Etude du salage et de l'affinage du fromage en saumure

II. — EVOLUTION CHIMIQUE DE LA SAUMURE

par

A. MANSOUR et C. ALAIS

Ecole Supérieure de Laiterie et Université de Nancy 1 (F 54)

I. — INTRODUCTION

Dans la précédente communication (Mansour et Alais 1972) nous avons étudié l'évolution de la composition chimique du « fromage blanc », qui est non seulement salé, mais aussi conservé et affiné, en saumure. Les études concernant ce type de saumure, sont très peu nombreuses. Leur composition chimique influe fortement sur celle du fromage, comme nous l'avons montré précédemment. De plus, l'effet du pH et de l'acidité de la saumure sur la qualité du fromage « Brinza » a été mis en évidence par Kerimov (1962). De son côté, Zivkovic (1964), a recommandé pour ce type de fromage, le salage dans un bain de sel, fait à partir de lactosérum.

Par contre, en ce qui concerne les saumures dans lesquelles le fromage ne séjourne qu'un temps court (de 1 h à 72 h), en particulier en France, des études assez nombreuses ont été faites, dans le but d'améliorer leur qualité et de lutter contre leur « vieillissement » ; citons notamment les travaux récents de Lacrampe et *al.* (1971) et Centeleghe et *al.* (1971) ; qui ont étudié les aspects chimiques et microbiologiques du salage en saumure des pâtes molles et Viard et Deveau (1972), qui ont discuté les différents procédés proposés pour améliorer la qualité des saumures.

Le but de notre travail est de suivre la variation de la composition chimique de la saumure pendant une longue durée (4 mois), en faisant varier la concentration et la température de conservation du fromage qui s'affine en saumure.

II. — MATERIELS ET METHODES

2.1. Préparation des saumures

Elles sont préparées à partir du sel spécial épuré, non traité, fourni par la Compagnie des Salins du Midi et des Salines de l'Est.

Nous avons fixé la concentration en chlorures de sodium au départ à 150 g ou 180 g par litre.

2.2. Fabrication du fromage

Nous avons fait cinq fabrications selon le procédé décrit en détail (Mansour et Alais, 1972) ; le caillé frais découpé, subit un pré-salage, ensuite il est conservé dans les saumures qui sont placées à différentes températures : 5° C, 10° C et 20° C ; à raison de 1 kg de fromage pour 2 l.

2.3. Analyse des saumures

Elles sont analysées avant et régulièrement au cours de la conservation, après avoir subi une filtration pour éliminer les petits fragments de fromage ; le volume du filtrat obtenu est mesuré.

Le pH est mesuré par un pH-mètre précis, à l'aide d'une électrode combinée. L'acidité est titrée à l'aide de soude N/9 comme dans le cas du lait ; elle est exprimée en degré Dornic.

Dosage des chlorures : ils sont déterminés par la méthode de Charpentier-Vohlard, après une dilution des saumures de 20 fois, en raison de leur forte concentration en sel.

Dosage des minéraux : le calcium, le potassium et le magnésium sont dosés par un spectrophotomètre d'absorption atomique modèle Delta (Jobin-Yvon) après avoir dilué 200 fois, en présence de chlorure de lanthane (Linden, 1971).

Le phosphore est dosé après minéralisation par l'acide sulfurique concentré et en présence de quelques gouttes d'eau oxygénée, d'après la méthode de Fiske et Subbarow modifiée par Bamman et *al.* (1948) ; la mesure de la densité optique est effectuée au spectrophotomètre Beckman D.U. à 660 nm.

Dosage des matières azotées : elles sont dosées par micro-kjeldahl. Pour l'azote total, la minéralisation est faite sur 1 ml de saumure en présence de 3 ml d'acide sulfurique concentré. Pour l'azote non protéique, nous avons précipité les matières protéiques en prenant un volume de saumure filtrée et 4 volumes d'acide trichloracétique (TCA) à 15 p. 100 ; ainsi la concentration finale en TCA est de 12 p. 100 et la concentration en NaCl est réduite à 3 p. 100 et 3,6 p. 100 ; après filtration, 2 ml de filtrat sont minéralisés comme ci-dessus.

N.B. — Pour tenir compte des variations de volume au cours du salage, tous les résultats sont exprimés pour 1 l de saumure initiale.

Tous les résultats des tableaux et des figures sont la moyenne de cinq séries d'analyses.

Evolution du pH au cours de la conservation : S 18/20° C : saumure à 18 p. 100 du sel et à 20° C, S 15/20° C : saumure à 15 p. 100 du sel et à 20° C, etc.

Evolution de l'acidité au cours de la conservation :
(voir légende de la fig. 1)

III. — RESULTATS

3.1. Evolution du pH et de l'acidité

Après 24 h de conservation, le pH des saumures subit une forte baisse ; il passe de 7,15 dans la saumure vierge aux valeurs indiquées dans la figure 1 : 5,15 à 5,30 ; ensuite il baisse plus lentement jusqu'au 15^{me} ou au 30^{me} jour. A basse température (5° C) le pH se maintient vers 5,0 - 5,1 jusqu'à la fin ; par contre le pH des saumures conservées à la température ambiante (20° C - 22° C), qui a subit une forte baisse au début, remonte à partir de 15 j pour atteindre à la fin 5,6, pour la saumure à 18 p. 100, et 5,45 pour celle à 15 p. 100. Quant aux saumures stockées à 10° C, leur pH commence tardivement à remonter, pour arriver à 5,2 à la fin de la conservation.

En ce qui concerne l'acidité, on remarque qu'il y a une augmentation importante (fig. 2). Au début de la conservation, le lactosérum exsudé dans la saumure au cours du saumurage est chargé en acide lactique et l'on sait que cette exsudation est accélérée par les températures et les concentrations les plus élevées des saumures. L'acidité est au maximum à 60 j pour la saumure à 15 p. 100 conservée à 10° C ou 20° C, ensuite elle décroît sensiblement. Pour la saumure à 18 p. 100 de sel et à 10° C et 20° C, elle se stabilise. Quant aux saumures conservées à 5° C, leur acidité augmente jusqu'à la fin.

3.2. Evolution du NaCl

La teneur en sel (tab. 1 et 2), décroît rapidement dans toutes les saumures ; la décroissance au début est proportionnelle à la température de la conservation et à la concentration. On remarque que la teneur en sel, dans les saumures conservées à la température ambiante, commence à se stabiliser à partir de 30 j ; par contre, avec celles qui ont été stockées à basses températures, la perte en sel se poursuit jusqu'à la fin.

La saumure à 18 p. 100 de sel perd après 120 j 24,5, 26,8 et 28,2 g par litre respectivement pour les températures de 20° C, 10° C et 5° C ; celle à 15 p. 100 perd pendant la même durée et aux mêmes températures : 26,9, 28,6 et 29,5 g par litre, c'est-à-dire relativement plus que la saumure précédente.

3.3. Taux des autres minéraux

Les tableaux 1 et 2 montrent que la teneur en calcium, potassium, magnésium et phosphore augmente fortement au cours de la conservation des saumures.

On trouve un taux de calcium qui varie entre 1,24 et 1,43 g par litre de saumure à 18 p. 100 de sel et entre 1,25 et 1,38 g par litre pour celle à 15 p. 100. On remarque que la température et la concentration

TABLEAU 1. — Evolution des minéraux dans la saumure à 15 p. 100 (g/l)

Période de la conservation (jours)	5° C					10° C					20° C				
	NaCl	Ca	P	K	Mg	NaCl	Ca	P	K	Mg	NaCl	Ca	P	K	Mg
0	150	0,05	—	0,1	—	150	0,05	—	0,1	—	150	0,05	—	0,1	—
1	145,3	0,52	0,11	0,30	0,05	144,2	0,55	0,13	0,38	0,06	141,3	0,84	0,25	0,40	0,06
15	139,8	0,83	0,28	0,48	0,06	138,5	0,91	0,30	0,53	0,06	135,4	1,07	0,38	0,58	0,06
30	135,5	0,98	0,41	0,51	0,06	134,6	1,05	0,45	0,60	0,06	123,3	1,25	0,46	0,62	0,06
60	129,1	1,15	0,48	0,52	—	128,7	1,20	0,50	0,61	—	123,0	1,33	0,56	0,60	—
90	122,3	1,27	0,51	0,52	—	121,5	1,25	0,53	0,61	—	122,9	1,35	0,57	0,61	—
120	120,5	1,25	0,50	0,52	—	121,4	1,31	0,56	0,60	—	123,1	1,38	0,60	0,62	—

TABLEAU 2. — Evolution des minéraux dans la saumure à 18 p. 100 (g/l)

Période de la conservation (jours)	5° C					10° C					20° C				
	NaCl	Ca	P	K	Mg	NaCl	Ca	P	K	Mg	NaCl	Ca	P	K	Mg
0	180	0,06	—	0,1	—	180	0,06	—	0,1	—	180	0,06	—	0,1	—
1	173	0,61	0,1	0,35	0,05	171,2	0,75	0,15	0,40	0,05	168,8	0,92	0,3	0,45	0,06
15	165,2	0,95	0,3	0,48	0,06	162,3	1,05	0,32	0,55	0,06	158,6	1,12	0,44	0,60	0,06
30	160,4	1,10	0,45	0,50	0,06	158,5	1,20	0,46	0,56	0,06	155,3	1,35	0,52	0,61	0,06
60	156,3	1,25	0,51	0,50	—	157,5	1,30	0,53	0,55	—	155,2	1,42	0,60	0,65	—
90	152,5	1,30	0,54	0,49	—	155,8	1,35	0,55	0,57	—	155,4	1,40	0,58	0,64	—
120	151,8	1,35	0,55	0,51	—	153,2	1,34	0,55	0,56	—	155,5	1,43	0,61	0,63	—

TABLEAU 3. — Evolution de la matière azotée g/l

Période de la conservation (jours)	Saumure à 15 p. 100						Saumure à 18 p. 100					
	5° C		10° C		20° C		5° C		10° C		20° C	
	N.T.	N.P.N.	N.T.	N.P.N.	N.T.	N.P.N.	N.T.	N.P.N.	N.T.	N.P.N.	N.T.	N.P.N.
1	0,07	0,06 (85,7)	0,10	0,085 (85)	0,17	0,14 (82,3)	0,10	0,09 (90,0)	0,15	0,13 (86,6)	0,19	0,15 (79,0)
15	0,25	0,21	0,35	0,29	0,52	0,43	0,45	0,41	0,62	0,53	0,85	0,78
30	0,41	0,33	0,55	0,47	0,95	0,80	0,61	0,55	0,83	0,74	1,16	1,05
60	0,86	0,70	0,94	0,85	1,53	1,40	1,15	1,05	1,30	1,16	1,98	1,75
90	1,01	0,88	1,15	1,05	2,25	2,05	1,27	1,16	1,48	1,33	2,57	2,41
120	1,1	1,00 (90,9)	1,43	1,29 (90,2)	2,53	2,32 (91,7)	1,45	1,32 (91,03)	1,95	1,75 (89,7)	3,12	3,01 (96,5)

(—) Azote non protéique p. 100 de l'azote total.

N.T. = Azote total, N.P.N. = azote non protéique.

des saumures jouent un rôle sur leur enrichissement en calcium. Quant au phosphore, son évolution est parallèle à celle du calcium, mais son taux est bien inférieur à celui de ce dernier.

Le taux de potassium arrive à son maximum après 30 j de conservation ; on en trouve de 0,51 à 0,62 g par litre. En ce qui concerne le magnésium, son passage du fromage dans les saumures est très rapide ; après 24 h on trouve environ 0,06 g par litre.

Droite de regression :

Y = perte en sel de la saumure due à 1 kg de fromage.

X = g, de sel trouvés dans 1 kg de fromage.

3.4. Taux de la matière azotée

L'évolution de l'azote total et de l'azote non protéique est montrée dans le tableau 3. On constate une forte augmentation de ces matières au cours de la conservation. La température et la concentration des saumures ont une grande influence sur leur enrichissement en matière azotée. On trouve 3,12, 1,95 et 1,45 g d'azote dans la saumure à 18 p. 100 de sel, respectivement pour les températures 20° C, 10° C et 5° C. Dans la saumure à 15 p. 100 du sel, et pour les mêmes températures, le taux d'azote est 2,53, 1,43 et 1,1 g par litre.

Le taux de l'azote non protéique est toujours extrêmement élevé dans la saumure filtrée. Il augmente au cours du salage ; à la fin de la conservation le taux le plus élevé de N.P.N. est obtenu avec la saumure à 18 p. 100 et 20° C (96,5 p. 100).

IV. — DISCUSSION

Pour les différentes saumures étudiées, nous constatons une forte chute du pH au début du saumurage ; ensuite, il remonte lentement pour atteindre finalement des valeurs proportionnelles à la température. En outre, on remarque que le pH des saumures est peu supérieur à celui des fromages (Mansour et Alais 1972), mais il évolue dans les deux cas d'une façon comparable. L'acidité subit une augmentation rapide : c'est le résultat du passage continu d'acide lactique du fromage dans la saumure, que nous avons déjà mis en évidence. La température élevée accélère le drainage et la fermentation du lactose en acide lactique. La décroissance d'acidité dans la saumure à 15 p. 100 de sel, conservée à 10° C ou 20° C est probablement due à l'activité de micro-organismes qui consomment de l'acide lactique. Dans la saumure à 18° C, aux mêmes températures, cette microflore est certainement moins active.

En ce qui concerne la perte en sel, on constate qu'elle est proportionnelle, au début du saumurage, à la température et à la concentration des saumures, (après 24 h, perte de 7 à 11 g par litre à 18 p. 100 de sel, et de 5 à 9 g par litre à 15 p. 100 de sel). Nous avons déjà constaté, que la température et la concentration élevées provoquent un fort drainage dans le fromage ; en conséquence, la vitesse d'absorption du sel est ralentie, car l'humidité joue un rôle capital dans ce phénomène ; c'est pourquoi, nous avons à la fin du saumurage, contrairement au début, une perte plus importante en sel pour la saumure à 15 p. 100 que celle à 18 p. 100.

Nous avons calculé la perte en sel des saumures due à 1 kg du du fromage et la teneur en sel dans le fromage, après avoir soustrait la quantité du sel absorbée au cours du présalage (tab. 4). La moyenne obtenue en dosant le sel dans le fromage est 48,4 g/kg, la perte en sel due à 1 kg du fromage est 45,6 g ; donc les deux moyennes sont comparables. Ensuite, nous avons calculé le coefficient de corrélation (Lamotte 1971), entre les deux analyses, il est égal à 0,61, donc il y a une corrélation positive entre ces deux résultats. La droite de régression est présentée dans la figure 3. Elle permet de calculer la teneur en sel dans le fromage ou dans la saumure, en la connaissant dans l'un ou dans l'autre de ces milieux. La formule correspondante est :

$$Y = 1,12 x - 8,5$$

La teneur en calcium et phosphore subit une augmentation importante dans les saumures ; elle dépend de la température et de la concentration, mais le taux de calcium à la fin de la conservation est de 2,5 fois plus grand que celui du phosphore ; ce rapport est supérieur à celui qui existe entre le calcium total et le phosphore des phosphates du lait (2,0). Nous avons constaté que le fromage

TABLEAU 4. —Perte en sel de la saumure due à 1 kg de fromage (*)

S	F	S	F
29,2	38,1	30,8	44,6
52,4	46,6	42,6	40,7
54,0	48,6	57,0	54,7
54,2	49,7	57,2	58,6
53,8	51,6	20,4	32,6
42,8	41,6	41,8	57,6
49,4	48,3	59,6	58,6
49,6	48,6	49,0	60,6
29,2	47,3	35,4	39,6
49,0	47,6	43,0	46,6
48,4	50,6	45,0	48,6
53,6	51,6	29,6	37,6
56,4	57,6	39,2	47,1
23,0	33,6	47,4	52,7
55,0	54,8		

(*) S = perte en NaCl de la saumure, en g due à 1 kg de fromage.

F = g/NaCl trouvés dans 1 kg de fromage.

TABLEAU 5

Passage de minéraux de 1 kg de fromage, dans la saumure, après 120 j de conservation (g)

Concentration de la saumure p. 100	Température de la conservation	Ca	P	K	Mg
15	5°	2,50	1,00	1,04	0,12
»	10°	2,62	1,12	1,20	0,12
»	20°	2,76	1,20	1,24	0,12
18	5°	2,70	1,10	1,02	0,12
»	10°	2,68	1,10	1,12	0,12
»	20°	2,86	1,22	1,26	0,12

retient relativement plus les phosphates que le calcium (résultat non publié).

En ce qui concerne le potassium et le magnésium, leur passage dans la saumure est très rapide et complet. Après 24 h de saumurage tout le magnésium est exsudé ; quant au potassium, son passage est total à 15 j. A ce niveau de conservation, nous avons constaté leur disparition dans le fromage (résultat non publié) ; on sait que ces deux minéraux se trouvent dans le lait et dans le fromage à l'état soluble ; donc au cours d'un saumurage prolongé, ils sont éliminés sous l'action du drainage dans la saumure. L'enrichissement des saumures en minéraux correspond donc à une déminéralisation importante du fromage (tab. 5).

La teneur en matière azotée augmente continuellement jusqu'à la fin de l'expérience ; elle est proportionnelle à la température et à la concentration. Ces deux facteurs jouent un grand rôle dans l'exsudation du lactosérum, riche en matières azotées solubles. Le passage de ces substances dans les saumures contribue à diminuer le rendement en fromage et à abaisser le taux de maturation.

Résumé

L'évolution chimique de la saumure a été étudiée pour une longue durée de conservation. Le taux de calcium, phosphore, potassium, magnésium et acide lactique, subit une croissance importante. La perte du sel est élevée ; elle est influencée par la température et la richesse de la saumure. La teneur en matière azotée soluble croît fortement au cours de la conservation. Nous constatons une relation très étroite entre la variation de la composition chimique de la saumure et celle du fromage.

Summary

The chemical evolution of brine in white pickled cheese, was studied, for 4 months of conservation.

The rate of calcium, phosphore, potassium, magnésium, lactic acid and non-protein nitrogen was increased. In the course of conservation ; the salt content in brines was continually decreasing.

The relationship between the chemical variations of brine and chemical variations of cheese was considerable.

Bibliographie

- BAMMAN (E.), NOVOTNY (E.) und ROHR (L.) (1948). — Zur Colorimetrischer Bestimmung der Phosphorsäure (Einfluss der Säurekonzentration auf die Reduktion der Phosphormolybdänsäure durch Aminonaphthalsulfonsäure). *Chem. Ber.*, 81, 438.
- CENTELEGHE (J. L.), MILLIERE (J. R.) VEILLET (L.) et WEBER (F.) (1971). — Aspects physico-chimiques et microbiologiques du salage en saumure des pâtes molles moisisées. *La Technique Laitière* du 10 juillet 1971.
- LACRAMPE (J. L.), HARDY (J.), RAMET (J. P.) et WEBER (F.) (1971). — Contribution à l'étude de l'évolution chimique et du traitement des saumures de fromagerie. *Le Lait*, 51, 158.
- LAMOTTE (M.) (1971). — Initiation aux méthodes statistiques en biologie. *Editeurs : Masson et Cie*, Paris.
- LINDEN (G.) (1971). — Applications de la spectrophotométrie d'absorption atomique dans les laboratoires d'industrie alimentaire. *Industrie Alimentaire Agr.*, 88, 793.
- KERIMOV (G. G.) (1962). — Maintenance of optimal acidity in brine an important factor for improving the quality of brine cheese. *XVI^e Congr. Int. de Laiterie*. V.B., 701.
- MANSOUR (A.) et ALAIS (C.) (1972). — Etude du salage et de l'affinage du fromage en saumure. Aspect biochimique : évolution de la composition du fromage et rendement. *Le Lait*, 52, 515.
- VIARD (M.) et DEVEAU (J.) (1972). — Epuration chimique et stérilisation microbologique par traitement des saumures utilisées dans l'industrie alimentaire et en particulier dans l'industrie fromagère. *Le Lait*, 52, 21.
- ZIVKOVIC (Z.) (1964). — Chemical changes in brine during the ripening of soft white cheese. *J. Dairy Sci. Abst.*, 26, 287.

Reçu pour publication en juillet 1972.