

Contrôle non destructif de la qualité des produits de la mer.

Pierre LOONIS, Stéphane SOCHACKI

Laboratoire d'Informatique et d'Imagerie Industrielle
Université de la Rochelle
Avenue Marillac 17042 La Rochelle
pierre.loonis@univ-lr.fr

Résumé – Cette étude concerne l'élaboration d'une mesure objective, issue d'un analyseur de composés volatils, adaptée à la reconnaissance de la qualité des produits de la mer. L'utilisation de cette instrumentation en environnement industriel nécessite la définition d'un protocole expérimental particulier. Deux super-classes ont été définies, qui représentent les disparités biologiques et les caractéristiques biochimiques des différentes espèces. L'étude sur des données réelles montre l'évolution de la dégradation comme une trajectoire dans l'espace des paramètres, qui peut être discrétisée, selon les catégories subjectives actuellement en vigueur. Enfin, la reconnaissance de la fraîcheur sur une espèce, avec des données inter-portuaires, pose à la filière pêche de réelles questions sur les méthodes de production.

Abstract – The aim of this work is to define objective criteria, using an electronic nose, dealing with the freshness recognition of sea products. The use of such a kind of device in an industrial environment needs a specific experimental method. Two super classes have been identified, which partitioned two bio-chemical phenomena of various species. Using real world data, the evolution of freshness categories can be seen as trajectories in the parameters space. Finally, the recognition of a single specie, through three different harbours, asks the fishermen and fishmongers questions about production methods.

1 Introduction

Le poisson est un produit fragile dont la dégradation, très rapide, dépend de nombreux facteurs, même s'il est communément admis que sa qualité est donnée, dès sa prise, par le Producteur lui-même. Selon le type de la capture, de la préparation à bord, ... la qualité du poisson débarqué ainsi que la rapidité de son vieillissement seront totalement différentes.

Aussi la normalisation de l'évaluation de la Fraîcheur est elle en cours de définition, tant au niveau national qu'europpéen. En effet, les récentes études [1] montrent que si l'**évaluation sensorielle**, effectuée par un spécialiste expérimenté mais subjective, est la méthode la plus importante à ce jour pour l'évaluation de la fraîcheur, il est nécessaire de développer l'utilisation de **méthodes instrumentales** pour rendre plus objectives les analyses de la qualité. De nombreux travaux en laboratoire ont mis en évidence des corrélations fortes entre la durée de la prise et certaines mesures physiques (composés biochimiques, mesures mécaniques, mesures de couleur, ...) sur des prélèvements de chair. Cependant aucun travail, à notre connaissance, n'a été effectué *in situ*, c'est à dire au sein même d'une criée, sans contact avec le produit.

La première interface dans la chaîne des produits de la mer est l'interface Producteur-Mareyeur. C'est à ce niveau que, selon la qualité initiale, les produits ont une valeur qui ne cessera d'augmenter jusqu'à l'achat par le consommateur. La fraîcheur d'un lot est le seul critère qui détermine sa mise à prix, lors de la vente à la criée. Cette mesure de la qualité est actuellement fixée par un expert humain après une analyse essentiellement visuelle, d'où une forte subjectivité, à l'encontre des aspects normatifs souhaités.

Le travail présenté dans cet article concerne le suivi du vieillissement de bacs de poissons par une méthode de contrôle non destructif, en environnement industriel, à l'aide d'un analyseur de composés volatils. Après avoir précisé les résultats obtenus en laboratoire, nous présentons alors notre protocole expérimental et les traitements des signaux réels. Nous mettons ensuite en avant la difficulté de l'élaboration d'une cotation objective fondée sur la cotation subjective en vigueur dans les trois ports de pêche de la région Poitou-Charentes (FRANCE) : La Côtinière, La Rochelle, Royan.

2 L'analyse de la fraîcheur

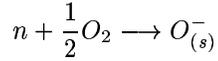
L'évaluation objective peut être effectuée à l'aide de différents types de mesures physiques (Indicateurs temps - température (TTI), Mécanique, Micro structure, Propriétés électriques, Mesures de la couleur). Ce à quoi il faut rajouter les analyses biochimiques par spectroscopie de masse et analyseurs de composés volatils.

La plupart de ces mesures ne conviennent pas à une approche industrielle demandée par la filière. Ainsi les texturomètres sont trop sensibles aux conditions d'acquisition; les analyses micro-structurelles nécessitent des appareils trop coûteux et trop complexes ou peu adaptables en environnement difficile. De plus les mesures instrumentales doivent étre validées par les professionnels afin de correspondre à l'échelle de Qualité en cours. Enfin, pour des raisons sanitaires, il est préférable que les capteurs ne soient pas mis en contact avec le produit.

Or les récents progrès technologiques dans le domaine des multi-capteurs de gaz pour détecter les composés vola-

tils ont accrus la pertinence de ces nez électroniques, pour l'analyse non destructive.

Le principe général d'un analyseur de composés volatils est d'interagir par oxydo-réduction avec les composés volatils en suspension dans l'air, donnant ainsi une réponse différente selon les types de composés et leur concentration, par la variation de la résistance des capteurs.



Les capteurs utilisés dans ce travail sont de type oxyde métallique (Metal Oxyde Sensors, MOS) d'une sensibilité dans le ppm; en raison de leur relative faible sélectivité, seule l'utilisation d'une batterie de capteurs permet une sélectivité spécifique à différents composés volatils.

Les applications, essentiellement dans l'industrie agro-alimentaire, ont débuté avec les travaux de Gardner *et al.* pour la bière ou le café [2] et se diversifient de plus en plus (fruits, aliments pour chats ou l'analyse de la qualité de l'eau). Dans le cadre de l'analyse de la Fraîcheur des poissons, les espèces étudiées sont variées et correspondent à des enjeux commerciaux : l'églefin, le merlan, la morue, le saumon de l'atlantique, le thon et la crevette ...

L'odeur subjective du poisson durant le stockage peut être classée en odeurs apparentées à celles du poisson frais ou ayant subi une altération microbienne, une oxydation, ou encore à des odeurs dérivées de l'environnement.

La perte de Fraîcheur, donc de qualité, concerne le vieillissement des chairs. Au cours de cette phase de dégradation, les modifications de la structure interne du poisson dégagent divers composants dont la concentration évolue au fil du temps. Ces constituants ont été analysés et leur évolution temporelle (sur une vingtaine de jours) a été mesurée [7]. Ces résultats sont obtenus par des protocoles expérimentaux en laboratoire exclusivement, sur de prélèvements de 6 à 50 grammes; la qualité est ainsi perçue par les capteurs observants les amines (oxyde de triméthylamine ou amines volatils, les amoniaques et tout nitrogène volatil, les alcools (éthanol), ... [3, 10]. Les données résultantes sont alors traitées soit par des approches statistiques classiques (AFD pour [5, 6]), soit par des approches liées à l'apprentissage de réseaux de neurones [9]. L'intérêt de ces deux techniques est de mêler les connaissances de l'expert qualitatif aux mesures numériques effectuées. Les résultats de la classification sur des filets de merlan [9], pour des morceaux de saumon [4], de thon [6] ou de crevette [5] ont permis de distinguer trois classes sensorielles : bon, acceptable et non acceptable.

Ces travaux permettent donc de prévoir quel type de capteurs réagissent mais les conditions de mesures de notre application *in situ* (bac de 50kg, poissons en vrac, sous glace et film plastique, en environnement pollué, sous une hygrométrie de l'ordre de 100%) sont totalement différentes.

3 Protocole et traitements

Cette étude a été menée à l'aide d'un appareil de la société Alpha Mos (Toulouse, France), le FOX 4000, constitué de 3 chambres de 6 capteurs.

Une acquisition dure 120s. Un cône intégrateur en PVC est placé dans le bac à analyser et permet une acquisition d'un volume d'air représentatif. Cet air est ensuite aspiré à l'intérieur des chambres contenant les capteurs. Les capteurs, après l'acquisition, soumis à un air extérieur chargé en composés volatils relativement proches de ceux analysés rejoignent très rapidement leur état initial, tout en gardant une réactivité suffisante lors de l'acquisition suivante.

La variation de résistance des capteurs induit une variation de potentiel qui est numérisée en 8 bits par une carte d'acquisition. Le signal est alors normalisé par une méthode de compensation [8] :

$$\frac{\frac{\Delta R}{R_0}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)^2}}$$

où R_0 est la résistance des capteurs avant l'injection des composés volatils à analyser.

Parce qu'elle permet de prendre en compte les n échantillons issus de la discrétisation d'une acquisition, nous avons vérifié que cette compensation est mieux à même de compenser un bruit gaussien (dispersion des mesures) ou une translation du signal (dérive des capteurs, variation de température), donc donne de meilleurs résultats de classification que la normalisation classique $\frac{\Delta R}{R_0}$.

4 Suivi de la dégradation par le vieillissement

Depuis le printemps 2000, des campagnes d'acquisition ont permis de dégager des tendances quant aux évolutions des observations apportées par les capteurs olfactifs. En effet, réunies en un vecteur de mesures les données de ces capteurs permettent de classer les bacs de poissons selon l'évaluation des experts.

4.1 observations des phénomènes biochimiques mis en oeuvre

La qualité de la chair est étroitement liée à sa structure protéiques et aux réactions biochimiques intrinsèques.

Les premières modifications sont dues aux enzymes endogènes, vient ensuite l'effet du développement bactérien.

L'autolyse des protéines musculaires produit alors des amines dont l'évolution est perçue par les capteurs spécifiques comme le SY/G (MOS non dopé) et le SY/Gh (MOS non dopé). La figure 1 illustre ce processus de dégradation et l'évolution des capteurs impliqués, sur des bacs de tacauds classés en deux cotations évaluées par les experts du domaine (A ou B).

Le second phénomène est dû à la fermentation des viscères. Ce phénomène anaérobie se distingue en :

- une fermentation alcoolique qui est à l'origine de l'éthanol perçu par le capteur P30/2 (MOS Dopé) , le SY/AA (MOS non dopé) et les aldéhydes (éthanal) observés par les capteurs SY/LG (MOS non dopé, type n) ,

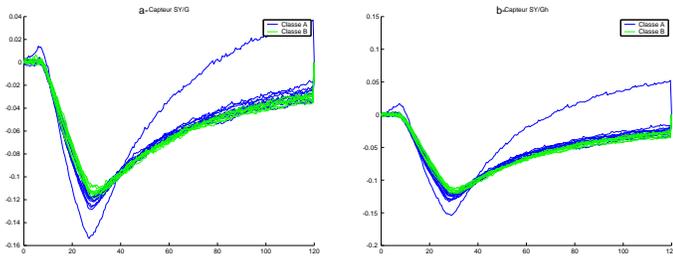


FIG. 1: L'autolyse des protéines musculaires selon la perte de fraîcheur

- et une fermentation méthanique, à l'origine des dégagements de composés sulfurés, comme l'étude [7] en fait état au niveau des ouïes, par le T40/2 et le SY/LG, ou encore le SY/gCTI (MOS non dopé, type p) .

4.2 Distinction des espèces à chair blanche et des espèces à sang

Au sein du phénomène d'autolyse protéique, l'hémoglobine joue un rôle non négligeable. La présence en quantité plus ou moins grande d'hémoglobine dans les différentes espèces, conduit à des différences sensibles de la signature que peut percevoir un nez électronique. Une analyse en composantes principales (ACP) a été conduite sur des espèces différentes par leur nature biochimique : les espèces à chair blanche (bar, merlan, tacaud, sole,...) et les espèces à chair rouge (thon, sardine, squaliforme et cartilagineux). La figure 2 montre que les vieillissements ont dans un espace difféomorphe à celui des paramètres, des trajectoires nettement différentes. Ainsi, dans l'objectif d'une automatisation de l'évaluation de la fraîcheur ces deux super-classes d'espèces doivent être distinguées.

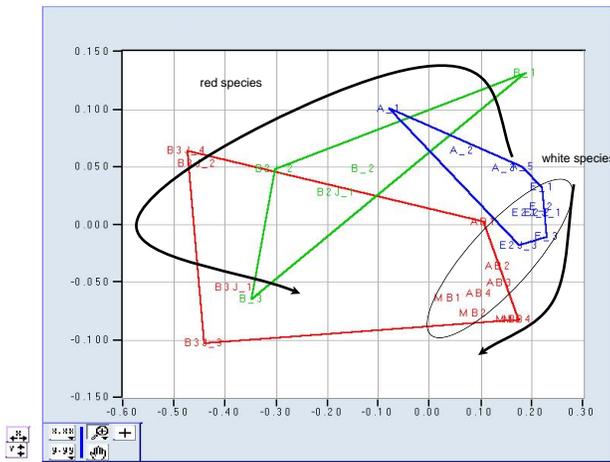


FIG. 2: Comparaison des vieillissements des espèces à chair blanche et à chair rouge

4.3 Analyse par cotation

Les analyses précédentes rendent envisageables l'utilisation de techniques de classement et/ou de classification

sur les mesures issues d'un nez électronique.

Les produits de la mer sont classés en 4 catégories au moment de la vente: E(Extra), A, B et non admis. Ces catégories peuvent aussi être décomposées, dans certains ports, en sous-catégories (ex. B1, B2 ...).

On constate, de manière générale, que l'odeur (au sens subjectif du terme) est la plus faible quand la catégorie du produit tend vers E.

Nous avons réalisé une ACP sur une population composées d'espèces différentes (tacaud, bar pins'é, merlan, rousette) afin de représenter les classes formées par les catégories (Cf. figure 3. Cette ACP a été réalisée selon les dégagement d'hydrocarbures (P10/2), d'aldéhydes (P40/1, P40/2) et d'alcools (T70/2, PA/2).

On constate alors que la classe B1 est bien incluse dans la classe B, et que les catégories E et B sont linéairement séparables. Il est donc possible de prendre une décision sur les extréma de l'échelle de cotation.

Cependant on constate une corrélation entre les catégories A et B. Cela illustre bien le problème actuel de la définition subjective de la fraîcheur par les experts eux même. En effet, le sur-classement des produits par les Producteurs et le sous-classement par les Mareyeurs est la cause principale des conflits en criée; c'est aussi ce qui rend la définition d'une démarche instrumentale pertinente. Ce chevauchement entre les catégories A et B a pour cause :

- une raison biologique: les deux catégories correspondent à une seule entité évoluant dans le temps,
- une raison bio-chimique: les observations mesurées par les capteurs olfactifs correspondent à un moyennage de l'ensemble du bac analysé. En effet, les poissons en fond de bac ont souvent une qualité moins bonne que ceux de la couche supérieure, or les experts donnent leur diagnostic en fonction de la partie visible du bac.
- une raison socio-économique: la définition de ces deux catégories évoluant en fonction de l'offre et de la demande, il est difficile d'obtenir un label objectif de la part des Producteurs et des Mareyeurs

4.4 reconnaissance de la Fraîcheur de la sole

Dans le but d'étudier la variabilité inter-portuaire des classes de qualité déterminées par les méthodes instrumentales, une expérimentation a été entreprise sur un poisson à chair blanche la sole commune,. Les engins de pêche utilisés sont à la fois le chalut et le filet. Les soles sont alors conditionnées en bac, classées par taille (5 catégories), en vrac ou rangées, dans des quantités variables (allant de deux individus de taille 1 à 30 kg de taille 5); Seul le port de La Cotinière conditionne ce produit non vidé.

Le tableau 4.4 présente les 287 observations acquises durant la campagne :

port	cotation	E	A	B	total
La Cotinière		0	148	23	171
La Rochelle		0	82	0	82
Royan		34	0	0	34

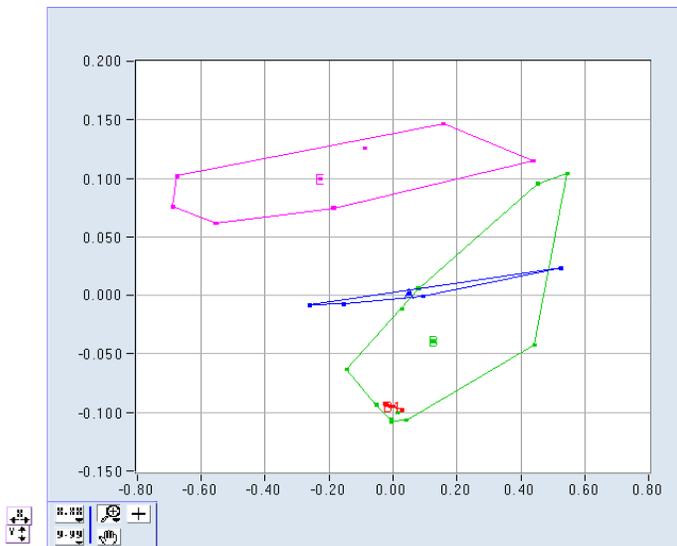


FIG. 3: ACP de différentes cotations de produits

Les cotations ont été données par les experts de chaque port et ont servi en pratique à la vente aux enchères. Parce que cette espèce se pêche sur la côte, les bateaux ont des sorties allant de 2 heures à deux jours maximum, et les produits débarqués sont cotés E ou A, même si certains lots auraient pu être déclassés.

Les résultats d'un classement bayésien, dont l'apprentissage a utilisé la moitié de l'effectif acquis montre que 62% des bacs sont bien reconnus. Mais ce taux est simplement indicatif, du fait du biais, apporté par la loi de l'offre et de la demande, sur la cotation effectivement fixée par les experts.

De plus, la sole non vidée, vendue à La Cotinière sous la cotation E, présente, selon une mesure instrumentale, plutôt les caractéristiques d'une cotation B, à cause des fermentations et dégradations bactériennes des viscères.

5 Conclusion

Le contrôle de la qualité des produits de la mer a lieu très tôt dans la chaîne de vie du produit; cette qualité induit directement le prix d'entrée sur le marché du produit, donc le coût pour le consommateur.

L'environnement particulier qui caractérise une criée (hygrométrie élevée, température basse, circulation de personnes, d'engins, produits désinfectants, ...) et la forte variabilité des produits naturels (grande variété d'espèces, modification des caractéristiques par la saison, la nutrition, le type de pêche, la saignée, le glaçage, ...) rendent complexe l'analyse de la qualité par une méthode instrumentale.

Nous montrons dans cette étude que quelques capteurs de composés volatils ciblés sur l'analyse des alcools, des aldéhydes, des amines permettent de distinguer dans les conditions industrielles d'une criée, les différentes cotations Fraîcheur en usage. Ainsi quatre catégories se distinguent par simple analyse factorielle discriminante.

Il reste encore à étudier l'influence de paramètres comme la pression atmosphérique (qui accélère la dégradation)

ainsi que le mécanisme de ralentissement de la dégradation par le glaçage. Enfin une analyse de la dynamique saisonnière, et notamment l'étude des caractéristiques lors de la période de ponte, doit être entreprise afin de proposer un modèle prédictif de la dégradation de la Fraîcheur par le vieillissement *post-mortem* des produits de la mer.

Références

- [1] AIR3CT94 2283. *Methods to determine the freshness of fish in research and industry*. International Institute of Refrigeration, Nov. 1997.
- [2] J. W. Gardner, H. V. Shurmer, and T. T. Tan. *Application of an electronic nose to the discrimination of coffees*. *Sensors Actuators B*, 6(7):1-5, 1992.
- [3] C. E. Hebard, G. J. Flick, and R. E. Martin. *Occurrence and significance of trimethylamine oxide and its derivatives in fish and shellfish*. *Chemistry and biochemistry of marine food products*, p. 149-304, 1982.
- [4] D. A. Luzuriaga and M. O. Balaban. *Electronic nose odor evaluation of salmon fillets stored at different temperatures*. 5th International symposium on olfaction and the electronic nose, p. 162-169, 1999.
- [5] D. A. Luzuriaga and M. O. Balaban. *Evaluation of the odor of decomposition in raw and cooked shrimp: correlation of electronic nose readings, odor sensory evaluation and ammonia levels*. 5th International symposium on olfaction and the electronic nose, p. 162-169, 1999.
- [6] D. J. Newman, D. A. Luzuriaga, and M. O. Balaban. *Odor and microbiological evaluation of raw tuna: correlation of sensory and electronic nose data*. 5th International symposium on olfaction and the electronic nose, p. 177-184, 1999.
- [7] G. Ólafsdóttir, Á. Högnadóttir, and E. Martinsdóttir. *Application of gas sensors to evaluate freshness and spoilage of various seafoods*. *Methods to determine the freshness of fish in research and industry*, p. 110-118, 1997.
- [8] A. C. Romain, J. Nicolas, and P. Andre. *In situ measurement of olfactive pollution with inorganic semiconductors: limitations due to the influence of humidity and temperature*. 5th International symposium on olfaction and the electronic nose, p. 100-109, 1999.
- [9] A. J. Smelt, P. Scheerman, and J. B. Lutén. *Optimisation of a multi gas-sensor system, training of the artificial neural network and use of the electronic nose system for quality assessment of whiting (*merlangius merlangus*)*. Final meeting of the Concerted Action - Evaluation of Fish Freshness, p. 110-118, november 1972.
- [10] R. M. Storey, H. K. Davis, D. Owen, and L. Moore. *Rapid approximate estimation of volatile amines in fish*. *Journal of Food Technology*, 19:1-10, 1984.