

Action du froid sur la composition du poisson

4.1: Action du froid positif sur la composition du poisson

Pendant la conservation du poisson au froid positif, la protéolyse et peu important s'il n'y a pas de contamination, la solubilité des protéines diminue progressivement en même temps que les activités ATPasiques.

Parmi les constituants NPN les teneurs en ATP et IMP diminuent, celle en inosine et hypoxanthine augmentent; parmi les amines volatiles, la teneur en DMA et surtout celle en ATP augmentent, tandis que TMAO diminue. La teneur en azote basique volatile (ABVT) souvent utilisée pour mesurer la qualité augmente (voir tableau IX). Parmi les amines non volatiles, l'histamine augmente de manière importante que la Cadavérine (voir tableau VII et VIII).

Quant aux acides aminés libres leur teneur augmente par la protéolyse mais diminue du fait de la lixiviation et varie selon la nature des muscles (à chair blanche ou sombre); les acides aminés soufrés donnent naissance à des sulfures volatils responsables des mauvaises odeurs. L'altération des lipides se manifeste par une augmentation de la teneur en acides gras libres: les huiles de poissons les plus insaturées rancissent le plus vite. La diminution rapide de la glycogénolyse est due à une destruction progressive des cofacteurs essentiels de l'activité enzymatique.

L'importance de l'évolution de tous ces constituants varie avec les espèces, leur contamination initiale, leur état physiologique (et donc la saison de pêche).

Tableau VII: Teneurs en amines non volatiles du maquereau conservé à +1°C (en mg %g)

	Jours								
	0	3	7	10	14	17	21	24	28
Putrescine	0.05	0.8	0.26	0.43	1.13	2.20	2.91	7.06	8.92
Histamine	0.01	0.41	2.16	2.37	5.25	12.04	32.44	52.14	57.94
Cadavérine	0.01	0.31	1.22	2.06	4.73	10.29	15.79	35.50	43.08
Spermidine	0.30	0.07	0.08	0.39	0.47	0.35	0.31	0.47	0.31
Spermine	0.37	0.12	0.09	0.56	0.57	0.43	0.41	0.40	0.55

RITCHIE A.H et al

Tableau VIII: Teneurs en amines non volatiles du hareng conservé à + 1°C (en mg %g)

Jours	0	3	7	10	14	17
Acides aminés						
Putrescine	0.32	1.09	0.98	1.94	3.02	5.88
Histamine	0.08	0.12	5.82	11.37	14.78	34.78
Cadavérine	0.53	2.32	5.81	11.57	14.78	34.78
Spermidine	0.49	0.46	0.24	0.46	0.16	2.48
Spermine	1.18	1.26	..	..	0.57	1.47

RITCHIE A.H et al

Tableau IX: Evolution des teneurs en amines volatiles du poisson au froid positif.

Espèces	Température (en °C)	Durée d'entreposage (en jours)	Teneurs en amines volatiles en mgN/100g)			Références
			TMAO	TMA	DMA	
hareng (<i>Clupea harengus</i>) 1	glace à 0°C EMR à 0 °C	0 6 ou 7 12 ou 13 0 6 ou 12 12 ou 13	55 ; 78 ; 37 35 ; 59 ; 27 3,5 ; 44 ; - 55 ; 78 ; 37 30 ; 24 ; 25 15 ; 9 ; -	0,3 ; 0,4 ; 0 5 0,6 ; 1,6 ; 1,7 29 ; 13,4 ; - 0,3 ; 0,4 ; 0,9 6 ; 11 ; 1,4 6 ; 11 ; 1,4		SMITH J.G.M Et al. (1980)
merlan bleu (<i>Micomesisti us poutassou</i>) 2	glace à 0°C poisson entier	0 7 11		0,2 ; 0,1 0,8 ; 1,2 5 ; 12,5		SMITH J.G..M.et al. (1980)
	poisson éviscéré	0 7 11		0,2 ; 0,1 0,2 ; 3 2,5 ; 15,2		
	EMR à + 1°C poisson entier	0 7 11		0,2 ; 0,1 2 ; 3,8 12 ; 23,5		
	Poisson éviscéré	0 7 11		0,2 ; 0,1 4 ; 1 18 ; 18		
Chinchard (<i>Trachurus trachurus</i>)	Glace à 0°C ou EMR renouvelée	0 7 12		1,4 2,1 3,4	1,1 - 2	SMITH J.G..M. et al. (1980)
Lieud'alaska (<i>Theragra chalcigrama</i>)	Glace EMR	0 4 6 0 4 6	61,12 61,4 59, 61,2 60,7 55,1	0,20 0,27 0,70 0,20 1,24 4,28	0,8 0,91 1,48 0,83 1,09 2,20	
crevettes	glace à 0°C	0 15		0,1 2,9		BHOME A.M. et al (1986)
Queues de crevettes	Glace à 0°C	0 8 10 13		1,3 2,6 3 3		CHANG O. et al (1983)

- 1) Le 1^{er} chiffre en novembre, le 2^{ème} chiffre en février, le 3^{ème} chiffre en juillet.
- 2) Le 1^{er} chiffre en février et la 2^{ème} en avril.

4.2: Action du froid négatif sur la composition du poisson

L'abaissement de la température de conservation au dessous de 0°C favorable au maintien de la qualité a pourtant quelque désavantage. Le changement de l'eau en glace modifie l'équilibre physicochimique des constituants et par là, déshydrate les tissus.

La déshydratation augmente la concentration en solutés de la phase liquide, change son pH, et abaisse son activité de l'eau (A_w) comme suit :

t°	-5	-10	-15	-18	-20	-25	-30	-40	-50
A_w	0.95	0.90	0.86	0.84	0.82	0.78	0.75	0.68	0.62

Les effets du froid négatif se manifestent physiquement par des altérations mécaniques : rupture de membranes cellulaires, cisaillements, perforations provoquant la libération de constituants, d'enzymes responsables eux même d'altérations chimique et biochimique.

La déshydratation modifie le potentiel redox et entraîne la précipitation de certains électrolytes d'où rupture de l'effet tampon avec risque de déstabilisations de l'état colloïdal, coagulation, précipitation, dénaturation des protéines - protéine ou protéine – lipide, oxydation et lipolyse des lipides. Ces réactions, le plus souvent irréversibles, se manifestent pendant toute la durée de séjour au froid négatif. Elles se traduisent à la consommation par une modification de la texture, de l'aspect, de la flaveur qui aboutit à une diminution de la succulence.

4.2.1 : La dénaturation des protéines

La solubilité en solution saline est l'une des méthodes d'estimation de la dénaturation des protéines myofibrillaires. Leur solubilité diminue en fonction de la durée de l'entreposage à l'état congelé.

Les protéines sarcoplasmiques hydrosolubles sont moins facilement dénaturées par le froid négatif ; leur activité enzymatique diminue. La myoglobine des muscles rouges s'oxyde en metmyoglobine (brunissement du muscle).

Les protéines extracellulaires (tissu conjonctif) dénaturées provoquent le clivage des myotomes des muscles, défaut d'autant plus que le séjour sur glace a été plus long avant congélation.

Les sels minéraux, par leur concentration accrue dans la phase liquide résiduelle des muscles congelés (donc à force ionique élevée) et par leur nature (diversifiant les point d'eutexie de cette même phase) participant à la dénaturation des protéines et à la variabilité de son importance.

4.2.2 : Évolution des matières azotées non protéiques

Pendant l'entreposage du poisson à l'état congelé:

- Les teneurs en diméthylamine (DMA) (provenant de réduction, déméthylation de TMAO) et de formaldéhyde (HCHO) augmentent surtout chez les Gadidae et les Elasmobranches, peu chez d'autre espèces. L'augmentation est plus faible aux températures les plus basses. la formation enzymatique de HCHO encore mal élucidée, est sous la dépendance de deux co-facteurs (Flavine-NADH et F^{+2} ou F^{+3} avec agent réducteur); eux mêmes inhibés ou indifférent à la présence d'oxygène.
- le formaldéhyde accélère la dénaturation des protéines en réagissant avec plusieurs groupes latéraux de leurs molécules. Il provoque une polymérisation et la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons intermoléculaires. Ces réactions dépendent de la force ionique de la phase liquide: une force élevée tend à dissocier ces liaisons. La production de HCHO est accélérée et plus élevée dans la préparation de chair hanchée.
- Les aminoacides libres (AAL) chargés positivement (histidine, lysine), par rapport aux molécules des protéines myofibrillaires, favorisent leur agrégation. Les AAL à charge électrostatique nulle (proline, alanine) ont peu d'effet, ceux chargés négativement (acide glutamique, glycine) empêchent la dénaturation.
- La dégradation des nucléotides suit des processus ATP... ADP ... IMP.... Inosine(HxR)... Hypoxanthina (Hx). À -10°C, Les désaminases sont actives, à -30°C, il y a encore une activité de déphosphorilation. L'augmentation des teneurs en HxR et Hx sont en concordance avec la dénaturation des protéines. l'augmentation de la valeur K (indice de fraîcheur) est une bonne indication de la dégradation de nucléotides.

Les matières azotées non protéiques (NPN) évoluent déjà à l'état frais et pendant l'entreposage au froid positif préalable à la congélation. On estime que la teneur en azote aminé peut atteindre 5 fois la teneur initiale après 4 mois d'entreposage à l'état congelé. Cette augmentation est due à la protéolyse enzymatique qui se poursuit au ralenti mais aussi à d'autres transformations. La teneur en NH_3 d'abord multipliée par 2 ou 3, diminue au delà de 4 mois à l'état congelé.

L'oxydation de triméthylamin 'TMA), aux températures voisines de 0°C, est réduite par une TMAO réductase en triméthylamine (TMA).

4.2.3 : Action sur les lipides

Pendant l'entreposage du poisson à l'état congelé:

- L'hydrolyse des lipides concerne les phospholipides (PL) plus que les lipides neutres (LN). Les acides gras libres (AGL) résultants proviennent en grande partie des glycérophosphates (Céphaline, Lécithine....) en passant par des produits intermédiaires : les lyso-formes (Lyso-phosphatidyle-choline, Lyso-phosphatidyle-éthanol-amine). La lipolyse est moins active aux températures les plus basses et progresse à des vitesses variables en fonction de la durée d'entreposage; elle est moins importante dans les poissons gras.
- L'oxydation des lipides est d'autant plus rapide que leur teneur en acide gras insaturé est élevé. Les graisses de la peau et sous cutanées (facilement accessible à l'O₂ de l'air) sur les plus exposées. L'oxydation des muscles rouges est plus rapide que celle des muscles blancs; les poissons gras y sont plus sensibles que les maigres. La déshydratation concomitante à la congélation, les températures négatives élevées de l'entreposage et une longue durée de conservation sont des facteurs d'augmentation du taux d'oxydation.
- Le rancissement résulte de ces processus ; il se manifeste par des mauvaises odeurs et saveurs. Le phénomène dépend des mêmes facteurs que l'oxydation des lipides.
- La corrélation entre la formation des AGL et la dénaturation des protéines est une relation complexe suggérant plusieurs hypothèses. A l'inverse des AGL, les LN (triglycérides) protégeraient de la dénaturation des protéines.

En conclusion, plus la durée d'entreposage est longue, plus la température doit être basse; - 20°C pour les poissons maigres, -30 °C pour les poissons gras.

4.2.4 : Action du froid négatif sur les glucides

La vitesse de la glycolyse augmente pendant la congélation puis elle diminue progressivement pendant l'entreposage aux températures négatives (surtout aux plus basses).

La glycolyse, active dès la capture du poisson se poursuit aux températures inférieures à 0°C. L'activité globale des enzymes impliquées est forte pendant la congélation elle-même, puis elle diminue graduellement au cours de l'entreposage à l'état congelé. Ainsi dans les muscles

d'Agalléfn la décomposition du glycogène et l'assimilation de l'acide lactique, maximale entre -3.2 et -3.5 °C est encore significative à -10 °C. Dans les muscles de Morue et de Lingue conservés à -14°C, à -20°C ou à -30°C. On note une augmentation de la teneur en adénosine - 5-triphosphate au début de l'entreposage. L'évolution des teneurs en hexose -phosphates immédiatement après la capture et lors de la congélation influe sur les teneurs dans le produit congelé. Lors d'une congélation de morue pré-rigor, la teneur en G 1-P (glucose 1-phosphate) a diminué après deux semaines à -29°C. La glycolyse se poursuit de plus en plus lentement selon que la température s'abaisse de -14°C à -29°C. La teneur G 6P suit la même évolution mais avec plus d'ampleur. Le fructose monophosphate a disparu après deux semaine (à -14°C et à -29°C). La teneur en F -1-6-P n'est que peu ou pas modifiée au cours de l'entreposage parce que la diminution a lieu avant congélation ou au tout début du séjour au froid négatif. Par phospholyse, l'inosine se décompose en hypoxanthine et en ribose -1-phosphate ; la vitesse de réaction est trois fois moindre à -20°C qu'à -14°C. Les teneurs en lactate augmentent nettement à -29 °C pendant 4 à 16 semaines, puis très lentement. La décongélation provoque une glycolyse rapide (Marcel SAINCLIVIER). .

5 : Altération des poissons conservés

Le poisson frais est un aliment très périssable. Sa détérioration progresse rapidement après sa capture. Sous les températures ambiantes, le poisson s'altère en moins de 12 heures. Cependant, de bonnes techniques de pêche (qui abîment très peu le poisson) et la réfrigération, permettent de prolonger la durée de conservation du poisson frais.

5.1: Facteurs d'altération du poisson

Les principaux facteurs qui influencent le taux d'altération du poisson sont:

5.1.1: La température

Il est bien connu que les températures élevées accélèrent la dégradation du poisson qui est au contraire ralentie à basse température. En conséquence, si le poisson frais est conservé à faible température, la déperdition de qualité est lente. Plus vite on atteint une basse température lors de la réfrigération du poisson, plus on inhibe efficacement le phénomène d'altération. En règle générale, la vitesse à laquelle un poisson se dégrade quand il est conservé sous glace (0 °C) est utilisée comme base de comparaison pour déterminer la durée de conservation à différentes températures de stockage. Le rapport entre la durée de conservation du poisson à 0 °C et à une température t °C est appelé taux relatif d'altération à la température t °C; il est défini comme suit:

Taux relatif d'altération à la température t °C est égal à

$$\text{Durée de la conservation à } 0 \text{ °C} / \text{Durée de la conservation à } t \text{ °C}$$

5.1.2: Les dommages physiques

Du fait de sa finesse, la chair du poisson s'abîme facilement; de ce fait, toute meurtrissure ou manipulation brutale favorise la contamination bactérienne et la production d'enzymes, ce qui accélère le taux d'altération. En outre, si l'on ne manipule pas le poisson avec soin, on risque de crever les intestins et d'en répandre le contenu dans la chair du poisson (Michael Shawyer et Avilio F. Medina Pizzali).

5.1.3: Les facteurs intrinsèques

Les facteurs intrinsèques ayant une incidence sur le taux d'altération du poisson réfrigéré font l'objet du Tableau suivant :

Tableau X: Facteurs intrinsèques ayant une incidence sur le taux d'altération du poisson réfrigéré

Facteurs intrinsèques	Taux relatif d'altération du poisson conservé dans la glace	
	Taux faible	Taux rapide
Forme	Poisson plat	Poisson entier
Taille	Gros poisson	Petit poisson
Teneur en matières grasses	Espèce maigre	Poisson gras
Caractéristiques de la peau	Peau épaisse	Peau fine

Source: FAO, 1995 a.L

5.2: Les phases d'altération

Le tableau XI : montre Les quatre phases de l'altération du poisson

Phase I (Altérations autolytiques principalement dues à l'action enzymatique)	Juste après sa capture, le poisson est très frais et a un goût fin, doux et évocateur des algues. La détérioration est minime et se limite à une faible perte de goût et de l'odeur caractéristique. Chez certaines espèces tropicales, cette période peut durer 1 à 2 jours ou plus.
Phase II (Altérations autolytiques principalement dues à l'action enzymatique)	Le poisson perd nettement son odeur et son goût naturel. La chair est neutre et ne sent pas mauvais, la texture reste agréable
Phase III (Altérations bactériologiques principalement causées par les bactéries)	Le poisson commence à montrer des signes d'altération. Il a une odeur complètement anormale qui va du rance au pourri. La texture s'est beaucoup détériorée, et la chair est devenue molle et aqueuse, ou au contraire dure et sèche.
Phase IV (Altérations bactériologiques principalement causées par les bactéries)	Le poisson est avarié, putride et impropre à la consommation.

Source: FAO, 1995a.

5.3: Les signes d'altération

L'altération des poissons leur donne un mauvais goût et une odeur désagréable (d'acide, de pourri, de moisi, etc.) et transmet des germes pathogènes.

Les caractéristiques du poisson avarié par rapport au poisson frais sont les suivantes :

- Une odeur forte
- Des branchies rouge foncé et visqueuses, au lieu de branchies rouge vif
- Une chair molle avec traces de sang de couleur brune, au lieu de chair ferme avec sang rouge
- Des pupilles rouges laiteuses, au lieu de pupilles claires (Brigitte Maas-Can Berkel).

5.4: Changement post mortem dans le poisson

Changements sensoriels

Les changements sensoriels sont ceux perçus par les sens, c'est-à-dire: apparence, odeur, texture et goût.

Altérations autolytiques

Autolyse signifie "autodigestion". Il a été établi, depuis de nombreuses années, qu'il existe au moins deux types d'altération du poisson : bactérienne et enzymatique. Uchyama et Ehira (1974) ont montré que dans le cabillaud et l'albacore, les changements enzymatiques affectant la fraîcheur du poisson précédaient les changements de qualité microbiologique et étaient sans rapport avec ceux-ci. Dans certaines espèces (encornets, harengs), les altérations enzymatiques précèdent et par conséquent dominent la détérioration du poisson réfrigéré. Chez d'autres espèces, l'autolyse contribue, à des degrés différents, à l'altération de la qualité et s'ajoute au processus de dégradation microbienne.

Changements bactériologiques

Les micro-organismes se trouvent sur toute la surface externe (peau et branchies) et dans les intestins des poissons vivants et fraîchement pêchés. Le nombre varie énormément allant de 10^2 à 10^7 UFC (unités formant colonies)/cm² de surface de peau (Liston, 1980) et de 10^3 à 10^9 UFC/g de branchies ou d'intestins (Shewan, 1962).

Ces bactéries sont capables de transformer des substances chimiques naturelles du poisson à des autres produits rendant le poisson impropre à la consommation par des fortes odeurs qui indiquent l'altération du poisson voir tableau XII.

TableauXII : Substrat et composés responsables d'odeurs et goûts désagréables produits par les bactéries pendant l'altération du poisson.

Substrat	Composés produits par action bactérienne
OTMA	TMA
Cystéine	H ₂ S
Méthionine	CH ₃ SH, (CH ₃) ₂ S
Carbohydrates et lactate	acétate, CO ₂ , H ₂ O
Inosine, IMP	hypoxanthine
Amino-acides (glycine, sérine, leucine)	esters, cétones, aldehydes
Amino-acides, urée	NH ₃

Oxydation et hydrolyse des lipides

Les deux réactions distinctes impliquant les lipides du poisson et d'intérêt pour l'altération de sa qualité sont l'oxydation et l'hydrolyse.

Il en résulte la production d'une série de substances dont certaines ont une odeur et un goût désagréables. Certaines peuvent également modifier la texture par des liaisons covalentes avec les protéines des muscles du poisson.

Les poissons gras sont évidemment très sensibles à la dégradation des lipides, ce qui peut créer de sérieux problèmes de qualité, même à des températures de conservation inférieures à 0°C.