1974, (189), :30-33

BOYD N. S. et N. D. WILSON. 1975 - A comparaison of chilling methods on N.Z. fishing boats.
Food Technology in New Zealand, July 1975, 4-49, cont.51

BOYD N. S., N. D. WILSON. et I.HALL. 1982 - The chilling of southern bluefin tuna.
Refrigeration science and technology., 1982, (1), 171-177

CHEFTEL J. F. 199 - Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. vol 2. Technique et Documentation_ Lavoisier, Paris, 199. p.

CRAWFORD L., R.FINCH et J. J. DALY Jr. 1969 - Food Technology.
Food Technology, April 1969, 23, 151-155.

CREPEY J. R. 1952 - Domaines respectifs de la réfrigération et de la congélation du poisson.
Revue Trav Off. Sci. Techn. P. M., 1952, 17, 3-6.

DEL VALLE C. E., B. E. FILSINGER, M.I. YEANNES et C. L. SOULE. 1984 - Shelf life of brine refrigerated anchovies (*Engraulis anchoita*) for canning.
Food Sc. 1984, 49, 180-182.

DORA K. C. ET G; G. HIREMATH. 1987 - Effect of chilled seawater storage of oil sardine (*Sardinella longiceps*) on quality changes during frozen storage.
Fisheries Technology, 1987, 24 (2), 109-111

DURAND H. 1988 - Le poisson et les produits de mer : qualité, transformation et transfert de technologie.
La pêche maritime, Mai 1988, 313-315.

FELLOWS P. J. 1990 - Freezing in Food processing technology. Principles and practice. 2^e ed.
Ellis Horwood, London, 1990. 375 : 398.

FERNANDEZ-SALGUERO J. ET I; M; MACKIE 1987 - Comparative rates of spoilage of fillets and whole fish during storage of haddock (*Melanogrammus aeglefinus*) and herring (*Clupea harengus*) as determined by the formation of non-volatile and volatile amines. I
Int J. Food Sci. Technol. 1987. (22), 385-390.

GENNARI M. et S. TOMASELLI. 1988 - Changes in aerobic microflora of skin and gills of Mediterranean Sardines (*Sardinella pilchardus*) during storage in ice. *Int. Food Microbio.* , 1988, (6), 341-347.

HARAM. 1987 - A cooling liquid for fish. Brevet : A23B 4/00, 4/14.

HARVEY R; A. et PRZYBYLAK. P. F. 1984 - Cooling rates of chilled sea water. *Fish. Ind. Res. Ins. An. Rep.* , 1984 (38), 48

HOLSTON J. ET S. R. POTTINGER. 1954 - Some factors affecting the sodium chloride content of haddock during the brine freezing and waterthawing. *Food Tech.*. 8 (9), 409-414.

HUSS H. 1988 - Le poisson frais : Qualité et altérations de qualité. Manuel de formation pour le programme de perfectionnement FAO/ DANIDA sur la technologie du poisson. *Collection FAO : Pêches n°29*. Rome, 1988. 132 p.

JUL M. 1986 - Chilling and freezing fishery products : changes in views and usages. *Int. J. of Refrigeration* , 1986, 9, (3) 174-178.

KOLBE E., CRAPO C. et HILDERBRAND K. 1985 - Ice requirements for chilled seawater systems. *Marine Fisheries Review.* , 1985. 47 (4). 33-42.

LABIE C. et MATHAT A. 1981 - Modifications des muscles de sardines (*Clupea sardina*) au cours de la congélation. *Rev. Gén. Froid*. Mai 1981, 285-290.

LANE J. et CLARSON J. 1970a - Preparing canned Maine sardine from frozen herring. Food freezing. Cooperative Study Results . *Quick Frozen Foods*, June 1970, 31-32.

LANE J. et CLARSON J. 1970Bb - Tests compare moisture losses in fresh and frozen herring. Cooperative Study Results : *Quick Frozen Foods*, July 1970, 95-97.

LINDEN G. et LORIENT D. 1994 - Biochimie agro-industrielle. Valorisation alimentaire de la production agricole. *Masson*, Paris, 1994. 367p.

LAWSON J. R. 1976 - The brine spray method of refrigerating fish at sea. *Inst. Food. Bull. Annexe 1*, 569-575.

LJUNGBERG S. - Immersion freezing of sardines in mixed solutions of sodium chloride and sugars. *Master of Sc. Th. CIRAD-SAR, University of Lund. Departement of Food Engineering*, 1993. 40p.

MALLE. A.M., VANELLE A. M. et PETIT A. 1989 -Teneur en azote basique volatil total du tissu musculaire. Elements de normalisation de la détermination, de l'expression et de l'exploitation de l'ABVT.

Recueil de Médecine vétérinaire, 1989, 165, (4), 395-402.

NEIRAC M. G. 1976 - Techniques frigorifiques modernes. La réfrigération .

R revue Gén. du Froid , 1976. 67(6), 429-436.

OTENG-GYANG. K., 1990 - Introduction à la microbiologie alimentaire dans les pays chauds.

Lavoisier-Technique et Documentaion. Paris, 199.?.260p.

PLUSQUELLEC A. 1991 -Produits de la pêche: poissons, crustacés, coquillages.In

Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agro-alimentaires. vol.3. 2^e ed.

Lavoisier-Technique et Documentaion. Paris, 1991. 372:378

Collection Sc. et tech. agro-alim.

RAOULT-WACK A. L., S. GUIBERT, M. Le MAGUER, et G. RIOS. 1991 -

Simultaneous water and solute transport in shrinking media. Part 1. Application to dewatering and impregnation soaking process analysis.

In Drying Technology, 9(3), 589-912.

REGNIER J. 1973a - La conservation en eau de mer réfrigérée peut-elle être appliquée en pêche hauturière ?

France Pêche (1973) 182, 30-31.

REGNIER J. 1973a - La conservation du poisson de chalut en eau de mer réfrigérée

France Pêche (1973) 185, 30-39.

ROUSSEL H. 1988 - Préparation des propriétés gélifiantes du surimi de sardine :

Influence de la fraîcheur du poisson, du procédé technologique et de divers additifs chimiques sur les caractéristiques du surimi et et des gels protéiques.

Th. Doct. es- Sciences alimentaires, Université des Sciences et Techniques du Languedoc. Montpellier, 1988.112p.

SAINCLIVIER M. 1983 - L'industrie alimentaire halieutique : le poisson, matière première. Vol. I .

Bulletin de l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique et du Centre de recherche. Rennes , 1983. 297p.

SAINCLIVIER M. 1993 - L'industrie alimentaire halieutique : la conservation par les moyens physiques. Vol. IV. Troisième partie: l'utilisation du froid.

Bulletin de l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique et du Centre de recherche. Rennes , 1993. 347p.

SMITH J., HARDY G. M. R., McDONALD I. et TAMPLETON J. 1980 - The storage of herring (*Clupea harengus*) in ice refrigerated seawater and at ambient temperature. Chemical and sensory assesment.

J. of Sc.Food Agri. (1980)31 (4) 375-385.

THROWER S. J. et BREMNER H. A. 1987 - Orange rougy : aguide to handling, chilling and processing.
Australian Fisheries, November 1987, 22-28.

ZAKHIA N. 1992 - Le séchage du poisson (*Tilapia* sp) . Etude de la relation procédé-qualité du produit, application de terrain au Mali.
Th. Doct. ès Sc., ENSIA, Paris, 1992. 227p.

ANNEXES

ANNEXE 1

DOSAGE DU SEL

Les chlorures sont extraits par l'acide nitrique 0,3 N. Le dosage s'effectue à l'aide d'un chloremètre (CORNING 926) dans lequel des ions d'argent sont produits par un courant constant passant entre deux électrodes d'argent. Ces ions se combinent avec les ions chlorures pour se précipiter en chlorure d'argent maintenu en suspension par un stabilisant colloïdal. Les ions argent libres changent la conductivité de la solution, arrêtant la lecture et le résultat est affiché.

3 g de broyat de poisson est donc pesé à 0,1 mg près, puis agité pendant 2 heures dans une solution d'acide nitrique 0,3 N. Après un repos d'une vingtaine d'heures (donnant une meilleure extraction des ions comparée à un repos de 4 heures d'après nos essais préliminaires), le titrage est effectué sur 50 µl au chloremètre. Le résultat est la moyenne de trois mesures sur chaque prise d'essai.

La teneur en NaCl, exprimée en g pour 100 g de produit est donnée par l'équation

$$\omega_{\text{NaCl}} = 10^{-2} \cdot 1,648 \cdot \left(\frac{v \cdot R_{\text{chloro}}}{m} \right) \quad (\text{Equ. 3})$$

avec :

- v : volume de la solution d'HNO₃ (50 ml)
- R_{chloro} : réponse du chloremètre
- m : masse de l'échantillon

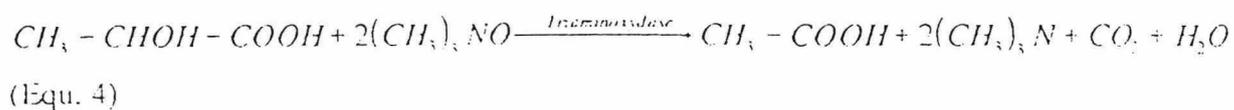
ANNEXE 2

DOSAGE DE L'ABVT ET DE LA TMA

L'évolution des composés azotés non protéiques (non protein nitrogen ou NPN) tels que acides aminés libres, TMAO (oxyde de triméthylamine), les nucléotides... (Sainclivier, 1993) est suivie à travers leur dégradation sous forme de bases volatiles. Ces bases désignent l'ensemble des amines résultant de la dégradation protéique par voie enzymatique et bactérienne comme l'ammoniaque, le monométhylamine (MMA), la diméthylamine (DMA) et la triméthylamine (TMA), putrésine, cadavérine, spermine, spermidine ... et sont dénommées ABVT (azotes basiques volatiles totales).

Le dosage de ces bases azotées reflète bien l'évolution des caractères organoleptiques et celle de la population microbienne et permet d'évaluer la fraîcheur du poisson.

La triméthylamine est formée sous l'action de la flore anaérobie facultative utilisant le TMAO comme accepteur d'hydrogène (provenant de l'oxydation de l'acide lactique, pyruvique ou des glucides musculaires).



Tout comme l'ABVT, le TMA existe à de taux très faibles dans les produits frais mais il s'accumule dans le poisson altéré par réduction bactérienne de l'OTMA (Huss, 1988).

ABVT et test organoleptique vont dans le même sens mais ne sont pas superposables. Une des raisons évoquées peut être le lavage continu de la glace fondante pouvant contribuer à une diminution de la teneur en ABVT. Aussi, l'appréciation organoleptique est souvent plus sévère que celle résultant de l'analyse chimique malgré la faible reproductibilité liée au caractère subjectif du test.

Il est commode de mesurer les deux. Dans le poisson congelé, l'altération microbienne est en principe inhibée de sorte que le dosage de la TMA reflète l'état de fraîcheur au moment de la congélation.

L'ABVT reste en rapport avec l'état de dégradation protéique appréciation initiale de la qualité et de l'état de conservation des produits protéiques. Le taux moyen pour les sardines de qualité commerciale satisfaisante est de 18,7 à 25 mg pour 100 g.

Principe du dosage :

Les bases azotées volatiles sont extraites par une solution d'acide trichloracétique, puis déplacées à l'aide d'une solution de carbonate de potassium par microdiffusion. Elles sont absorbées par une solution d'acide borique et titrées par de l'acide chlorhydrique.

Dans le cas du dosage de la TMA, on complexe l'ensemble des bases azotées par du formol à l'exception de la TMA.

Le matériel utilisé est la cellule de Conway, constituée d'une cellule circulaire en verre de diamètre extérieur 67 mm et de hauteur 10 mm, et renfermant en son centre une petite cellule circulaire de diamètre extérieur 40 mm et de hauteur 5 mm.

Réactifs :

- Solution d'acide trichloracétique à 20% (m/V)
- Indicateur coloré : dissoudre 33 mg de vert de bromocrésol et 66 mg de rouge de méthyle dans 100 ml d'éthanol à 95%
- Solution d'acide borique 1% (m/V) : dissoudre 10 g d'acide borique dans 200 ml d'éthanol à 95% et 700 ml d'eau. Ajouter 10 ml de l'indicateur coloré préparé précédemment et compléter à un litre.
- Solution d'aldéhyde formique (au moins 37%) neutralisée par de l'hydroxyde de sodium N en présence de phénolphthaléine
- Solution saturée de carbonate de potassium (environ 112 g/100 ml)
- Solution d'acide chlorhydrique 0,01 N.
- Vaseline (pour graisser le couvercle de la cellule de Conway).

Mode opératoire : (méthode IFREMER)

Peser à 0,1 g près 20 mg (m1) d'un broyat de sardine dans un bécher, ajouter 10 ml d'eau (m2), homogénéiser puis ajouter 10 ml (m3) d'acide trichloracétique à 20%, mélanger de nouveau et filtrer sur filtre plissé Whatman N°1. Le dosage de l'ABVT et du TMA se fait sur le filtrat obtenu.

Introduire dans la partie centrale de la cellule de Conway qui vient d'être nettoyée méticuleusement 1 ml de la solution d'acide borique. Puis dans la couronne, 1 ml de l'extrait trichloracétique et 1,5 ml d'eau distillée.

Placer le couvercle enduit de vaseline en laissant un espace par lequel on introduit rapidement 1 ml de la solution saturée de carbonate de potassium dans la couronne. Fermer le couvercle de façon étanche.

Par un mouvement de rotation, mélanger avec précaution le contenu de la couronne.

Incuber 2 heures à 37°C ou 12 heures à température ambiante (20 à 25°C).

Le contenu de la partie centrale, rose au départ, vire au vert et il est alors titré par la solution d'acide chlorhydrique 0,01N jusqu'au retour à la coloration rose.

Pour le dosage de la TMA, procéder de même que pour le dosage de l'ABVT, la seule différence est la suivante :

Après avoir introduit dans la couronne de la cellule 1 ml de l'extrait trichloracétique, on ajoute 1 ml d'eau et 0.5 ml de solution de formol neutralisée.

Expression des résultats :

Les teneurs en ABVT et TMA sont exprimées en mg d'azote par 100 g de produit.

$$\text{ABVTmg} / 100\text{g} = \frac{V \times 0,14 \times (m1 + m2 + m3)}{1 \times d \times m1} \times 100$$

$$\text{TMAmg} / 100\text{g} = \frac{V' \times 0,14 \times (m1 + m2 + m3)}{1 \times d \times m1} \times 100$$

avec :

- V : volume en ml d'acide chlorhydrique 0,01 N utilisé pour la titration (ABVT)
- V' : volume en ml d'acide chlorhydrique 0,01 N utilisé pour la titration (TMA)
- m1 : masse en g de la prise d'essai
- m2 : masse en g d'eau utilisée pour l'extraction
- m3 : masse en g de l'acide trichloracétique utilisé pour l'extraction
- d : masse volumique de l'extrait acétique

La densité moyenne de la solution d'acide trichloracétique 20% est de 1,096 et la valeur moyenne de d pour le poisson frais ou congelé est de 1,030.

ANNEXE 3

DOSAGE DE L'AASC

L'oxydation des graisses constitue très souvent le facteur limitant de la conservation du poisson. L'oxydation tient à la nature des graisses : elle est d'autant plus rapide que les lipides sont plus insaturés et qu'ils contiennent plus d'acides gras libres.

Cette méthode consiste en la solubilisation dans l'acide acétique glacial de pigments héminiques (myoglobine et dérivés) qui catalysent l'oxydation des lipides. Ces pigments changent de couleur en passant à l'état oxydé.

1,5 g de broyat de poisson sont mis en contact avec 50 ml d'acide acétique glacial, pendant 2 heures, puis l'ensemble est filtré sur papier Whatman, et l'absorbance du filtrat est mesurée à 400 nanomètres contre un blanc ne contenant que de l'acide acétique glacial par spectrophotométrie (Spectronic 1201 Milton Roy).

$$AASC = \text{Absorbance à } 400 \text{ nm} \times \frac{50 \text{ ml } CH_3COOH \text{ glacial}}{1,5 \text{ g broyat de poisson}} \text{ en unité absorbance / g de produit}$$

(Equ.8)

ANNEXE 4

ANALYSE MICROBIOLOGIQUE

Elles reposent sur la détermination de la charge bactérienne contaminant le poisson tout au long de son traitement. Elles ont pour objectif de dénombrer les micro-organismes présents qui risquent d'affecter la valeur marchande du produit qui détermine sa durée de commercialisation.

La flore mésophile aérobie totale (FMAT) rend compte de la contamination globale du produit comprenant la contamination initiale des produits à la capture et la conduite de sa manutention. Elle permet de juger de l'évolution de l'état de fraîcheur du produit dans le cas des produits réfrigérés. Les coliformes totaux quant à eux reflètent le niveau d'hygiène des manipulations.

L'analyse bactériologique porte sur une prise d'essai de 5 g de chair prélevée au niveau du muscle latéral de manière stérile et diluée au 1/10^{ème} avec de l'eau peptonée tamponnée puis homogénéisée au stomacher.

Les numérations bactériennes sont effectuées sur les milieux de culture stériles prêts à l'emploi de la marque Pétrifilm (Société 3M Santé). Chaque unité est constituée d'un double feuillet dont le film inférieur contient le milieu de culture et un gélifiant soluble à l'eau froide et le film supérieur est induit de gel soluble et d'un indicateur coloré facilitant le repérage des colonies.

• Dénombrement de la flore mésophile aérobie totale :

Le Pétrifilm Flore Totale est constitué du milieu nutritif PCA (Plate Count Agar). L'indicateur utilisé, le chlorure de triphényltétrazolium (TTC) dont la réduction entraîne une coloration rouge des colonies.

L'ensemencement s'effectue sur 1 ml de suspension-mère et de sa dilution. Le comptage est réalisée après incubation des Pétrifilms à 30-32°C pendant 72 heures.

• Dénombrement des coliformes totaux :

Le Pétrifilm Coliformes utilise la gélose biliée lactosée au rouge neutre et au cristal violet ou VRBL (violet red bile lactose agar).

Après ensemencement et incubation de 24 heures à 30-32°C, les colonies apparaissent rouges et entourées d'une bulle d'air provenant de la fermentation du lactose. Les colonies non associées aux bulles ne sont pas comptées en tant que coliformes, il s'agit d'autres entérobactéries.

• Expression des résultats :

Chaque essai est réalisé en triple, et le dénombrement est obtenu sur la moyenne des 3 comptages.

$$FMATou CT / g \text{ de produit} = \frac{n_1 + n_2 + n_3}{3 \times d} \quad (\text{Equ.8})$$

avec :

- n_1, n_2, n_3 : nombres de colonies respectives sur 3 pétrifilms ensemencés à partir d'une même dilution

- d : facteur de dilution décimale en 10⁻¹, 10⁻² ...

ANNEXE 5a

Microbiologie Procédé 0

Coliformes totaux

Jours	masse (g)	facteur de dilution	1/dilution	comptage	total	Racine total	UFC/g
J0	5,17	9,70	1	1	1	1	9,57
J1	4,99	10,02	1	0	0	0	0,00
J4	5,04	9,93	1	0	0	0	0,00
J5	5,18	9,69	1	2 2 1	5	2,24	30,30

Flore totale

Jours	masse (g)	facteur dilution	1/dilution	comptage	total	Racine total	UFC
J0	5,17	9,70	10	5 12 6	23	4,80	4,59E+02
J1	4,99	10,02	1000	4 5 9	18	4,24	4,19E+03
J4	5,04	9,93	100	3 11 9	23	4,80	4,70E+03
J5	5,18	9,69	1000	6 6 6	18	4,24	4,06E+04

ANNEXE 5b

Microbiologie Procédé 1
Coliformes totaux

Jours	masse (g)	facteur dilution	1/dilution	comptage	total	Racine total	UFC/g
J0	5,21	9,64	1	1	1	1,00	9,51
J1	5,2	9,65	1	1	1	1,00	9,53
J4	5,12	9,79	1	1	1	1,00	9,66
J5	5,12	9,79	1	2 1 0	3	1,73	20,87

Flore totale

Jours	masse (g)	facteur dilution	1/dilution	comptage	total	Racine total	UFC/g
J0	5,21	9,64	10	4 5 6	15	3,87	7,26E+02
J1	5,2	9,65	10	1 2 3	6	2,45	3,48E+02
J4	5,12	9,79	1000	12 4 9	25	5,00	1,14E+05
J5	5,12	9,79	10000	5 2 6	13	3,61	6,55E+05

ANNEXE 5c

Microbiologie Procédé 2

Coliformes totaux

Jours	masse (g)	facteur dilution	1/dilution	comptage	Racine total	UFC/g
J0	5,05	9,91	1	1	1,00	9,91
J1	5,32	9,46	1	0	0,00	0,00
J4	5,09	9,84	1	1	1,00	22,57
J5	5,01	9,98	10	1 3 4	1,73	396,50

Flore totale

Jours	masse (g)	facteur dilution	1/dilution	comptage	Racine total	UFC/g
J0	5,05	9,91	10	8 8 4	4,47	1,02E+03
J1	5,32	9,46	10	9 7 3	4,36	9,46E+02
J4	5,09	9,84	1000	12 17 14	6,56	1,48E+05
J5	5,01	9,98	10000	7 11 12	5,48	1,25E+06

ANNEXE 5d

Microbiologie Procédé 3
Coliformes totaux

Jours	masse (g)	facteur dilution	1/dilution	comptage	total	Racine total	UFC/g
J0	5,51	9,17	1	0	0	0,00	0,00
J1	5,28	9,52	1	0	0	0,00	0,00
J4	5,25	9,57	1	0	0	0,00	0,00
J5	5,11	9,81	10	0 2 1	3	1,73	20,90

Flore totale

Jours	masse (g)	facteur dilution	1/dilution	comptage	total	Racine total	UFC/g
J0	5,51	9,17	10	1 4 5	10	3,16	4,95E+02
J1	5,28	9,52	10	16 12 13	41	6,40	1,70E+03
J4	5,25	9,57	1000	7 11 8	26	5,10	1,15E+05
J5	5,11	9,81	10000	0 2 1	15 3 11	1,73	2,09E+05

ANNEXE 5e

Microbiologie Procédé 4

Coliformes totaux

Jours	masse(g)	facteur dilution	1/dilution	comptage	total	Racine total	UFC/g
J0	5,01	9,98	10	1	1	1,00	9,85
J1	5,49	9,20	1	0	0	0,00	0,00
J4	5,13	9,77	1	0	0	0,00	0,00
J5	5,04	9,93	1	0 1 1	2	1,41	15,79

Flore totale

Jours	masse (g)	facteur dilution	1/dilution	comptage	total	Racine total	UFC/g
J0	5,01	9,98	10	2 1 1	4	2,00	2,64E+02
J1	5,49	9,20	10	4 3 8	15	3,87	6,93E+02
J4	5,13	9,77	1000	5 6 6	17	4,12	8,17E+04
J5	5,04	9,93	10000	2 4 9	15	3,87	7,48E+05

ANNEXE 6

ABVT et TMA en mg /100g de produit des procédés de refroidissement

PROCEDE 0

Jours	M extraite (g)	Hcl (ml)	ABVT	Hcl (ml)	TMA	TMA/ABVT (%)
Jo	20,09	0,40	10,85	0,20	5,42	50,00
J1	20,10	0,40	10,85	0,00	0,00	0,00
J4	20,21	0,15	4,06	0,05	1,35	33,33
J5	20,24	0,20	5,40	0,05	1,35	25,00
J6	20,09	0,20	5,42	0,05	1,36	25,00

PROCEDE 1

Jours	M extraite (g)	Hcl (ml)	ABVT	Hcl (ml)	TMA	TMA/ABVT (%)
Jo	19,94	0,2	5,45	0,05	1,36	25,00
J1	20,58	0,2	5,36	0	0,00	0,00
J4	19,90	0,1	2,73	0,05	1,36	50,00
J5	19,94	0,15	4,08	0,05	1,36	33,33
J6	19,71	0,15	4,11	0,05	1,37	33,33

PROCEDE 2

Jours	M extraite (g)	Hcl (ml)	ABVT	Hcl (ml)	TMA	TMA/ABVT (%)
Jo	20,21	0,2	5,41	0,15	4,06	75,00
J1	19,84	0,25	6,82	0	0,00	0,00
J4	20,10	0,15	4,07	0,05	1,36	33,33
J5	19,26	0,15	4,16	0,05	1,39	33,33
J6	19,61	0,15	4,12	0,05	1,37	33,33

PROCEDE 3

Jours	M extraite (g)	Hcl (ml)	ABVT	Hcl (ml)	TMA	TMA/ABVT (%)
Jo	19,93	0,2	5,45	0,1	2,72	50,00
J1	21,43	0,25	6,57	0	0,00	0,00
J4	20,06	0,15	4,07	0,05	1,36	33,33
J5	19,90	0,15	4,09	0,05	1,36	33,33
J6	19,97	0,15	4,08	0,05	1,36	33,33

PROCEDE 4

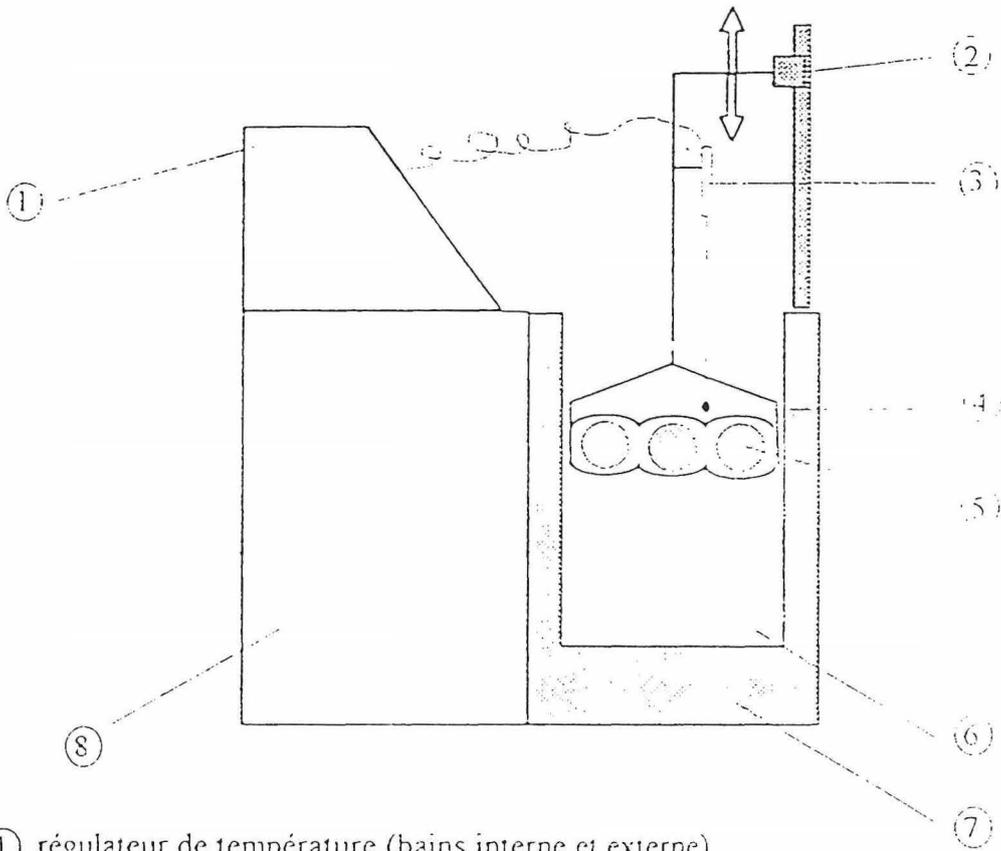
Jours	M extraite (g)	Hcl (ml)	ABVT	Hcl (ml)	TMA	TMA/ABVT (%)
Jo	19,95	0,2	5,44	0,1	2,72	50,00
J1	20,33	0,4	10,79	0	0,00	0,00
J4	20,23	0,15	4,05	0,05	1,35	33,33
J5	19,08	0,15	4,18	0,05	1,39	33,33
J6	20,25	0,15	4,05	0,05	1,35	33,33

Jours	PROCEDE 0		PROCEDE 1		PROCEDE 2		PROCEDE 3		PROCEDE 4	
	valeurs	écartype								
J0	0,79	0,004	0,92	0,004	0,79	0,004	0,79	0,004	0,79	0,004
J1	0,79	0,004	0,88	0	0,79	0,004	0,79	0,004	0,79	0,004
J4	0,9	0,002	0,76	0	0,9	0,002	0,9	0,002	0,9	0,002
J5	0,75	0	1,48	0,007	0,75	0	0,75	0	0,75	0
J6	0,99	0,002	1,12	0,001	0,99	0,002	0,99	0,002	0,99	0,002
J7	0,48	0,009	0,76	0,007	0,69	0,004	0,72	0,004	0,65	0,002

Tableau 9: Teneurs en eau de sardines pendant le stockage à 4°C après refroidissement par différents procédés

Jours	PROCEDE 0		PROCEDE 1		PROCEDE 2		PROCEDE 3		PROCEDE 4	
	valeurs	écartype								
J0	65,95	0,29	69,8	0,038	65,31	0,89	66,58	1,15	67,35	1,13
J1	68,22	0,95	68,25	0,31	68,84	1,23	66,91	0,35	67,27	0,49
J4	67,69	0,17	66,08	0,37	65,56	0,06	66,39	1,6	67,91	0,19
J6	70,64	1,31	71,21	1,25	70,97	2,42	68,94	0,69	67,86	0,73
J7	70,85	0,09	70,15	0,38	67,64	0,97	70,7	4,51	70,15	0,38

ANNEXE 8



- ① régulateur de température (bains interne et externe)
- ② vérin pneumatique
- ③ sonde Pt100 solidarisé avec le panier d'immersion
- ④ panier d'immersion en inox, avec renforcements et couvercle
- ⑤ gels à traiter
- ⑥ cuve intérieure, remplie de saumure
- ⑦ cuve extérieure, remplie du fluide cryoporteur
- ⑧ cryostat

1. Schéma du dispositif expérimental

ANNEXE 9

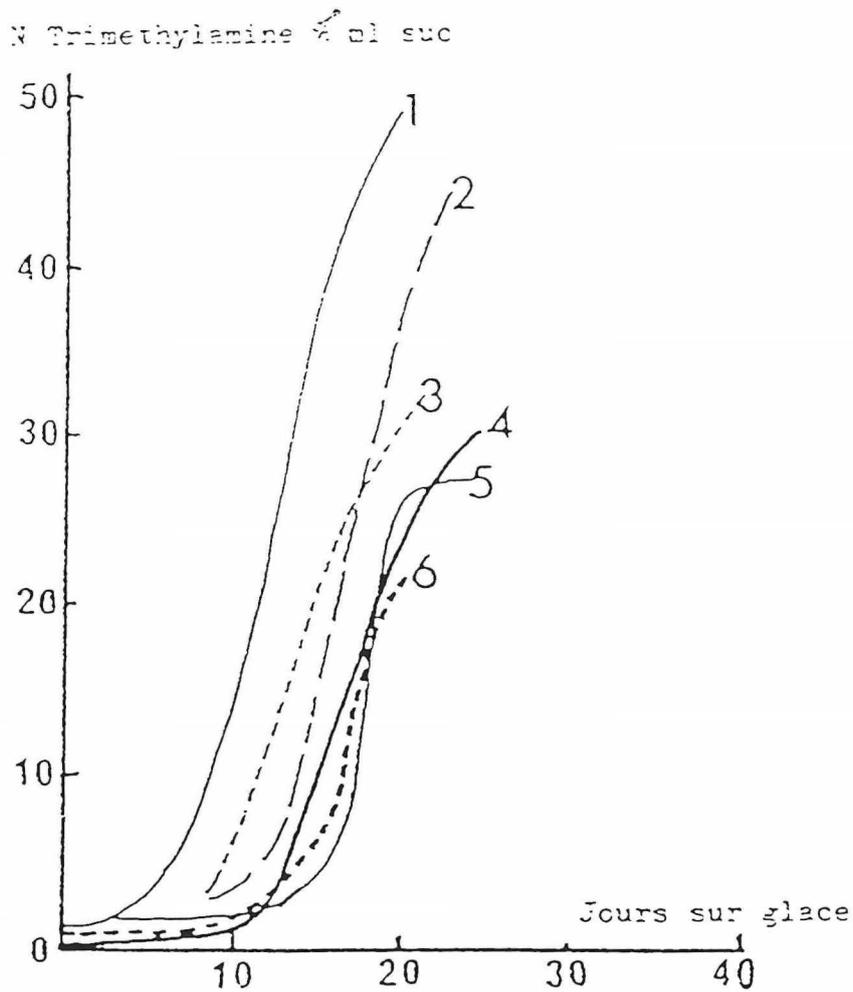


Fig. 115 - Quantité de TMA produite dans les poissons d'origine différente.

- 1 - Merlan - 2 - Morue (Ile aux Curs)
 3 - Morue (Mer du Nord) - 4 - Chien de mer - 5 - Limande sole - 6 - Eglefin

ANNEXE 10

Pertes en eau gains en sel Procédé 0

Jours	PE (%)	écartype	GS(%)	écartype
J0	2,27	0,36	-0,56	0,36
J1	1,74	0,06	-0,36	0,06
J4	1,80	0,01	-0,36	0,01
J5	4,69	0,34	-0,39	0,34
J6	4,9	0,09	-0,53	0

Pertes en eau gains en sel Procédé 1

Jours	PE (%)	écartype	GS(%)	écartype
J0	-1,55	0,38	0,15	0,28
J1	-3,72	0,31	0,14	0,03
J4	-4,32	0,37	0,14	0,04
J5	1,41	4,35	0,06	0,07
J6	0,35	1,25	-0,34	0,05

Pertes en eau gains en sel Procédé 2

Jours	PE (%)	écartype	GS(%)	écartype
J0	3,53	0,89	-0,07	0,04
J1	0,24	1,23	0,03	0,07
J4	2,78	0,06	-0,52	0,09
J5	5,66	0,52	-0,80	0,11
J6	2,32	2,42	-0,8	0,05

Pertes en eau gains en sel Procédé 3

Jours	PE (%)	écartype	GS(%)	écartype
J0	0,33	1,15	0,25	0,06
J1	-0,19	0,35	0,26	0,02
J4	0,17	1,6	0,26	0,03
J5	2,36	0,02	-0,13	0,05
J6	4,32	0,69	-0,52	0,29

Pertes en eau gains en sel Procédé 4

Jours	PE (%)	écartype	GS(%)	écartype
J0	-0,08	0,49	1,88	0,01
J1	0,56	0,19	2,10	0,14
J4	0,89	0,31	2,10	0,18
J5	0,51	0,73	1,42	0,02
J6	2,8	0,38	1,78	0,28

RESUME ET MOTS CLES

Résumé:

La connaissance de l'efficacité de refroidissement, des phénomènes d'échanges thermiques et de matière dans ces dispositifs de refroidissement est capitale pour une amélioration de la qualité hygiénique et commerciale des poissons au port de Sète, près de Montpellier. L'étude effectuée aussi bien à bord qu'au laboratoire, compare différents procédés.

Pendant une semaine, les pertes en eau (PE) et le gain en sel (GS) mais aussi l'acide basique total (ABVT) et la teneur en triméthylamine (TMA), l'évolution de la rancidité par l'indice des composés solubles dans l'acide acétique (AASC) et la qualité microbiologique par le dénombrement, des Coliformes fécaux et de la Flore aérobie totale ont été évalués.

Il n'y aurait pas de différence significative, sur le plan de la pratique de la réfrigération, entre l'utilisation de ratios glace/poisson 1/4 et 1/1 au cours du glaçage. Les pertes en eau au cours du glaçage sont faibles de l'ordre de 0,879%

Les échanges thermiques se feraient de manière optimale dans le dispositif EMR à 0°C avec une réduction de la température initiale de 80% en 15 minutes avec une efficacité de refroidissement supérieure à celle du glaçage. Les PE de 4,53% et les GS de 0,34% au cours du refroidissement par EMR confirment les travaux de LAWSON(1976). Les transferts de matière étant insignifiants au cours du stockage et se limitant à la phase de refroidissement.

L'eau de mer glacée avec un ratio sardine / glace/eau de mer exigerait un équipement à isolation du dispositif plus élaboré qu'une glacière.

L'immersion dans une solution de NaCl à 23% à -14°C permet une atteinte des plages 5°C - 0°C en 5 minutes. Dans du NaCl à 23% portée à -20°C pendant 10 minutes, le rôle de barrière attribué à la couche adipeuse sous-cutanée à la pénétration du sel de la sardine grasse est limité car un gain en sel de 5,31% a été obtenu pendant le baillage.

Les cinq procédés testés en mer et au laboratoire offrent des qualités microbiologiques acceptables jusqu'à au moins 5 jours après la capture, au delà les produits sont hors norme.

L'ABVT et la TMA apparaissent comme des critères peu utiles chez la sardine, jusqu'au moins une semaine de stockage confirmant les observations de HUSS (1988) et de SAINCLIVIER (1983). Leur signification serait importante seulement juste avant le seuil de rejet.

Le choix d'un procédé devra être déterminé sur la base des critères de fiabilité technologique et de gain en heures de travail (à la faveur de l'eau de mer réfrigéré), mais aussi de coûts énergétiques et de faisabilité, (à la faveur du glaçage et procédé 0 proches) ainsi que de destination ultérieure de la sardine (immersion pour sardine à saler).

Mots clés: sardine- -refroidissement-eau de mer-glaçage-stockage-sel-qualité.