

La recherche du goût moisi terreux : une traque commune au domaine viticole et piscicole.

*Caroline Gardia-Parège, Vincent Renouf
Laboratoire EXCELL, 25 rue Aristide Berges, 33270 Floirac*

Les défauts organoleptiques dans les denrées alimentaires peuvent susciter une certaine hantise chez les producteurs et les industriels redoutant la déception des consommateurs. Ces défauts, qui incluent des altérations de saveur, de l'odeur, de la texture voire d'apparence, peuvent résulter de divers facteurs tels que des méthodes de productions inappropriées, le stockage inadéquat, ou bien encore de contaminations. La traque de ces défauts est essentielle pour garantir la sécurité alimentaire et la satisfaction des consommateurs.

La filière viticole est l'un des domaines de l'agroalimentaire pionnier dans la recherche de ces défauts. Le « goût de bouchon » est le défaut organoleptique le plus connu du monde viticole. Historiquement imputé au bouchon en liège, ce défaut est lié à la présence de composés tels que le trichloroanisole (TCA) et le tribromoanisole (TBA) (Figure 1). D'autres composés ayant d'autres origines peuvent également altérer de façon significative le vin, comme la géosmine ou encore le méthylisobornéol

(MIB), en apportant un goût moisi, terreux (Figure 1). Ces composés associés au « goût moisi, terreux/vaseux » (GMT/V) sont également rapportés pour être problématique chez les poissons d'eau douce et d'élevage. S'accumulant dans les tissus de certains poissons gras comme les salmonidés, exposés à l'eau ou des aliments contaminés, ces composés affectent les qualités organoleptiques de la chair. Depuis de nombreuses années, le domaine viticole recherche par des méthodes spécifiques et sensibles ces défauts. Au vu de l'intérêt que ces analyses peuvent représenter pour le domaine piscicole, la méthode de dosage de ces molécules initialement développées pour l'analyse du vin a été d'adapter et transposer à une matrice tout aussi complexe qui est la chair de poisson. L'application de la méthode à plusieurs centaines d'échantillons issus de la filière piscicole permet de dresser un tableau sur la présence de ces composés dans les produits, d'estimer leur concentration et de détecter les sources potentielles.

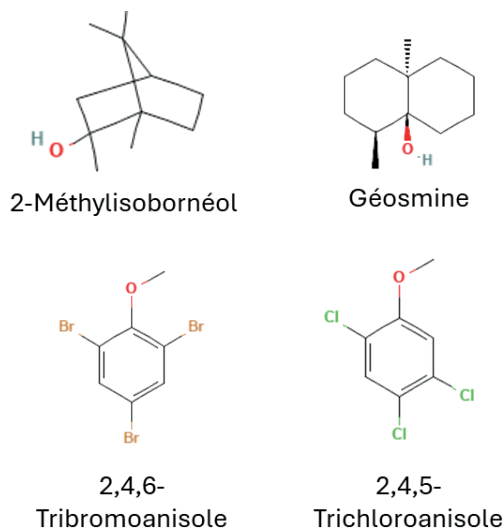


Figure 1 : Molécules GMT/V.

Le dosage des arômes GMT/V dans la chair de poisson et l'eau

Principalement riche en lipides, protéines, minéraux et en eau, la chair de poisson est une matrice très complexe qui nécessite une préparation bien spécifique afin d'extraire les composés d'intérêt (Figure 2). Pour s'affranchir un maximum des molécules pouvant interférer dans la réponse analytique, les échantillons de poisson subissent une double extraction.

Après broyage et homogénéisation de l'échantillon, une première étape utilisant des solvants est appliquée sur la chair de poisson afin d'extraire de manière drastique les composés de la matrice.

Les molécules recherchées étant volatiles voire semi-volatiles, une seconde extraction basée sur la microextraction en phase solide (SPME) est ensuite réalisée sur l'extrait organique. Cette étape s'appuie sur le principe de l'adsorption/absorption et permet de « piéger » uniquement les molécules ayant une affinité avec la phase fixée sur une fibre. La fibre ayant adsorbé/absorbé les analytes, est ensuite désorbée dans l'injecteur de l'instrument analytique.

Après extraction, les molécules d'intérêt sont séparées par chromatographie en phase gazeuse et analysées par spectrométrie de masse (GC-MS).

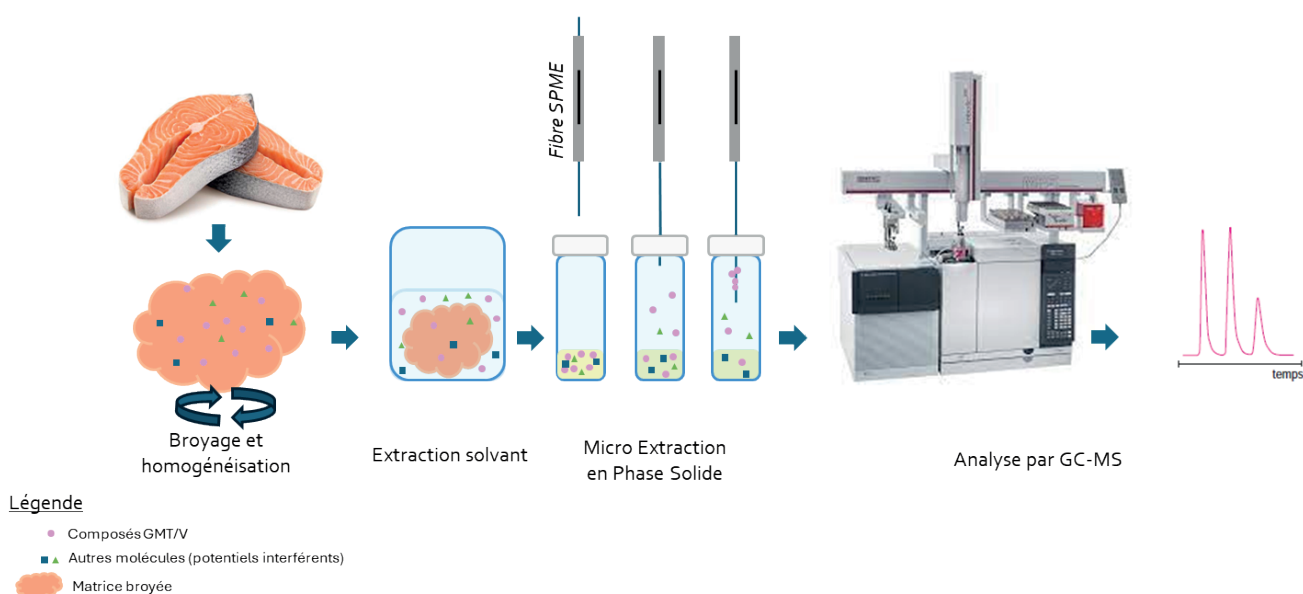


Figure 2 : Principe de l'analyse des composés GMT/V dans la chair de poisson.

L'eau étant une matrice moins complexe que la chair de poisson, son analyse est réalisée par SPME GC-MS, l'extraction par solvant n'étant pas nécessaire. Les développements réalisés permettent d'atteindre

des limites de détection et de quantification de l'ordre du ng/L dans l'eau et du ng/g dans la chair de poisson (Tableau 1).

Tableau 1 : Sensibilité de la méthode pour le dosage des composés GMT/V dans l'eau et la chair de poisson.

	Limite de quantification dans l'eau (ng/L)	Limite de quantification dans la chair de poisson (ng/g)
Géosmine	6	0,6
2-MIB	5	0,8
TBA	0,1	0,5
TCA	0,1	0,5

Les premiers composés incriminés : la géosmine et le 2 méthyl isobornéol

La géosmine et le 2-MIB sont le couple de composés le plus largement rapporté dans la littérature pour apporter un goût (odeur) moisi terreux/vaseux dans les produits halieutiques. A la dégustation, la géosmine est plutôt décrite pour donner une saveur terreuse alors que le 2-MIB est plutôt associé au goût « moisi ».

La recherche de ces composés dans des filets de poisson (salmonidés) provenant de différentes piscicultures (n>100), montrent que la géosmine est présente dans plus de 70% des échantillons alors que le 2-MIB n'a quasiment pas été mis en évidence (fréquence de détection < 1%). La concentration moyenne en géosmine mesurée dans les filets analysés est de 1,1 ng/g avec un maximum pouvant atteindre 18 ng/g. Il est rapporté dans la littérature que le seuil de perception de la géosmine est d'environ 1 ng/g, pour la truite arc-en-ciel *Oncorhynchus mykiss* (Lindholm-Lehto et Vielma 2018). En se basant sur cette donnée, 60 % des échantillons analysés sont au-dessus du seuil de perception. Les seuils de perception de la géosmine ou du MIB dans la chair de poisson sont très variables selon les espèces de poissons. Chez le saumon d'atlantique *Salmon salar*, les valeurs renseignées vont de 0,044 ng/g à 0,5 ng/g (Lindholm-Lehto et Vielma 2018). Ces différences de perception ne résultent pas uniquement de la sensibilité du panel de dégustateurs aux composés, mais peuvent être liées à la saveur naturelle du poisson consommé qui peut masquer le goût GMT/V et à la teneur en lipides du filet. En effet, la géosmine et le 2-MIB sont des molécules relativement hydrophobes qui ont tendance à se solubiliser plus facilement dans les lipides que dans l'eau. Il est considéré que plus le filet de poisson sera gras, plus la valeur seuil sera élevée (Howgate, 2003).

La principale source de contamination des poissons est l'eau, les individus se contaminant majoritairement par les branchies, mais également de façon minoritaire, par la voie alimentaire ou diffusion passive à travers la peau. Les analyses de l'eau de pisciculture en circuit fermé ayant des problèmes de GMT/V montre que la géosmine est présente dans quasiment 90% des eaux avec une concentration moyenne observée de 10 ng/L, valeur correspondant au seuil de perception de la molécule dans l'eau. Le 2-MIB n'est que rarement observé, moins de 3% des échantillons. Les valeurs maximales mesurées en géosmine sont supérieures à 50 ng/L et sont observées en été.

La géosmine est produite par des microorganismes, notamment des actinobactéries et des cyanobactéries, qui se développent dans des environnements aquatiques riches en matière organique. Dans les écosystèmes aquatiques, les actinomycètes, bactéries filamenteuses, en particulier le genre *Streptomyces* pouvant être responsable de la contamination des eaux, sont peu présents. Ils peuvent néanmoins être rencontrés dans les sédiments et se développer si les conditions (e.g. quantité de matière organique, température, pH...) sont favorables. Dans les bassins et étangs, les cyanobactéries semblent donc être la principale source de production de la géosmine et du 2-MIB. Plusieurs genres de cyanobactéries sont susceptibles de générer les composés GMT/V comme *Oscillatoria*, *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Lyngbya* ou encore *Phormidium* (Jüttner et Watson, 2007). La prolifération de ces microorganismes est favorisée entre autres, par la température, la quantité d'oxygène disponible, et la luminosité. Les milieux eutrophes sont des sites prédisposés au développement de ces microorganismes.

Suivant le genre, les cyanobactéries peuvent être rencontrées aussi bien dans la colonne d'eau que dans les sédiments ou toutes zones où peut se développer un biofilm (e.g. paroi des bassins, filtres...). La prolifération de certains genres est saisonnière et des blooms peuvent être observés, généralement à la fin du printemps et en été. Bien que les piscicultures en circuit fermé soient des sites prédisposés à la prolifération de ces populations (i.e. accumulation de la matière organique, augmentation de la température, eau peu renouvelée, zone d'eau stagnante...), ces microorganismes peuvent être présent dans les milieux naturels et des poissons pêchés en lacs, étangs et rivières peuvent avoir un goût moisi terreux/vaseux à la dégustation.

Des conditions du milieu n'influe pas uniquement sur la prolifération des microorganismes produisant la géosmine ou le 2-MIB. Elles ont également un impact direct sur la bioaccumulation des composés dans les poissons. La température par exemple agit sur la quantité d'oxygène disponible et donc sur le

rythme de ventilation des poissons. La principale voie de contamination étant les branchies, une augmentation de la ventilation entraînera une augmentation de l'absorption des molécules dans la chair. Dans les mêmes conditions d'élevage, il est également rapporté que les sujets de petite taille accumulent plus de composé que les individus plus gros lié à un rythme respiratoire plus rapide (Howgate, 2004).

L'absorption de la géosmine et du 2-MIB n'est pas irrévocable. Les poissons peuvent éliminer les composés responsables du goût moisi terreux/vaseux s'ils sont placés pendant plusieurs jours dans des bassins contenant une eau non contaminée. La cinétique de dépuraction sera plus rapide chez les individus de petits poids et contenant peu de lipides que chez les poissons possédant une chair riche en lipide et ayant un poids élevé (Howgate, 2004). Cependant une fois sacrifié, il est difficile de masquer ce goût indésirable (Tucker, 2000).

Autres molécules également préoccupantes : les haloanisoles

Dans la filière viticole, la problématique des arômes désagréables de type GMT sont très documentés. La géosmine peut être une des molécules responsables du goût moisi, terreux que peuvent avoir certains vins à la dégustation. Elle est généralement apportée par les bactéries et moisissures pouvant être présentes dans l'environnement et/ou sur les raisins, tels que le genre *Streptomyces* et *Penicillium*. Lors des vendanges, le 2-MIB, pouvant donner un goût/odeur moisi, peut également être produit par la présence de moisissures appartenant au genre *Botrytis* ou *Cladosporium*. Cependant, la concentration de ce composé étant abattue lors de la fermentation alcoolique, les œnologues s'orientent généralement vers la recherche d'autres molécules pouvant être associées aux arômes moisissés, les haloanisoles. Ces molécules sont des composés organiques ubiquistes ayant une origine aussi bien anthropique que naturelle. Les haloanisoles sont généralement associés à des activités industrielles, notamment à l'usage de pesticides et autres produits chimiques. Lors de l'emploi de ces produits halogénés de synthèse, sous l'action de microorganismes (e.g. bactéries, moisissures...), les composés parents peuvent être méthylés et produire des sous-produits indésirables odorants, les haloanisoles. Dans l'environnement, la dégradation de la matière végétale peut entraîner la production de composés phénoliques. Ces derniers peuvent se complexer avec des molécules chlorées et/ou bromées présentes dans le milieu (e.g. eaux saumâtres ou salées, roches, minéraux...) et produire

des précurseurs qui après dégradation biologique, donneront des haloanisoles.

La présence d'haloanisoles dans les produits halieutiques est très peu renseignée. Généralement, seul le TCA est recherché (Lindholm-Lehto, 2022 ; Mahmoud et Buettner, 2017). Cependant les données issues de la filière viticole montrent que le TBA est également très présent dans l'environnement et notamment dans les eaux, aussi bien celles issues de forage que les eaux du réseau. Les analyses réalisées sur divers types d'eaux montrent que le composé est présent dans plus de 10% des échantillons d'eaux de forage et plus de 80% des eaux du réseaux ($n \geq 30$). Le TCA est également fréquemment détecté dans les eaux. Sa fréquence de détection dans les eaux de forage est plus élevée que celle du TBA, avec une occurrence de proche de 30%. Et, une fréquence de détection proche des 60% dans les eaux du réseau. L'occurrence élevée des haloanisoles dans les eaux du réseau est liée au processus de désinfection qui génère, par la présence de chlore et brome, la formation de précurseurs. Ces deux molécules sont associées au goût/odeur moisi, avec une description associée au carton humide, liège/bouchon pour le TCA et plutôt vaseux pour le TBA. La particularité de ces composés est que leur seuil de perception est extrêmement faible, de l'ordre de la trace voir de l'ultra-trace. Il est rapporté que le TBA dans l'eau peut être perçu par les dégustateurs à partir de 8 pg/L, et le TCA à une concentration de 100 pg/L (Callejón et al. 2015).

Au vu de leur description olfactive et de leur occurrence dans les eaux, le TCA et le TBA ont été recherchés dans les échantillons de poisson possédant un goût moisi, terreux/vaseux, en parallèle de la recherche de la géosmine et du 2-MIB. Le TBA est observé dans plus de 90% des échantillons (Figure 3).

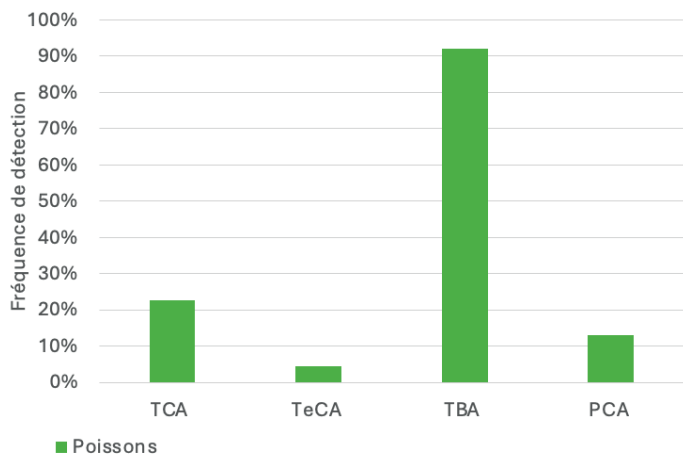


Figure 3 : Occurrence des haloanisoles dans la chair de salmonidés.

Il est détecté en moyenne à 0,9 ng/g, mais certains échantillons possèdent une concentration de ~3 ng/g (Figure 4).

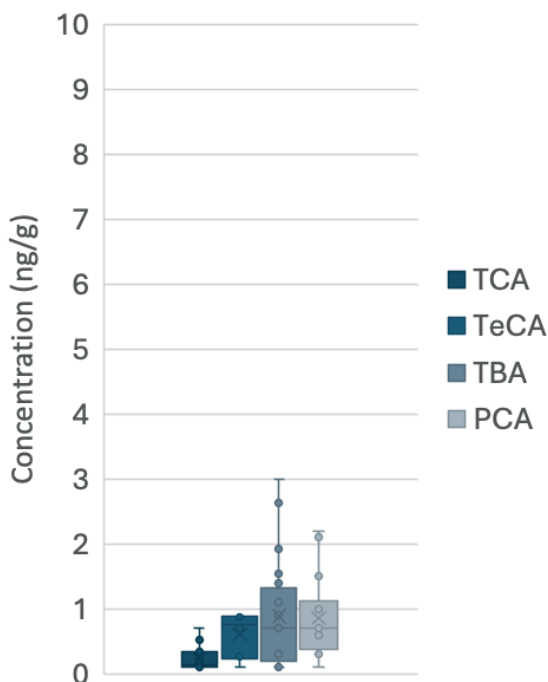


Figure 4 : Concentrations mesurées en haloanisoles dans la chair de salmonidés.

Le seuil de perception de cette molécule étant extrêmement faible dans l'eau mais également dans des matrices complexes telles que le vin, proche du ng/L, la présence du TBA dans la chair de poisson peut donc être problématique pour la filière piscicole. Il a d'ailleurs été observé que des filets présentant un goût GMT/V à la dégustation ne possédaient pas de géosmine, ni du 2-MIB, mais étaient contaminé en TBA. A notre connaissance, aucun seuil de perception du TBA dans la chair de poisson n'a actuellement été établi. Mais il peut être pensé que si la géosmine possède un seuil de perception de l'ordre du ng/g dans les filets et de ~50 ng/L dans le vin, le TBA qui peut être perçu dès le ng/L dans le vin, pourrait avoir un seuil de perception dans la chair, inférieur au ng/g. A l'instar de la géosmine, les haloanisoles sont des composés hydrophobes et ont donc une affinité pour la phase lipidique. La principale source de contamination des poissons par les haloanisoles semble être l'eau. Plus de 50% des eaux de bassins analysées possèdent du TBA. Les concentrations mesurées sont en moyenne de 1 ng/L et peuvent atteindre sur certains sites 6 ng/L, ce qui est 750 fois plus élevé que le seuil de perception de la molécule dans l'eau. L'alimentation peut également être une voie d'entrant des haloanisoles. Les farines et les algues pouvant entrer dans la formulation de croquettes pour poissons peuvent présenter des concentrations en précurseurs de TBA et TCA assez importantes.

Des analyses réalisées sur des produits à base d'algues ont montré que les concentrations mesurées en TBP pouvaient être supérieures à 20 ng/g. D'autres voies de contamination, plutôt post élevage, peuvent également être une source de contamination. Le packaging est notamment une source en haloanisoles bien connue de la filière viticole. Les films plastiques et les cartons sont des matériaux pouvant contenir ce type de composés. L'atmosphère des locaux peut présenter des concentrations en composés assez élevés notamment dans des zones de stockage de palettes et de cartons, dans les locaux couramment désinfectés et dans des locaux possédant des isolants et/ou des charpentes en bois, traités en halophénols. Il est donc fréquemment observé, que l'air des locaux entraîne une aéro-contamination des produits qui y sont préparés et/ou stockés.

Conclusion

En conclusion, les composés responsables du goût moisi terreux/vaseux dans les denrées alimentaires telles que la géosmine, le 2-MIB, le TCA et le TBA, sont liés à la présence de microorganismes, principalement des bactéries et des moisissures. La présence de ces molécules, même à des concentrations faibles, peut altérer la qualité sensorielle des aliments affectant ainsi l'expérience gustative des consommateurs. S'il est possible de mettre les poissons contaminés dans des bassins sains afin qu'ils dépurent pendant plusieurs jours. La pratique n'est pas toujours possible suivant les installations, et constitue une perte économique pour les élevages par le prolongement de l'élevage qui génère des coûts supplémentaires. La compréhension de ces composés, et de leurs sources, est cruciale, notamment dans les domaines de l'œnologie et de la pisciculture, afin d'enrayer leur impact sur la qualité des produits. La surveillance et la prévention semblent représenter l'approche plus adaptée pour réduire les effets de ces molécules.

Dans les élevages, un nettoyage des bassins pour réduire la matière organique, le renouvellement des eaux pour éviter une montée en température des eaux et un bâchage des piscicultures pour diminuer la luminosité, peuvent être des solutions préventives pour limiter la prolifération des microorganismes. La mise en place de station de traitement des eaux possédant un traitement secondaire (ozonation) voir tertiaire (charbon actif), dans les bassins en circuit fermé, peut également diminuer la concentration de composés GMT/V dans les eaux. Les contrôles rigoureux tout au long de l'élevage (i.e. contrôle des eaux, des systèmes de filtration, de l'alimentation...) voir lors de la transformation des produits ou du stockage (i.e. contrôle du packaging, contrôles atmosphériques...), permettent de surveiller l'absence de contamination et permettent aux professionnels de la filière piscicole identifier au plus tôt la présence des composés GMT/V afin de minimiser leur impact sur la saveur des poissons.

Références

- Callejón R.M., Ubeda C., R. Ríos-Reina, Morales M.L., Troncoso A.M. (2015). Recent developments in the analysis of musty odour compounds in water and wine: a review. *Journal of Chromatography A*, 1428, 72-85.
- Howgate P. (2004). Tainting of farmed fish by geosmin and 2-methyl-iso-borneol: a review of sensory aspects and of uptake/depuration. *Aquaculture*. 234 (1-4), 155-181.
- Jüttner F, Watson SB (2007). Biochemical and ecological control of geosmin and 2-methylisoborneol in source waters. *Appl Environ Microbiol*. 73(14):4395-406.
- Lindholm-Lehto, P. et Vielma, J. (2018). Controlling of geosmin and 2-methylisoborneol induced off-flavours in recirculating aquaculture system farmed fish-A review. *Aquaculture Research*. 50 (1).
- Lindholm-Lehto, P. (2022). Developing a robust and sensitive analytical method to detect off-flavor compounds in fish. *Environ Sci Pollut Res* 29, 55866-55876.
- Mahmoud, A. A. M. et Buettner, A. (2016). Characterisation of aroma-active and off-odour compounds in German rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). Part II: Case of fish meat and skin from earthen-ponds farming. *Food Chemistry*. 232, 841-849.
- Tucker C. (2000). Off-Flavor Problems in Aquaculture. *Reviews in Fisheries Science*, 8:1, 45-88.