

Effets de différents traitements de correction sur les aptitudes à la coagulation des laits de chèvre, de brebis et de vache chauffés

Florent REMEUF*, Ketsia RAYNAL

Laboratoire de Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires,
INRA-INA Paris Grignon, CBAI, 78850 Thiverval-Grignon, France

(Reçu le 8 novembre 1999 ; accepté le 24 octobre 2000)

Abstract — Effect of calcium addition, acidification, ultrafiltration and storage on renneting properties of heated goat's, ewe's and cow's milks. The effects of calcium addition, acidification, protein concentration by ultrafiltration and 24 h storage at 25 °C have been studied in cow's milk, goat's milk and ewe's milk heated at 80 °C during 1 and 10 min. Among the three types of milk, cow's milk is the one whose renneting properties were the most strongly impaired by heating. Technological treatments which were applied after heating, especially acidification, had marked relative effects in that milk. But they were unable to restore a gelification kinetic compatible with a cheesemaking process, when milk was heated at 80 °C for 10 min. Goat's milk was characterized by the best ability to recover coagulating properties close to that of fresh milk, even after heating for 10 min at 80 °C. Excepted for whey draining capacity, ewe's milk underwent few changes due to heat treatment. After the most severe heat treatment, the strong decrease of whey draining capacity of ewe's milk could never be compensated by any of the technological treatments tested, as it never exceeded 10% of the volume obtained for fresh milk.

small ruminants' milk / heating / correction treatment / physicochemical property / rennet coagulation

Résumé — Les effets de l'addition de calcium, de l'acidification, de la concentration en protéines par ultrafiltration et du maintien à 25 °C pendant 24 h ont été étudiés sur des laits de vache, de chèvre et de brebis chauffés pendant 1 ou 10 min à 80 °C. Des trois types de lait, le lait de vache est celui dont l'aptitude à la coagulation enzymatique est la plus altérée par les traitements thermiques. Les traitements de correction testés, notamment l'acidification, ont des effets marqués pour ce lait. Ils sont cependant nettement insuffisants pour restaurer une cinétique de gélification compatible avec le processus fromager, après un chauffage à 80 °C pendant 10 min. Le lait de chèvre présente la meilleure capacité à retrouver des aptitudes à la coagulation proches de celles du lait frais, même après un

* Correspondance et tirés-à-part
Tél. : (33) 1 30 81 53 83 ; fax : (33) 1 30 81 55 97 ; email : remeuf@grignon.inra.fr

chauffage de forte intensité. Le lait de brebis, quant à lui, subit peu de perturbations sous l'effet du chauffage, excepté une diminution importante du volume de sérum à l'égouttage. Or, après un chauffage de 10 min à 80 °C, les traitements de correction testés sont inefficaces pour compenser cette perte d'aptitude à l'égouttage qui ne dépasse jamais 10 % de celle obtenue pour le lait frais.

lait de petit ruminant / chauffage / traitement de correction / propriété physico-chimique / coagulation présure

1. INTRODUCTION

En fabrication fromagère, les laits sont chauffés afin de réduire leurs charges microbiennes mais ces traitements thermiques engendrent une modification structurale des micelles de caséine qui peut entraîner une diminution de l'aptitude à la coagulation par emprésurage des laits. Ces observations s'appuient sur de nombreuses données expérimentales concernant le lait de vache et dans une bien moindre mesure les laits de petits ruminants.

La conséquence majeure du chauffage est la dénaturation des protéines solubles. La β -lactoglobuline dénaturée se fixe à la surface des micelles, par l'établissement d'un pont disulfure avec la caséine κ [6]. Il en résulte une réduction de l'accessibilité de la chymosine au site d'hydrolyse de la caséine κ , mais aussi un ralentissement de l'agrégation des micelles, aboutissant à la formation d'un gel mou [41]. Pour pallier le manque de fermeté des gels présure issus de laits chauffés, la concentration protéique peut être augmentée. Il a été en effet démontré pour des laits frais que la fermeté des gels est corrélée positivement avec la concentration en protéines tant pour l'espèce bovine [10, 29, 38] que pour les espèces caprine et ovine [24, 30]. Une augmentation de la teneur en caséines est donc un moyen d'accroître la fermeté de gel d'un lait frais et les mêmes résultats peuvent être escomptés pour les laits chauffés.

Il est établi également que le chauffage engendre une précipitation du calcium soluble sous forme de phosphate de calcium [25, 33] dont la nature ne serait pas iden-

tique à celle du phosphate de calcium colloïdal initialement présent dans la micelle [41]. Or, il a été montré que les deux formes de calcium (soluble et colloïdal) jouent un rôle dans la coagulation présure et par conséquent toute modification de l'équilibre calcique peut nuire à la formation et au raffermissement du gel [48]. Par un effet de réversibilité lors du refroidissement des laits chauffés [25] une certaine fraction du calcium colloïdal se solubilise. Pour des intensités de chauffages modérées, à une température inférieure à 90 °C, la restauration des équilibres calciques est quasiment complète après quelques heures de maintien à basse température [12]. En pratique, la concentration en calcium soluble peut être artificiellement augmentée par un ajout de chlorure de calcium [2, 18]. L'acidification a le même effet par solubilisation d'une partie du calcium colloïdal [19]. En outre, elle provoque une réduction de la charge de surface des micelles [17], ce qui facilite le rapprochement de celles-ci et permet ainsi de combler le retard à la coagulation des laits de vache chauffés et de rétablir une fermeté convenable [41].

Les différences entre les laits de vache, de brebis et de chèvre, notamment en matière d'équilibres phosphocalciques et de caractéristiques micellaires [10, 13, 23, 30, 38], laissent à penser que les connaissances concernant le comportement technologique du lait bovin ne sont pas nécessairement transposables aux laits de petits ruminants. Comme le montrent certains travaux antérieurs, les effets du chauffage sont moins marqués pour les laits de chèvre et de brebis que pour le lait de vache [1, 21, 28]. Or les données concernant l'incidence de traite-

ments visant à corriger les effets du chauffage sont quasiment inexistantes pour les laits de petits ruminants. Dans cette étude, nous avons comparé les comportements des laits de brebis et de chèvre vis-à-vis de traitements tels que l'ajout de calcium, l'acidification et l'ultrafiltration appliqués après un chauffage à 80 °C pendant 1 et 10 min. Nous avons également cherché à évaluer le degré de réversibilité des modifications liées au chauffage lors d'un stockage à 25 °C pendant 24 h. Les résultats sont discutés et analysés au regard de ceux obtenus pour le lait de vache.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1. Échantillons de lait

Les laits crus de vache, de brebis et de chèvre ont été recueillis en milieu de lactation auprès des stations expérimentales INRA de Brétigny-sur-Orge (France), la Fage (France) et Grignon (France) respectivement. Les prélèvements ont été effectués juste après la traite et additionnés d'azohydrate de sodium (0,4 g·L⁻¹) et de phenylmethylsulphonyl fluoride (0,045 g·L⁻¹) afin de pouvoir être conservés à 12 °C pendant 4 j sans développement bactérien et sans protéolyse notable. Les laits ont été écrémés par centrifugation à 600 × g pendant 15 min et le pH standardisé à 6,5 par bullage de CO₂ pour les laits de chèvre et de brebis et par ajout d'HCl 1N pour le lait de vache. Le lait conservé à 12 °C est utilisé comme lait témoin et sert de référence pour exprimer en valeur relative les résultats obtenus pour les différentes déterminations effectuées sur les laits chauffés.

2.2. Traitements thermiques

Un système de chauffage constitué de tubes inox plongés dans un bain-marie, décrit par Raynal et Remeuf [28] a été utilisé.

La température de chauffage est de 80 °C, pour des temps de traitement de 1 et 10 min de façon à obtenir une dénaturation des protéines solubles moyenne (50 %) et maximale (100 %) (d'après Raynal et Remeuf [28]).

2.3. Traitements de corrections

Trois types de traitements de correction sont appliqués aux laits chauffés : la concentration par ultrafiltration, l'ajout de calcium et l'ajustement du pH. En outre, des essais de maintien des laits à 25 °C pendant 24 h, visant à évaluer la réversibilité des modifications observées après chauffage, ont été réalisés. L'ultrafiltration des laits est effectuée à 20 °C dans une cellule Amicon munie d'une membrane de seuil de coupure 10 000 g·mol⁻¹. Le facteur de réduction volumique est de 1,2. L'ajustement du pH après chauffage est assuré par bullage de CO₂ pour les trois types de lait. Deux valeurs de pH sont retenues : 6,3 après le traitement à 80 °C pendant 1 min et 6,2 après le traitement à 80 °C pendant 10 min. Deux quantités de calcium, ajoutées sous forme de chlorure de calcium, sont testées : 3 mmol·L⁻¹ pour les laits de vache et de chèvre et 5 mmol·L⁻¹ pour le lait de brebis (c'est-à-dire environ 10 % du calcium total de chaque lait). Après addition de calcium, le pH est réajusté à 6,5 par ajout de NaOH 0,1 N. Après l'acidification, comme après l'ajout de calcium, le lait est maintenu à température ambiante pendant une heure pour permettre aux équilibres physico-chimiques de s'établir.

2.4. Analyses physico-chimiques

Les teneurs en calcium soluble et total sont déterminées selon une méthode fluorimétrique à l'aide d'un appareil de type Corning calcium analyzer 940 (Corning, Halstead, CO9 2DX, UK). Le calcium total est dosé directement sur le lait et le calcium

soluble est mesuré sur le surnageant d'ultracentrifugation à $80\,000 \times g$ pendant 70 min à 20 °C. Le calcium soluble est converti en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de lait écrémé sur la base de la teneur en caséine du lait et le calcium colloïdal est calculé en faisant la différence entre calcium total et calcium soluble.

Le diamètre moyen des micelles est mesuré avec un analyseur de particule Coultronics N4 (Coulter Electronics, Miami, FL 33116-9015, USA) selon le protocole décrit par Remeuf et al. [30].

2.5. Aptitude à la coagulation par la présure et à l'égouttage

Afin de travailler avec le même lot de présure ($520 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de chymosine, Naturren, Chr. Hansen, France) durant toute la série d'expériences, celle-ci a été diluée au 1/75^e dans un tampon pipérazine $25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 5,5, répartie par fractions de 5 mL puis congelée à -20 °C. Pour chaque essai, 4 mL de cette présure diluée au 1/75 sont ajoutés à 200 mL de lait traité ou frais dont la température est préalablement équilibrée à 30 °C pendant 30 min. Cet instant est le temps zéro. Des échantillons issus de ces 200 mL de lait emprésuré sont utilisés pour les mesures de coagulation à 30 °C effectuées avec un Formagraph ($3 \times 10 \text{ mL}$), un Rhéomètre RT10 (5 mL), et pour les tests d'aptitude à l'égouttage ($2 \times 25 \text{ mL}$).

Le suivi de la coagulation à l'aide du Formagraph permet la détermination de trois paramètres [46] : le temps de prise (TPR), le temps mis pour obtenir un écartement de 20 mm des branches de l'enregistrement du Formagraph (K_{20}), enfin l'estimation de la fermeté du gel par la valeur de l'écartement 15 min après le temps de prise (A_{15}).

Des mesures en régime dynamique sont également effectuées pendant la formation du gel présure à l'aide du rhéomètre RT 10 (Haake Karlsruhe, D-7500, Allemagne) selon le protocole décrit par Raynal et

Remeuf [28]. La courbe du module de fermeté $G^* = f(t)$, ajustée au modèle de Scott-Blair et Burnett [32], permet d'estimer G^*_{3600} , la valeur du module viscoélastique 1 h après le temps de prise [28].

L'aptitude à l'égouttage est déterminée par la méthode utilisée par Pellegrini et al. [23]. 25 mL de lait préalablement emprésuré sont placés dans un bécher de 50 mL à 30 °C. Au bout d'une heure, le gel est découpé à l'aide d'un petit tranche-caillé en douze cubes de 1 cm de côté. Une grille est placée sur le bécher, et après une heure supplémentaire à 30 °C, le lactosérum recueilli par inclinaison du bécher pendant une minute est pesé. La quantité de sérum obtenue, exprimée en mL en considérant une masse volumique égale à $1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, définit le volume d'égouttage (V_e).

3. RÉSULTATS

3.1. Paramètres physico-chimiques

3.1.1. Équilibres calciques

La quantité de calcium soluble diminue de 5 à 10 % après 1 min de traitement à 80 °C et de 10 à 17 % après 10 min, selon le type de lait (Fig. 1). Une période de maintien à 25 °C pendant 24 h, consécutive au chauffage, ne permet pas de compenser complètement la modification des équilibres calciques des laits due au traitement thermique. En effet, la quantité de calcium soluble ne représente, après maintien 24 h à 25 °C, que 92, 94 et 95 % du calcium soluble initial (soit $408 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $355 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et $409 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) après un chauffage de 1 min et 90, 91 et 93 % (soit $399 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $344 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et $401 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) après un chauffage de 10 min pour les laits de brebis, de chèvre et de vache respectivement.

L'ultrafiltration qui suit le chauffage conduit à une légère augmentation de la concentration en calcium soluble pour le

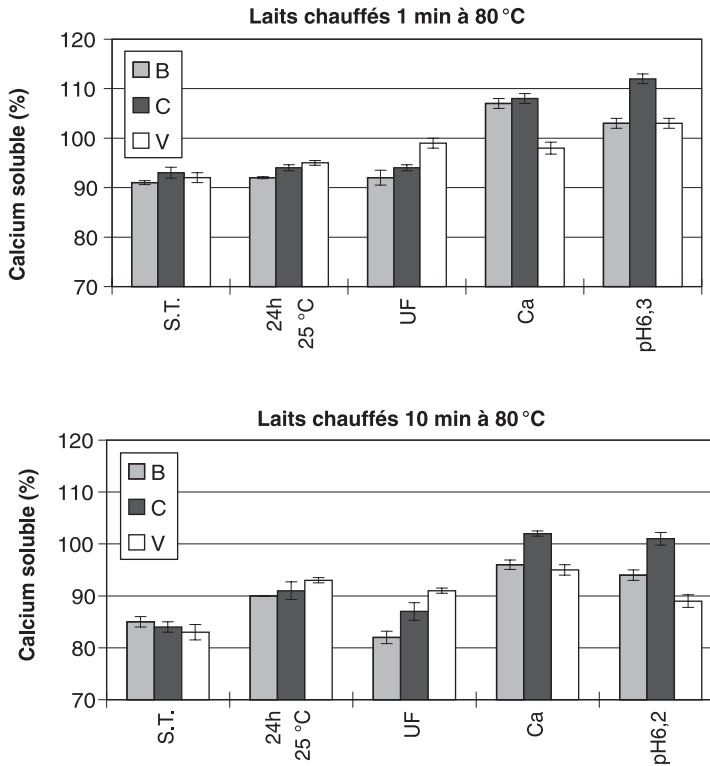


Figure 1. Effets des traitements de correction sur la concentration en calcium soluble. Les valeurs (moyennes de 3 mesures) sont données en pourcentage rapporté à la concentration initiale du lait frais (= 100), respectivement 444, 378 et 431 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dans les laits de brebis (B), chèvre (C) et vache (V). ST = sans traitement, 24 h 25 °C = conservation pendant 24 h à 25 °C, UF = ultrafiltration avec un facteur de concentration volumique de 1,2, Ca = ajout de 3 ou 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de calcium, pH6,3(2) = acidification à pH6,3(2).

Figure 1. Effect of correction treatments on diffusible calcium concentration. Values (means of 3 measures) are expressed as percent of initial concentration in fresh milk (= 100), respectively 444, 378, and 431 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in ewe's (B), goat's (C) and cow's (V) milk. ST = without treatment, 24 h 25°C = storage for 24 h at 25 °C, UF = ultrafiltration to a concentration factor of 1.2, Ca = addition of 3 or 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ of calcium, pH6,3(2) = acidification to pH6.3(2).

lait de vache (Fig. 1), mais pas pour les laits de chèvre et de brebis.

Après un chauffage de 1 min à 80 °C, l'addition de chlorure de calcium aux doses de 3 mmol et 5 mmol par litre de lait permet d'obtenir une concentration en calcium so-

luble légèrement supérieure à celles des laits de chèvre et de brebis crus respectivement, alors que pour le lait de vache, la dose de 3 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ permet de retrouver une concentration en calcium soluble pratiquement identique à celle du lait frais. L'effet le

plus marqué de l'addition de calcium est observé sur le lait de chèvre, pour les deux intensités de chauffage.

Une diminution de 0,2 unités pH, appliquée aux laits ayant subi un traitement thermique à 80 °C pendant 1 min, conduit à des teneurs en calcium supérieures à celles du lait frais. Pour les laits traités pendant 10 min à 80 °C, une diminution de 0,3 unités pH provoque une nette augmentation de la concentration en calcium soluble puisque celle-ci atteint entre 90 % (lait de vache) et 100 % (lait de chèvre) de celle des laits crus.

3.1.3. Dimensions micellaires

La taille moyenne des micelles augmente de 4 % au maximum pour le lait de vache après le chauffage le plus intense et de 8 % pour le lait de chèvre. Quant aux micelles ovines, leur diamètre moyen passe de 201 nm à 298 nm après un chauffage à 80 °C pendant 10 min, soit une augmentation de près de 50 %. L'accroissement de taille est du même ordre de grandeur pour un chauffage d'une minute. Ces données sont très comparables à celles rapportées dans une étude précédente [28]. Aucun des moyens de correction testés ne modifie les dimensions micellaires, du moins avec la méthode de mesure employée.

3.2. Aptitude des laits à la coagulation par la présure et capacité des gels à l'égouttage

3.2.1. Réaction enzymatique et phase d'agrégation

Le temps de prise « Formagraph » (TPR) du lait de vache passe de 1 300 s à 1 560 s après 1 min de chauffage à 80 °C et atteint 3 120 s après 10 min, alors que les temps de prise des laits de petits ruminants sont très peu affectés (Fig. 2).

Après un chauffage d'intensité moyenne (Fig. 2), le maintien des laits à 25 °C pen-

dant 24 h ne modifie pas ou peu le temps de prise du gel. Un léger allongement du temps de coagulation est même observé pour les trois types de lait, après un chauffage à 80 °C pendant 10 min et un maintien du lait 24 h à 25 °C (Fig. 2).

L'ultrafiltration du lait chauffé engendre une augmentation du temps de prise dans le lait de chèvre uniquement. Après un chauffage à 80 °C pendant 10 min, le temps de prise n'est pas modifié de manière significative par l'ultrafiltration pour les laits de vache et de brebis (Fig. 2), alors qu'il augmente d'environ 45 % dans le lait caprin, passant de 1 030 s à 1 430 s.

La standardisation du pH et l'addition de calcium raccourcissent les temps de prise, mais à des degrés divers selon les espèces (Fig. 2). En ce qui concerne l'addition de calcium, l'effet le plus important est obtenu pour le lait de vache, en particulier après un traitement thermique de forte intensité. La diminution du temps de prise après ajout de calcium est en proportion moins importante chez la brebis et apparaît non significative chez la chèvre. Les effets de l'acidification sont également les plus marqués pour les laits de brebis et de vache. Le lait bovin traité à 80 °C pendant 10 min, et ajusté à pH 6,2, retrouve un temps de prise identique à celui du lait frais, alors que le lait chauffé dont le pH n'est pas ajusté présente un temps de prise 2,4 fois supérieur au lait cru.

3.2.2. Cinétique de raffermissement

Après 1 min à 80 °C, le paramètre K_{20} du Formagraph est multiplié par 1,4, 1,6 et 2 (soit 7,6 min, 19 min et 44,8 min) pour les laits ovin, caprin et bovin respectivement (on admet que K_{20} reflète la vitesse de raffermissement des gels). Après un traitement thermique de 10 min, K_{20} est multiplié par 2,9 pour le lait de chèvre (34,5 min) et par 1,1 pour le lait de brebis (5,9 min), alors que pour le lait de vache cette variable n'est pas mesurable (Fig. 3). Il s'agit d'un

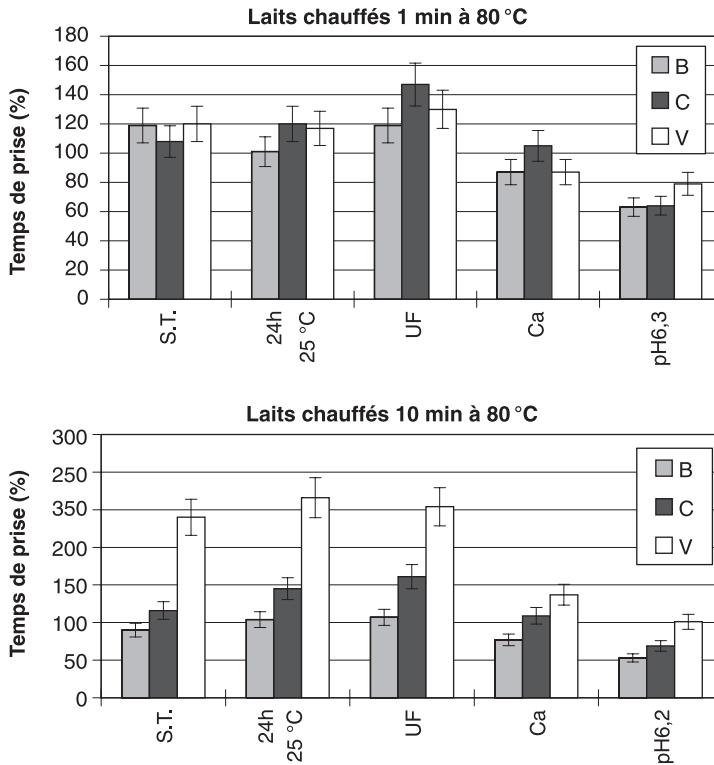


Figure 2. Effets des traitements de correction sur le temps de prise. Les valeurs (moyennes de 3 mesures) sont données en pourcentage rapporté à la concentration initiale du lait frais (= 100), respectivement 1 110, 888 et 1 300 s dans les laits de brebis (B), chèvre (C) et vache (V). ST = sans traitement, 24 h 25 °C = conservation pendant 24 h à 25 °C, UF = ultrafiltration avec un facteur de concentration volumique de 1,2, Ca = ajout de 3 ou 5 mmol·L⁻¹ de calcium, pH6,3(2) = acidification à pH6,3(2).

Figure 2. Effect of correction treatments on rennet clotting time. Values (means of 3 measures) are expressed as percent of initial concentration in fresh milk (= 100), respectively 1 110, 888 and 1 300 s in ewe's (B), goat's (C) and cow's (V) milk. ST = without treatment, 24 h 25 °C = storage for 24 h at 25 °C, UF = ultrafiltration to a concentration factor of 1.2, Ca = addition of 3 or 5 mmol·L⁻¹ of calcium, pH6,3(2) = acidification to pH6.3(2).

résultat connu et les données obtenues ici concordent avec celles déjà publiées dans la littérature [1, 21, 28].

Une période de conservation à 25 °C, consécutive à un traitement thermique de

1 min à 80 °C, semble avoir peu d'effet sur la valeur du K₂₀ des trois types de laits, sauf peut-être pour le lait de vache pour lequel une diminution mesurable de ce paramètre est notée. Après un chauffage plus intense

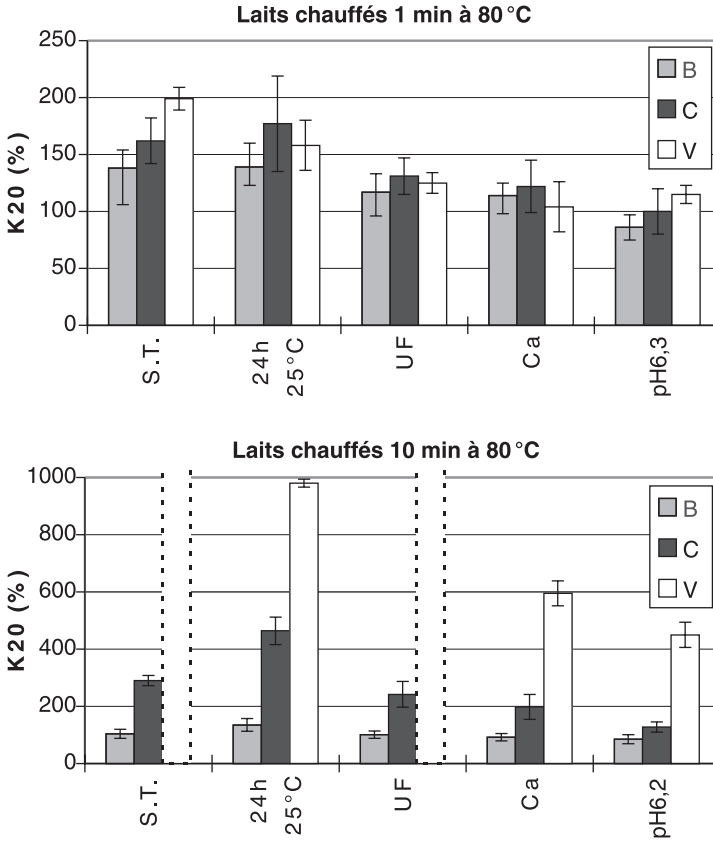


Figure 3. Effets des traitements de correction sur le temps de raffermissement K_{20} des gels. Les valeurs (moyennes de 3 mesures) sont données en pourcentage rapporté à la concentration initiale du lait frais (= 100), respectivement 5,4, 11,9 et 22,4 min dans les laits de brebis (B), chèvre (C) et vache (V). ST = sans traitement, 24 h 25 °C = conservation pendant 24 h à 25 °C, UF = ultrafiltration avec un facteur de concentration volumique de 1,2, Ca = ajout de 3 ou 5 mmol·L⁻¹ de calcium, pH6,3(2) = acidification à pH6,3(2).

Figure 3. Effect of correction treatments on the strengthening time K_{20} . Values (means of 3 measures) are expressed as percent of initial concentration in fresh milk (= 100), respectively 5.4, 11.9 and 22.4 min in ewe's (B), goat's (C) and cow's (V) milk. ST = without treatment, 24 h 25 °C = storage for 24 h at 25 °C, UF = ultrafiltration to a concentration factor of 1.2, Ca = addition of 3 or 5 mmol·L⁻¹ of calcium, pH6,3(2) = acidification to pH6.3(2).

du lait, sa conservation à 25 °C pendant 24 h ralentit de façon très nette la cinétique de raffermissement des gels de lait de chèvre avec, par exemple, la valeur du K_{20} multipliée par 1,6 par rapport au lait chauffé

non conservé. Ceci n'est pas observé avec du lait chauffé à 80 °C pendant 1 min. Pour le lait de brebis, on note une augmentation plus faible puisque l'on passe de 5,6 min pour le lait chauffé à 80 °C pendant 10 min

et non traité, à 7,3 min après conservation 24 h à 25 °C. Pour le lait de vache, le K_{20} , devient mesurable après une période de conservation de 24 h à 25 °C après son traitement thermique (Fig. 3), la valeur étant toutefois multipliée par 9,8 (219 min) par rapport au lait cru (22,4 min).

La concentration du lait par ultrafiltration améliore la vitesse de raffermissement des gels. La diminution de K_{20} est plus marquée pour le chauffage court que pour le chauffage long et pour le lait de vache que pour les laits de brebis et de chèvre : les valeurs passent de 44,8 min à 28 min, soit 200 % et 125 % de la valeur du K_{20} du lait frais de vache. Toutefois, après un chauffage de 10 min à 80 °C, l'ultrafiltration ne permet pas d'obtenir un K_{20} mesurable pour le lait de vache. Après un traitement identique, le K_{20} du lait de brebis reste proche de celui du lait frais et la valeur du K_{20} du lait caprin chauffé passe de 290 % de celle du lait frais (34,5 min) à 240 % du K_{20} du lait cru (28,6 min).

L'ajout de calcium contribue à réduire la valeur du K_{20} pour les laits caprins et bovins pour les deux durées de traitement thermique. On notera que la cinétique de raffermissement (K_{20}) devient mesurable au Formagraph pour le lait de vache traité à 80 °C pendant 10 min. La vitesse de raffermissement du gel ovin, quant à elle, ne semble pas être influencée significativement par l'ajout de calcium.

Après un chauffage de 1 min à 80 °C, une acidification à pH 6,3 permet de rétablir des valeurs de K_{20} proches de celles du lait frais : 86 %, 100 % et 120 % de la valeur initiale pour les laits de brebis, chèvre et vache respectivement. Pour le chauffage le plus intense, un abaissement du pH à 6,2 a une incidence très nette sur la valeur du K_{20} qui passe de 34,5 min à 15,2 min pour le lait de chèvre (290 % et 128 % par rapport au lait cru) et de 5,6 min à 4,6 min pour le lait de brebis (103 % à 85 % du lait cru) (Fig. 3).

Le paramètre A_{15} fourni par le Formagraph reflète la fermeté d'un gel. Le traitement thermique entraîne une diminution importante du A_{15} : la fermeté du gel présure est surtout plus faible pour les gels issus de lait de vache chauffés (Fig. 4). Le maintien du lait chauffé à 25 °C pendant 24 h, sans effet notable après un chauffage de faible intensité, conduit à une diminution encore un peu plus forte de la fermeté de gel à la suite du chauffage 10 min – 80 °C des laits. Globalement, l'ultrafiltration des laits chauffés n'a qu'un effet limité sur le paramètre A_{15} . On observe toutefois un effet un peu plus marqué pour les laits bovins et ovins que pour le lait de chèvres. Les gels de lait de brebis ne subissent qu'une faible variation de A_{15} après chauffage, la correction, même légère, apportée par l'ultrafiltration permet un retour à 95 % de la valeur du lait frais.

L'ajout de calcium après chauffage permet d'accroître la fermeté des gels de lait de vache chauffé longuement, mais cette fermeté demeure largement inférieure à celle d'un gel issu de lait cru. Pour les gels caprins et surtout ovins, l'effet du calcium apparaît beaucoup plus limité (Fig. 4).

Pour les trois types de lait, après un chauffage de 1 min à 80 °C, l'acidification à pH 6,3 permet de retrouver une fermeté de gel (A_{15}) égale à environ 90 % de celle obtenue pour les laits crus. Après un chauffage de 10 min, l'ajustement ultérieur du pH à 6,2 permet d'obtenir une amélioration relative de la fermeté du gel bovin. Cependant le A_{15} ne représente que 25 % de la valeur du A_{15} obtenu pour le lait cru (3,6 mm contre 14,5 mm). Dans les laits de chèvre et de brebis, l'effet de l'acidification est plus limité en valeur relative.

Après un chauffage de faible intensité, le module viscoélastique des gels présure, G^*_{3600} , mesuré 1 h après le temps de prise, est abaissé à 80 %, 60 % et 40 % des valeurs initiales pour les laits de chèvre, de vache et de brebis (Fig. 5). Le chauffage à 80 °C pendant 10 min entraîne une baisse

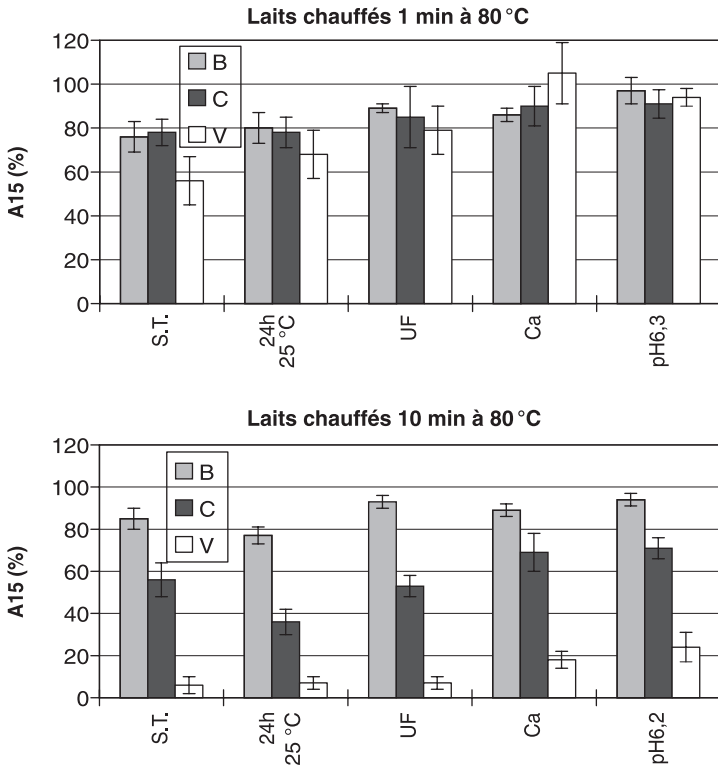


Figure 4. Effets des traitements de correction sur l'indice de fermeté A_{15} des gels. Les valeurs (moyennes de 3 mesures) sont données en pourcentage rapporté à la concentration initiale du lait frais (= 100), respectivement 38,5, 22,4 et 14,5 mm pour les laits de brebis (B), chèvre (C) et vache (V). ST = sans traitement, 24 h 25 °C = conservation pendant 24 h à 25 °C, UF = ultrafiltration avec un facteur de concentration volumique de 1,2, Ca = ajout de 3 ou 5 mmol·L⁻¹ de calcium, pH6,3(2) = acidification à pH6,3(2).

Figure 4. Effect of correction treatments on the firmness parameter A_{15} . Values (means of 3 measures) are expressed as percent of initial value for fresh milk (= 100), respectively 38.5, 22.4 and 14.5 mm in ewe's (B), goat's (C) and cow's (V) milk. ST = without treatment, 24 h 25 °C = storage for 24 h at 25 °C, UF = ultrafiltration to a concentration factor of 1.2, Ca = addition of 3 or 5 mmol·L⁻¹ of calcium, pH6,3(2) = acidification to pH6.3(2).

de fermeté du même ordre de grandeur pour le gel ovin, plus marquée pour le gel caprin, alors que G^*_{3600} devient non mesurable pour le lait de vache. Comme pour les autres variables caractérisant le raffermissement, la conservation du lait chauffé à

25 °C durant 24 h n'améliore pas, voire diminue, la valeur du G^* des gels de laits traités thermiquement. La concentration par ultrafiltration des laits chauffés a un effet significatif sur ce paramètre. Ainsi, la fermeté de gel des laits chauffés 1 min

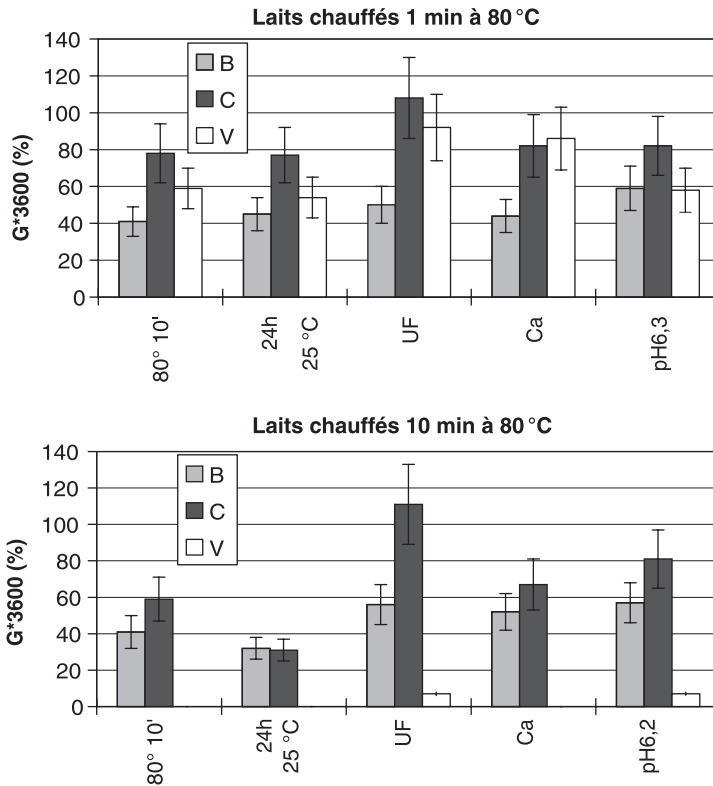


Figure 5. Effets des traitements de correction sur le module visco-élastique G^* des gels mesuré 3 600 s après le temps de prise. Les valeurs (moyennes de 2 mesures) sont données en pourcentage rapporté à la concentration initiale du lait frais (= 100), respectivement 598, 97 et 73 Pa pour les laits de brebis (B), chèvre (C) et vache (V). ST = sans traitement, 24 h 25 °C = conservation pendant 24 h à 25 °C, UF = ultrafiltration avec un facteur de concentration volumique de 1,2, Ca = ajout de 3 ou 5 mmol·L⁻¹ de calcium, pH6,3(2) = acidification à pH6,3(2).

Figure 5. Effect of correction treatments on the viscoelastic modulus G^* measured 3 600 s after the rennet clotting time. Values (means of 2 measures) are expressed as percent of initial value for fresh milk (=100), respectively 598, 97 and 73 Pa in ewe's (B), goat's (C) and cow's (V) milk. ST = without treatment, 24 h 25 °C = storage for 24 h at 25 °C, UF = ultrafiltration to a concentration factor of 1.2, Ca = addition of 3 or 5 mmol·L⁻¹ of calcium, pH6.3(2) = acidification to pH6.3(2).

passé de 40 % (239 Pa) à environ 75 % (449 Pa) de la valeur du lait cru pour le lait de brebis, de 80 % (78 Pa) à 105 % (102 Pa) pour le lait de chèvre et de 60 % (44 Pa) à 90 % (66 Pa) pour le lait de vache. Après un chauffage de 10 min l'amélioration est encore plus nette la fermeté passe de 60 % (58 Pa) à 110 % (107 Pa) de la va-

leur obtenue pour le lait cru de chèvre et de 40 % (239 Pa) à 80 % (478 Pa) pour le lait de brebis. Après un tel chauffage, la concentration volumique par un facteur 1,2 permet d'obtenir une mesure au rhéomètre de la fermeté de gel du lait de vache. Toutefois, la valeur ne représente que 7 % de celle du lait cru.

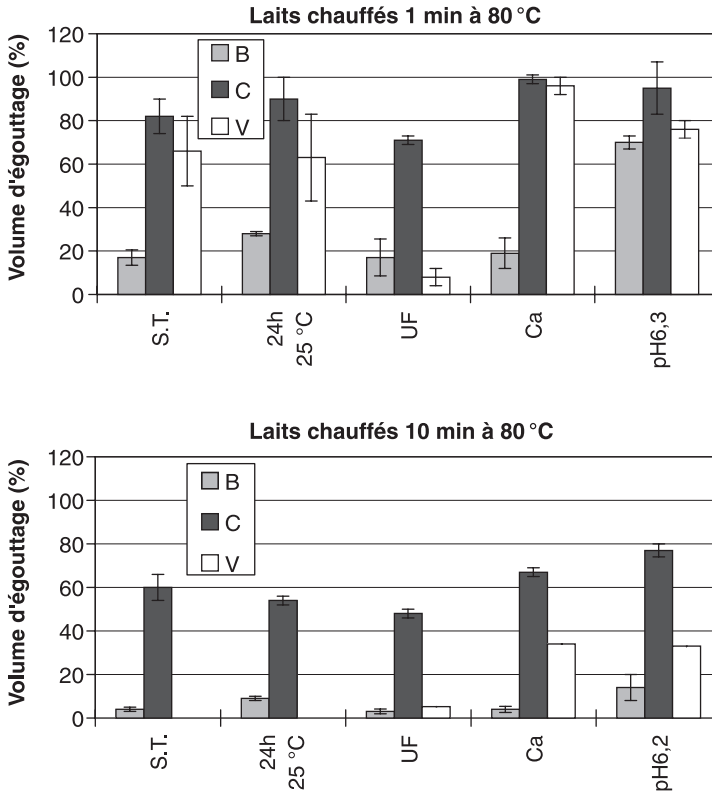


Figure 6. Effets des traitements de correction sur le volume d’égouttage des gels. Les valeurs (moyennes de 2 mesures) sont données en pourcentage rapporté à la concentration initiale du lait frais (= 100), respectivement 6,2, 10,1 et 7,5 mL pour les laits de brebis (B), chèvre (C) et vache (V). ST = sans traitement, 24 h 25 °C = conservation pendant 24 h à 25 °C, UF = ultrafiltration avec un facteur de concentration volumique de 1,2, Ca = ajout de 3 ou 5 mmol·L⁻¹ de calcium, pH6,3(2) = acidification à pH6,3(2).

Figure 6. Effect of correction treatments on the whey draining capacity. Values (means of 2 measures) are expressed as percent of initial value for fresh milk (= 100), respectively 6.2, 10.1 and 7.5 mL in ewe’s (B), goat’s (C) and cow’s (V) milk. ST = without treatment, 24 h 25 °C = storage for 24 h at 25 °C, UF = ultrafiltration to a concentration factor of 1.2, Ca = addition of 3 or 5 mmol·L⁻¹ of calcium, pH6,3(2) = acidification to pH6.3(2).

Après un traitement thermique de 1 min à 80 °C, l’ajout de calcium augmente la valeur de G^*_{3600} des gels présure bovins et caprins. Après un chauffage de plus forte intensité, l’addition de calcium a

cependant un effet limité sur cette variable. Concernant le lait de brebis, l’incidence de l’ajout de calcium apparaît uniquement significative après un chauffage de 10 min à 80 °C.

Enfin, pour les deux intensités de chauffage, l'acidification ne modifie que peu la valeur de G^*_{3600} (Fig. 5). Dans tous les cas, la standardisation du pH demeure largement insuffisante pour rétablir une fermeté de gel, mesurée par le paramètre G^*_{3600} , équivalente à celle du lait frais.

3.2.3. *Aptitude à l'égouttage*

L'aptitude des gels à l'égouttage est fortement dégradée par les traitements thermiques pour les laits de brebis, beaucoup moins pour ceux de chèvre. Avec le lait de vache, l'effet du chauffage est intermédiaire (Fig. 6). Rappelons qu'un traitement de 10 min à 80 °C provoque un très fort ralentissement de la cinétique de coagulation. Ainsi, les gels bovins ne sont pas suffisamment fermes pour permettre une mesure du volume d'égouttage.

La conservation à 25 °C des laits chauffés n'a pas d'effet notable sur le volume d'égouttage des gels (Fig. 6).

La concentration du lait par ultrafiltration réduit la capacité d'exsudation de lactosérum des gels, surtout pour le lait de vache. Après ultrafiltration, les volumes de sérum recueillis pour 25 mL de coagulum sont égaux respectivement à 7,2 mL, 1,1 mL et 0,6 mL pour les laits de chèvre, brebis et vache chauffés à 80 °C pendant 1 min, contre 8,3 mL, 1,1 mL et 5,0 mL pour les laits chauffés non ultrafiltrés. La même tendance est observée pour un chauffage plus intense sauf pour le lait de vache. En effet, lorsque celui-ci subit un chauffage de longue durée, l'ultrafiltration permet d'obtenir un égouttage du gel (0,4 mL) alors que le lait chauffé « non corrigé » ne s'égoutte pas.

Après un ajout de calcium aux laits de vache et de chèvre chauffés 1 min à 80 °C, les gels présentent tous deux une aptitude à l'égouttage égale à celle des gels issus des laits crus. Par contre, l'aptitude à l'égouttage des gels de lait de brebis n'est pas améliorée par ajout de calcium même pour une

augmentation de 5 mmol par litre de lait chauffé. Après un traitement thermique de 10 min, l'ajout de calcium améliore seulement l'aptitude à l'égouttage des gels de lait de vache ; la valeur atteint 34 % du volume obtenu pour un gel de lait cru (soit 2,5 mL contre 7,5 mL). Le volume de sérum exsudé par le gel ovin reste toujours très faible (0,3 mL).

L'effet d'une diminution du pH après un chauffage à 80 °C pendant 1 min est beaucoup plus marqué sur l'égouttage des gels de lait de brebis que sur les gels des deux autres types de lait (Fig. 6). Ainsi, le volume de sérum recueilli passe de 17 à 70 % de la valeur obtenue sur un gel issu de lait de brebis cru (1,1 à 4,3 mL), lorsque le pH du lait chauffé est ajusté à 6,3. Pour une acidification équivalente, les capacités d'exsudation de lactosérum des gels de laits de vache et de chèvre sont améliorées de 10 % environ, ce qui permet au gel caprin de récupérer une aptitude à l'égouttage équivalente à celle des gels de lait cru. Après un chauffage de 10 min, l'acidification à pH 6,2 permet au gel bovin de se reconstituer mais sa capacité à l'égouttage équivaut seulement à 30 % (2,3 mL) de celle obtenue avec le lait cru. À ce pH, le volume de sérum exsudé est égal à 7,8 mL pour le gel caprin, contre 6,1 mL pour le gel issu de lait de chèvre chauffé non acidifié, et de 0,9 mL pour le gel ovin, contre 0,3 mL pour le gel issu de lait de brebis chauffé non traité.

4. DISCUSSION

4.1. Réversibilité des modifications dues au chauffage

Un maintien des laits à 25 °C pendant 24 h, après un traitement thermique, a comme effet premier de restaurer partiellement les équilibres calciques par solubilisation du calcium micellaire. Selon plusieurs auteurs, les modifications d'équilibres

salins induites par un chauffage modéré du lait, à une température inférieure à 90 °C, présentent une réversibilité quasi totale, au bout de plusieurs heures de conservation à température ambiante [7, 12, 20]. La précipitation de phosphate de calcium sous l'effet d'un traitement thermique est compensée par un phénomène inverse de solubilisation lors du refroidissement. Pouliot et al. [25] suggèrent une solubilisation en deux temps. Après la dissociation du calcium lié aux caséines, il se produit une dissociation du phosphate de calcium natif, plus soluble que le phosphate de calcium précipité après chauffage du lait [33]. La réversibilité des équilibres phosphocalciques étant sous la dépendance du produit de solubilité de l'hydrogénophosphate de calcium, elle dépend de la température de stockage [25]. De ce point de vue, nos résultats diffèrent légèrement de ceux rapportés dans la littérature, puisque les concentrations en calcium soluble restent inférieures de 5 à 10 % aux concentrations initiales mesurées dans les différents types de laits frais. La réversibilité est donc partielle et tend à être plus faible dans les laits de petits ruminants que dans le lait de vache. Cette différence pourrait provenir de la technique utilisée pour séparer les phases. En effet, la concentration en calcium dans le surnageant d'ultracentrifugation, telle que nous la mesurons, est une mesure globale de la quantité de calcium présent sous forme de sels solubles, mais aussi de calcium associé à des micelles de très petite taille, non sédimentables (caséine dite « soluble »). Lors d'un traitement thermique, des phénomènes d'agrégation entre particules micellaires se produisent [34, 41], se traduisant par une augmentation de la taille moyenne des micelles. L'agrégation de micelles non centrifugeables pourrait réduire la quantité de caséine soluble dans les laits chauffés [34], expliquant ainsi la diminution non réversible de la quantité de calcium présente dans le surnageant d'ultracentrifugation. Cet effet serait accentué dans les laits de petits ruminants car les

phénomènes d'agrégation micellaires sont probablement favorisés par la faible stabilité colloïdale des micelles ovines et caprines [28].

La conservation à 25 °C des laits chauffés a un effet négatif sur le temps de prise, la vitesse de raffermissement et la fermeté des gels lorsque le traitement thermique appliqué est intense. Ce phénomène « d'hystérésis » a été déjà constaté par plusieurs auteurs [16]. Il pourrait provenir d'une modification du système colloïdal, due à la solubilisation probable d'une fraction du calcium micellaire natif. Il a en effet été montré par différents auteurs que le phosphate de calcium micellaire intervient dans la formation du gel présure [33, 48]. Selon Zoon et al. [48], le phosphate de calcium micellaire jouerait un rôle direct dans la formation de ponts entre micelles au sein du gel présure. Il pourrait être également responsable du maintien d'une structure micellaire rigide nécessaire à l'établissement des liaisons de différentes natures (hydrophobes et électrostatiques) qui conduisent à la gélification par voie enzymatique [39, 48]. Dans ces conditions, on peut concevoir que la dissociation d'une partie du phosphate de calcium natif conduise à un ralentissement des cinétiques d'agrégation et de formation des gels, ainsi qu'à une diminution du module viscoélastique du gel présure. Selon Lucey [16], un réarrangement du complexe caséine κ - β -lactoglobuline pourrait également intervenir lors du stockage, se traduisant par une diminution de la capacité à l'agrégation des micelles de paracaseïne.

La capacité des gels à l'égouttage est légèrement améliorée par une période de conservation à 25 °C, l'effet étant surtout notable pour le lait de brebis. Cet effet pourrait être lié à la baisse de fermeté des gels. En effet, selon Tarodo et al. [39], la diminution de la fermeté du gel présure favorise une meilleure aptitude à la déformation du réseau protéique se traduisant par une synérèse et un égouttage accru.

4.2. Concentration par ultrafiltration

La concentration par ultrafiltration a un effet attendu sur la répartition du calcium. En effet, la concentration en calcium colloïdal est multipliée par 1,2 et la concentration en calcium dans la phase soluble reste quasiment inchangée. La quantité de calcium soluble fixée aux protéines sériques est en effet trop faible pour que celle-ci augmente de manière significative dans le rétentat, compte tenu du facteur de réduction volumique appliqué.

Nous avons constaté que le temps de prise (TPR) augmente de manière significative après ultrafiltration des laits de chèvre chauffés 1 ou 10 min à 80 °C, alors que ce paramètre n'est pratiquement pas modifié par l'ultrafiltration dans les laits de brebis et de vache. Plusieurs auteurs relèvent également une augmentation du temps de prise dans les laits ultrafiltrés, tant dans des laits de vache [47] que dans des laits de brebis et de chèvre [8], mais d'autres travaux en revanche font état d'une diminution du temps de prise, notamment pour des facteurs de réduction volumique supérieurs à 2 [9, 20]. En théorie, l'hydrolyse enzymatique de la caséine κ est une réaction d'ordre 1 par rapport au substrat car, dans les conditions normales, la concentration en substrat est très inférieure à la constante de Michaelis K_m [3]. Il en résulte que la concentration par ultrafiltration accroît la vitesse de la réaction enzymatique. L'augmentation du temps de prise observée après ultrafiltration du lait caprin chauffé ne peut donc provenir que d'un ralentissement de la cinétique d'agrégation. Un mécanisme possible pour expliquer cet effet serait une augmentation du taux d'hydrolyse au seuil d'initiation de l'agrégation. En effet, l'ultrafiltration peut induire un déplacement de caséines solubles, notamment de caséine β , vers la micelle [43], ce qui pourrait se traduire par une augmentation du potentiel de surface et en conséquence une meilleure stabilité. La mobilité importante de la caséine β caprine [22] pourrait favoriser ce phénomène.

La concentration des laits chauffés par ultrafiltration permet d'améliorer la cinétique de raffermissement et la fermeté des gels présure comme le montrent la diminution des valeurs de K_{20} et l'augmentation des paramètres A_{15} et G^*_{3600} observées pour les trois types de lait. Toutefois, le facteur de concentration de 1,2 appliqué est insuffisant pour restaurer un comportement rhéologique mesurable dans le cas du lait de vache ayant subi un traitement thermique de forte intensité. De nombreux auteurs ont mis en évidence l'effet favorable de la concentration en caséines sur la vitesse de raffermissement et la fermeté des gels présure, tant pour le lait de vache [10, 11, 37, 38] que pour les laits de brebis et de chèvre [8, 24, 30]. Le lait de brebis, moins altéré par le chauffage, en ce qui concerne les paramètres K_{20} et A_{15} , retrouve un comportement rhéologique voisin de celui du lait frais pour ces mêmes paramètres. Pour cette espèce, le module visco-élastique mesuré 1 h après le temps de prise (G^*_{3600}) est cependant nettement diminué. Il apparaît ainsi que, pour ce lait, le début de la phase de raffermissement est peu perturbé par le chauffage alors que, sur une échelle de temps plus longue, la fermeté et la rétraction du gel sont beaucoup plus affectées par les traitements thermiques. D'autre part, l'ultrafiltration tend à accentuer la baisse du volume de sérum égoutté. En effet, l'augmentation de la concentration en matière sèche et par conséquent la diminution de la teneur en eau du lait engendrent mécaniquement un volume potentiel d'exsudation de sérum plus faible, comme l'ont montré plusieurs auteurs [4, 17, 23, 44].

4.3. Addition de calcium

Pour les trois espèces, l'ajout de chlorure de calcium aux laits chauffés augmente leur concentration en calcium soluble tout en engendrant une précipitation et un transfert de phosphate de calcium vers la phase micellaire [26]. En effet, l'augmentation de

calcium soluble, surtout pour la dose la plus importante, n'est pas directement proportionnelle à la quantité ajoutée au lait. Ces résultats sont en accord avec les données de Brulé et Fauquant [2] obtenues pour le lait de vache. La conséquence de cette modification des équilibres phosphocalciques est une réduction de la charge des micelles, diminuant ainsi les répulsions et favorisant les interactions hydrophobes entrant en jeu dans la coagulation, le raffermissement et la synérèse [15, 36]. L'établissement de ponts calciques inter-micellaires est probablement aussi favorisé par l'augmentation de la concentration en ions Ca^{++} [15].

Nos observations montrent qu'un ajout de calcium de $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ permet au lait bovin de retrouver la valeur de temps de prise du lait frais après un chauffage de 1 min à 80°C et conduit à une division par 1,8 du temps de prise après un chauffage de plus forte intensité. Les laits de brebis et de chèvre ne subissent qu'une faible augmentation du temps de prise sous l'effet du chauffage, qui apparaît efficacement corrigée par l'apport de calcium. L'ajout de calcium diminue légèrement le pH du lait mais nos essais ont été menés avec maintien du pH et c'est donc l'effet du calcium seul qui est observé. En ce qui concerne le lait de vache, nos observations concordent avec les données de la littérature. Ainsi, Marshall [18] constate qu'un lait de vache, chauffé à 95°C pendant 15 s, additionné de 3 à $4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de calcium et ajusté à pH 6,35, peut retrouver le même temps de coagulation que le lait frais à ce même pH. Pour un traitement plus intense de type UHT, van Hooydonk et al. [41] observent également une diminution du temps de prise après ajout de calcium jusqu'à $4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans un lait de vache, mais sans retour à la valeur du lait frais. Il n'y a pas, à notre connaissance de données antérieures équivalentes pour les laits de petits ruminants.

L'ajout de calcium améliore la vitesse de raffermissement des gels et renforce leur

fermeté, quel que soit le traitement (1 ou 10 min à 80°C) et le type de lait considéré sans toutefois permettre de retrouver des valeurs semblables à celles du lait frais. L'effet favorable de l'addition de calcium sur le comportement à la coagulation enzymatique du lait de vache est un phénomène connu et exploité en fromagerie. Cet effet reflète d'une part l'importance des interactions ioniques dans le processus de coagulation, et d'autre part le rôle majeur du phosphate de calcium colloïdal dans la formation du gel [18, 35, 42, 45, 48]. Nos résultats montrent cependant que l'addition de calcium après chauffage a un effet relativement moins marqué sur la phase de gélification dans les laits de petits ruminants que dans le lait de vache. La moindre efficacité de l'addition de calcium pour améliorer la fermeté des gels présure caprins avait déjà été relevée dans un travail antérieur [31]. Ces observations tendent à accréditer une hypothèse formulée précédemment [28] selon laquelle, du fait de micelles naturellement plus minéralisées, le comportement à la coagulation des laits ovins et caprins serait moins sensible à des variations limitées des équilibres phosphocalciques.

Nos essais montrent que la capacité à l'égouttage des gels est améliorée par l'ajout de calcium pour les laits de vache et de chèvre mais dans le cas du lait de brebis, le volume de sérum, certes un peu augmenté, reste très faible. Certains travaux antérieurs ont montré une incidence limitée, voire négative, de l'addition de calcium sur l'aptitude des laits à l'égouttage. Ainsi, Walstra et al. [44] constatent qu'un ajout de chlorure de calcium jusqu'à $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans le lait de vache augmente la synérèse, mais par un effet d'acidification, car si le pH est maintenu constant, la synérèse diminue. Ces auteurs pensent qu'un excès de phosphate de calcium obtenu par ajout de calcium a un effet inhibiteur sur la synérèse. Pour le lait de chèvre, Remeuf et al. [31] ont constaté l'absence d'effet de l'addition de

calcium (jusqu'à 2 mmol.L⁻¹) sur l'humidité d'un caillé centrifugé. Toutefois, ces observations ont été faites sur des laits non chauffés et ne sont donc pas tout à fait comparables aux nôtres, d'autant que les méthodes employées pour apprécier la capacité à l'égouttage des gels ne sont pas non plus identiques.

4.4. Acidification

Nos résultats montrent que, pour les trois types de lait, une baisse de 0,2 à 0,3 unités pH permet de retrouver des concentrations en calcium soluble voisines de celles des laits frais, y compris après un chauffage à 80 °C pendant 10 min. Il est établi que l'acidification provoque une solubilisation du phosphate de calcium colloïdal et son déplacement vers la phase soluble [2, 19, 31, 38]. Aussi la baisse de pH, associée à la modification des équilibres phosphocalciques se traduit-elle par une amélioration du comportement des laits à la coagulation, avec cependant des effets distincts selon le paramètre considéré. L'acidification entraîne une réduction marquée du temps de prise dont les valeurs deviennent inférieures à celles du lait frais chez la brebis et la chèvre, ceci pour les deux intensités de chauffage. L'ajustement du pH à une valeur de 6,2 est le seul traitement correctif permettant au lait de vache chauffé à 80 °C pendant 10 min de retrouver un temps de coagulation semblable au lait frais. Outre l'effet favorable d'une baisse de pH sur l'activité de l'enzyme, l'ajout d'acide permet une neutralisation des charges négatives des caséines [17]. Ainsi, en favorisant le rapprochement des micelles de paracaséine, la baisse du pH réduit le pourcentage d'hydrolyse nécessaire pour que l'agrégation débute [40].

Pour les trois types de lait, la vitesse de raffermissement et la fermeté des gels sont accrues après acidification. Toutefois, l'effet de la baisse de pH sur la cinétique de raffermissement des gels est relativement

moins marqué que celui observé pour le temps de coagulation. Nos données concordent globalement avec celles de la littérature obtenues pour le lait de vache par divers auteurs [14, 17, 27, 37]. Elles traduisent également l'influence contradictoire des deux phénomènes accompagnant l'acidification. D'une part, la diminution de la stabilité colloïdale des micelles et l'augmentation du calcium soluble favorisent la phase d'agrégation ; d'autre part, une trop grande solubilisation du phosphate de calcium micellaire fragilise le gel [33].

Enfin, la capacité à l'égouttage des gels est augmentée par l'acidification, pour les trois types de lait et les deux intensités de chauffage. L'acidification peut permettre une plus grande aptitude à la contraction du gel et un accroissement de sa perméabilité [17]. D'autre part, selon Cheeseman [5], l'augmentation du volume de sérum à l'égouttage sous l'effet d'une baisse de pH est également liée à une diminution de l'aptitude des caséines à maintenir leur couche d'hydratation. Ces effets sont cependant insuffisants dans le cas des laits de brebis et de vache chauffés à 80 °C pendant 10 min.

5. CONCLUSION

Les traitements thermiques induisent des modifications physico-chimiques de la micelle qui se traduisent par un accroissement de leur stabilité colloïdale, affectant essentiellement le début de la coagulation et la phase d'agrégation. Les données recueillies dans ce travail confirment les effets très différenciés du chauffage selon l'espèce, liés à la composition relative en caséines (différences lait de chèvre – lait de vache), mais aussi à la teneur en protéines (lait de brebis). L'acidification permet de diminuer le temps de coagulation et conduit à une augmentation de la vitesse de raffermissement et de la capacité à l'égouttage. L'ajout de calcium entraîne une réduction du temps de coagulation mais, dans les laits

de petits ruminants, les modifications d'équilibres calciques semblent avoir peu d'impact sur la phase de gélification. Concernant le lait caprin, la concentration par ultrafiltration par un facteur 1,2 permet un bon rétablissement de la fermeté de gel et il serait judicieux alors de l'associer à une légère diminution de pH pour restaurer un comportement à la coagulation proche du lait frais. Le lait de brebis apparaît peu affecté par le chauffage si l'on considère les phases initiales de la coagulation mais à une échelle de temps plus longue, le degré d'organisation du gel et sa capacité de rétraction, dont dépend le volume d'égouttage, sont fortement perturbés. Or, aucun des traitements de correction testés ne paraît efficace pour restaurer une capacité à l'exsudation du lactosérum convenable pour ce lait. Ces résultats tendent à montrer que les modifications relatives à la structure du phosphate de calcium micellaire, essentiel dans le mécanisme de gélification, sont beaucoup plus difficiles à corriger.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse financée par le Ministère de la recherche et de la technologie. Les auteurs tiennent à remercier T. Cattenoz, R. Tache pour leur appui technique ainsi que C. Marie, M.R. Aurel et F. Barillet de la station d'amélioration génétique des animaux (INRA, Toulouse, France) pour les prélèvements et l'approvisionnement du lait de brebis. Nous remercions également le Pr G. Brulé pour ses suggestions et ses conseils.

REFERENCES

- [1] Balcones E., Olano A., Calvo M.M., Factors affecting the rennet clotting properties of ewe's milk, *J. Agric. Food Chem.* 44 (1996) 1993–1996.
- [2] Brulé G., Fauquant J., Mineral balance in skim milk and milk retentate: Effect of physico-chemical characteristics of the aqueous phase, *J. Dairy Res.* 48 (1981) 91–97.
- [3] Brulé G., Lenoir J., Remeuf F., La micelle de caséine et la coagulation du lait, in: Eck A., Gillis J.C. (Eds.), *Le Fromage*, Lavoisier Tec & Doc, Paris, 1997, pp. 7–41.
- [4] Casiraghi E., Lucisano M., Peri C., Rennet coagulation of milk retentates. 2. The combined effects of heat treatments and protein concentration, *J. Dairy Sci.* 72 (1989) 2457–2463.
- [5] Cheeseman G.C., Syneresis of milk and caseinate solutions, in: *Proceedings of the XVI International Dairy Congress*, Copenhagen, 1962, Vol. B-30, pp. 465–472.
- [6] Dalgleish D.G., The effect of denaturation of β -lactoglobulin on renneting. A quantitative study, *Milchwissenschaft* 45 (1990) 491–494.
- [7] De la Fuente M.A., Changes in the mineral balance of milk submitted to technological treatments, *Trends Food Sci. Technol.* 9 (1998) 281–288.
- [8] Espinoza N.A., Calvo M.M., Effect of heat treatment and ultrafiltration process of cow's, ewe's, or goat's milk on its coagulation properties, *J. Agric. Food Chem.* 46 (1998) 1547–1551.
- [9] Ferron-Bauby C., Maubois J.L., Garric G., Quiblier J.P., Coagulation préure du lait et des retentats d'ultrafiltration. Effets de divers traitements thermiques, *Lait* 71 (1991) 423–434.
- [10] Grandison A.S., Ford G.D., Millard D., Anderson M., Interrelationships of chemical composition and coagulating properties of renneted milks from dairy cows grazing ryegrass or white clover, *J. Dairy Res.* 52 (1985) 41–46.
- [11] Guinee T.P., O'Callaghan D.J., Pudja P.D., O'Brien N., Rennet coagulation properties of retentates obtained by ultrafiltration of skim milks heated to different temperatures, *Int. Dairy J.* 6 (1996) 581–596.
- [12] Holt C., Effect of heating and cooling on the milk salts and their interaction with casein, in: *Heat-induced changes in milk*, Special issue 9501, *Int. Dairy Fed*, Brussels, Belgium, 1995, pp. 105–133.
- [13] Jandal J.M., Comparative aspects of goat and sheep milk, *Small Ruminant Res.* 22 (1996) 177–185.
- [14] Kowalchuk A.W., Olson N.F., Effects of pH and temperature on the secondary phase of milk clotting by rennet, *J. Dairy Sci.* 60 (1977) 1256–1259.
- [15] Lefebvre-Cases E., Gastaldi E., Vidal V., Marchesseau S., Lagaude A., Cuq J.-L., Tarodo de la Fuente B., Identification of interactions among casein gels using dissociating chemical agents, *J. Dairy Sci.* 81 (1998) 932–938.
- [16] Lucey J.A., Effect of heat treatment on the rennet coagulability of milk, in: *Heat-induced changes in milk*, Special issue 9501, *Int. Dairy Fed*, Brussels, Belgium, 1995, pp. 171–187.

- [17] Marshall R.J., An improved method for measurement of the syneresis of curd formed by rennet action on milk, *J. Dairy Res.* 49 (1982) 329–336.
- [18] Marshall R.J., Increasing cheese yield by high heat treatment of milk, *J. Dairy Res.* 53 (1986) 313–322.
- [19] Mehaia M.A., Cheryan M., The secondary phase of milk coagulation. Effect of calcium, pH and temperature on clotting activity, *Milchwissenschaft* 38 (1983) 137–140.
- [20] Mehaia M.A., El-Khadragy S.M., Physico-chemical characteristics and rennet coagulation time of ultrafiltered goat milk, *Food Chem.* 62 (1998) 257–263.
- [21] Montilla A., Balcones E., Olano A., Calvo M.M., Influence of heat treatments on whey protein denaturation and rennet clotting properties of cow's and goat's milk, *J. Agric. Food. Chem.* 43 (1995) 1908–1911.
- [22] O'Connor P., Fox P.F., Temperature dependant dissociation of casein micelles from the milk of various species, *Neth. Milk Dairy J.* 27 (1973) 199–217.
- [23] Pellegrini O., Remeuf F., Rivemale M., Evolution des caractéristiques physico-chimiques et des paramètres de coagulation du lait de brebis collecté dans la région de Roquefort, *Lait* 74 (1994) 425–442.
- [24] Pellegrini O., Remeuf F., Rivemale M., Barillet F., Renneting properties of milk from individual ewes: Influence of genetic and non-genetic variables, and relationship with physicochemical characteristics, *J. Dairy Res.* 64 (1997) 355–366.
- [25] Pouliot Y., Boulet M., Paquin P., Observations on the heat induced salt balance changes in milk. II. Reversibility on cooling, *J. Dairy Res.* 56 (1989) 193–199.
- [26] Pyne G.T., Some aspects of the physical chemistry of the salts of milk, *J. Dairy Res.* 29 (1962) 101–130.
- [27] Ramet J.P., Weber F., Contribution à l'étude de l'influence des facteurs de milieu sur la coagulation enzymatique du lait reconstitué, *Lait* 60 (1980) 1–13.
- [28] Raynal K., Remeuf F., The effects of heating on physicochemical and renneting properties of milk: A comparison between caprine, ovine and bovine milk, *Int. Dairy J.* 8 (1998) 695–706.
- [29] Remeuf F., Cossin V., Dervin C., Lenoir J., Tomassone R., Relations entre les caractères physico-chimiques des laits et leur aptitude fromagère, *Lait* 71 (1991) 397–421.
- [30] Remeuf F., Lenoir J., Duby C., Étude des relations entre les caractéristiques physico-chimiques des laits de chèvre et leur aptitude à la coagulation par la présure, *Lait* 69 (1989) 499–518.
- [31] Remeuf F., Verdalet-Guzman I., Lenoir J., Technological adjustment of goat milk containing low synthesis-rate α_{s1} -casein variants, *Int. Dairy J.* (1995) 381–392.
- [32] Scott Blair G.W., Burnett J., An equation to describe the rate of setting of blood and milk, *Biorheology* 1 (1963) 183–191.
- [33] Shalabi S.I., Fox P.F., Influence of pH on the rennet coagulation of milk, *J. Dairy Res.* 49 (1982) 153–157.
- [34] Singh H., Heat-induced changes in casein, including interactions with whey proteins, in: Heat-induced changes in milk, Special issue 9501, *Int. Dairy Fed.*, Brussels, Belgium, 1995, pp. 86–104.
- [35] Solorza F.J., Bell A.E., The effect of calcium addition on the rheological properties of a soft cheese at various stages of manufactures, *Int. J. Dairy Technol.* 51 (1998) 23–29.
- [36] Solorza F.J., Bell A.E., Effect of calcium on the minerals retention and cheesemaking parameters of milk, *Int. J. Dairy Technol.* 51 (1998) 37–43.
- [37] Storry J.E., Ford G.D., Some factors affecting the post clotting development of coagulum strength in renneted milk, *J. Dairy Res.* 49 (1982) 469–477.
- [38] Storry J.E., Grandison A.S., Millard D., Owen A.J., Ford G.D., Chemical composition and coagulating properties of renneted milks from different breeds and species of ruminant, *J. Dairy Res.* 50 (1983) 215–229.
- [39] Tarodo de la Fuente B., Lablee J., Cuq J.L., Le lait coagulation et synérèse, *Ind. Alim. Agr.* 116 (1999) 19–26.
- [40] van Hooydonk A.C.M., Hagedoorn H.G., Boerrigter I.J., pH-induced physico-chemical changes of casein micelles in milk and their effect on renneting. 2. Effect of pH on renneting of milk, *Neth. Milk Dairy J.* (1986) 297–313.
- [41] van Hooydonk A.C.M., De Koster P.G., Boerrigter I.J., The renneting properties of heated milk, *Neth. Milk Dairy J.* 41 (1987) 3–18.
- [42] van Vliet T., Roefs S.P.F.M., Zoon P., Walstra P., Rheological properties of casein gels, *J. Dairy Res.* 56 (1989) 529–534.
- [43] Walstra, P., On the stability of casein micelles, *J. Dairy Sci.* 73 (1990) 1965–1979.
- [44] Walstra P., van Dijk H.J.M., Geurts T.J., The syneresis of curd. 1. General considerations and literature review, *Neth. Milk Dairy J.* 39 (1985) 209–246.
- [45] Walstra P., van Vliet T., The physical chemistry of curd making, *Neth. Milk Dairy J.* 40 (1986) 241–259.
- [46] Zannoni M., Annibaldi S., Standardization of the renneting ability of milk by Formagraph, *Sci. Tec. Latt-Casearia* 32 (1981) 79–94.
- [47] Zoon P., van Vliet T., Walstra P., Rheological properties of rennet-induced skim milk gels. 1. Introduction, *Neth. Milk Dairy J.* 42 (1988) 249–269.
- [48] Zoon P., van Vliet T., Walstra P., Rheological properties of rennet-induced skim milk gels. 3. The effect of calcium and phosphate, *Neth. Milk Dairy J.* 42 (1988) 295–312.