

Article original

Déshydratation par atomisation de phosphocaséinate natif obtenu par microfiltration sur membrane

P Schuck, M Piot, S Méjean, Y Le Graet,
J Fauquant, G Brulé, JL Maubois

Laboratoire de recherches de technologie laitière, INRA, 65, rue de Saint-Brieuc,
35042 Rennes Cedex, France

(Reçu le 5 mai 1994; accepté le 30 juin 1994)

Résumé — La microfiltration tangentielle sur membrane 0,14 μm de lait épuré par le procédé Bactocatch suivie d'une diafiltration, préalablement à sa déshydratation par atomisation, permet l'obtention d'une poudre de phosphocaséinate natif à haute teneur en matière azotée totale (90,2 g pour 100 g de matière sèche) et de bonne qualité bactériologique (population bactérienne < 5 000 ufc/g). La réalisation d'un concentré enrichi en caséine micellaire entraîne des modifications profondes des caractéristiques physiques des poudres de phosphocaséinate natif. L'indice de solubilité est de 73,7% à 24°C, diminuant ainsi la qualité intrinsèque de ces poudres. Dans la présente étude, nous avons essayé de comprendre au mieux la cause de cette formation d'insoluble. Des modifications biochimiques des concentrés (diminution du pH, augmentation de la force ionique, ajout de lactose) et physiques des poudres (diminution de la taille des grains) ont permis d'améliorer sensiblement l'indice de solubilité jusqu'à 92,6% à 24°C. L'insoluble observé lors de la reconstitution de concentré à partir de poudre de phosphocaséinate natif ne serait pas lié à une dénaturation thermique, mais à une diminution de la vitesse de transfert de l'eau de reconstitution. L'ajout de lactose ou l'augmentation de la surface de contact entre le grain et l'eau de reconstitution a permis d'augmenter cette vitesse de transfert en améliorant ainsi l'indice de solubilité des poudres de phosphocaséinate natif.

microfiltration / phosphocaséinate / séchage / poudre / solubilité / propriété physique

Summary — **Spray-drying of native phosphocaseinate obtained by membrane microfiltration.** *Tangential membrane microfiltration (pore diameter: 0.14 μm) of milk after removal of bacteria by the Bactocatch procedure, before its spray drying, results in a high quality biochemical (N x 6.38/total solids: 90.2%) and microbiological (bacterial count < 5 000 cfu/g) powder. Enrichment of milk with micellar casein by the microfiltration membrane modified the physical properties of the resulting native phosphocaseinate powders. The solubility index obtained was 73.7% at 24°C. This index reduced the quality of the powder. Biochemical modifications of the concentrates (pH decrease, ionic strength increase, addition of lactose) and physical modifications of the powders (particle size decrease) impro-*

ved the solubility index up to 92.6% at 24°C. Insolubility was related to the decrease of the flow velocity of the water needed for the reconstitution and not to thermal denaturation. Addition of lactose or increase of the contact surface between the powder and the water increased the flow velocity of the water needed for the reconstitution and improved the solubility index.

microfiltration / phosphocaseinate / spray drying / powder / solubility / physical property

INTRODUCTION

La caséine micellaire native encore appelée phosphocaseinate de calcium natif (PPCN) peut être séparée et purifiée par microfiltration tangentielle sur membrane de 0,1 µm (Fauquant *et al*, 1988 ; Pierre *et al*, 1992). Le produit obtenu après concentration et séchage a une composition voisine des poudres commerciales de caséinate de calcium (acidification du lait, précipitation de la caséine, séparation, purification et séchage Hatmaker, Spray ou par attrition (Ségalen, 1981)) : teneur en matières azotées totales voisine de 84% (Pierre *et al*, 1992 ; Pouliot *et al*, 1994) contre 86 à 88% (Hall et Hedrick, 1966 ; Maurer et Lesoimier, 1994). Ses teneurs en cendres et en calcium sont néanmoins plus élevées : 8 et 2,6% respectivement (Pierre *et al*, 1992) contre 6 et 1,5% (Hall et Hedrick, 1966 ; Maurer et Lesoimier, 1994). Le PPCN présente d'excellentes aptitudes à la transformation fromagère, même après un traitement thermique intense (Pierre *et al*, 1992), et c'est un produit intermédiaire de choix pour la séparation des caséines individuelles (Maubois, 1990).

L'indice de solubilité observé (aptitude d'une poudre à se dissoudre dans l'eau) selon la méthode normalisée de la Fédération Internationale de Laiterie (FIL, 1988) décroît fortement avec l'enrichissement des poudres en protéines laitières lorsque ces poudres sont issues de rétentats d'ultrafiltration ou de microfiltration sur membrane. Pour la poudre de PPCN, cet indice est abaissé à 74% (Pierre *et al*, 1992) et il est de 81% pour les poudres de rétentat UF de protéines totales de lait (Mistry et Hassan,

1991b). L'indice de solubilité des caséinates industriels de Na et de Ca se situe toujours entre 95% et 99% (Maurer et Lesoimier, 1994).

Cette dégradation de l'indice de solubilité des poudres de PPCN peut résulter soit de la formation réelle d'insolubles liée à des dénaturations thermiques de protéines ou des précipitations de matières minérales (Baldwin *et al*, 1980 ; Bloore et Boag, 1982 ; Ohba *et al*, 1989 ; Kudo *et al*, 1990) suite à l'utilisation de paramètres de déshydratation inadaptés, soit d'une inadéquation de la méthode FIL à cette catégorie de poudres. Pierre *et al* (1992) ont en effet observé que l'élévation de la température de l'eau de reconstitution à 50°C au lieu de 24°C amène l'indice de solubilité de 74 à 97,2%.

Les propriétés fonctionnelles des poudres contenant des protéines laitières peuvent évoluer suite à des modifications biochimiques (pH, concentration et nature des ions, etc) des produits soumis à la déshydratation (Smith et Snow, 1968 ; Veisseyre, 1975 ; Alais, 1984) ou à l'emploi de paramètres de séchage intervenant sur les caractéristiques physiques des poudres (Hall et Hedrick, 1966 ; Baldwin *et al*, 1980 ; Kessler, 1981 ; Bloore et Boag, 1982 ; De Vilder, 1986 ; Voilley et Moyne, 1990 ; Furuta, 1992 ; Okos *et al*, 1992). Aussi, dans la présente étude, nous sommes-nous attachés à déterminer l'effet de la modification de la phase solvante des concentrés (abaissement du pH, accroissement de la force ionique, ajout de lactose) et des paramètres de séchage par atomisation (intervenant sur la taille des grains de poudre) sur l'évolution des indices de reconstitution des poudres de PPCN (solubilité, dispersibilité et mouillabilité). Les concentrés

injectés en tour et les poudres obtenues ont été caractérisés dans le but de préciser la véracité de l'insoluble déterminé dans les conditions normées de la méthode FIL, la nature des composants impliqués et les mécanismes de leur formation.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Schéma technologique

Le schéma technologique est présenté sur la figure 1.

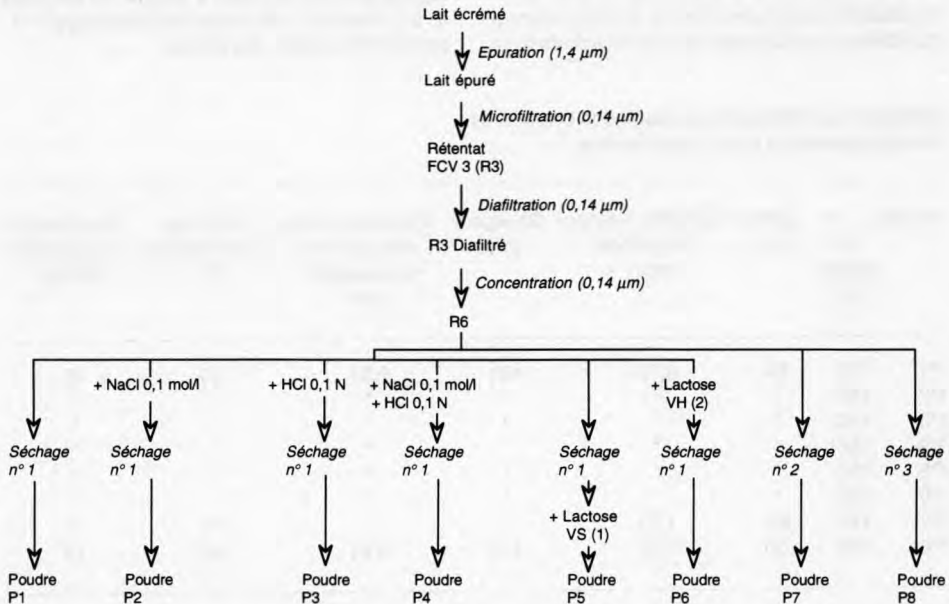
Lait utilisé

Le lait utilisé était un lait de grand mélange écrémé et cru, en provenance de la laiterie Tri-

ballat (Noyal-sur-Vilaine, France). Ce lait était épuré par microfiltration sur membrane minérale ayant un diamètre de pores de $1,4 \mu\text{m}$, comme décrit par Trouvé *et al* (1991). Pour chaque essai, 1000 l étaient mis en œuvre.

Préparation du phosphocaséinate natif (PPCN) par microfiltration

La préparation du phosphocaséinate a été effectuée à partir du lait écrémé épuré selon le protocole décrit par Pierre *et al* (1992). Les membranes de microfiltration mises en œuvre étaient des membranes minérales Carbosep (TechSep Rhône-Poulenc, Saint-Maurice-de-Beynost, France) de type M14 (diamètre de pores de $0,14 \mu\text{m}$) d'une surface totale de $6,8 \text{ m}^2$. La température de fonctionnement était maintenue par l'échangeur de boucle à 50°C . La pression transmembranaire moyenne était de $0,12 \text{ MPa}$. Le débit de perméation moyen était de $35 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ jusqu'à obtention d'un rétentat R3 ayant un facteur



(1) : Ajout de lactose par voie sèche (VS); addition of lactose by dry way (VS)

(2) : Ajout de lactose par voie humide (VH); addition of lactose by humid way (VH)

Fig 1. Schéma technologique.
Technological diagram.

de concentration volumique (FCV) de 3 ; (FCV = VL/VR avec VL, volume initial de lait et VR, volume de rétentat). Ensuite la diafiltration du rétentat était effectuée par addition en continu d'eau déminéralisée pour obtenir un taux de diafiltration de 4 (= volume d'eau/volume de rétentat). Après diafiltration, le rétentat R3 était concentré sur le même module afin d'obtenir un rétentat diafiltré concentré de référence ayant un FCV de 6.

Préparation des différents concentrés de PPCN et séchage

Le rétentat R6 était réparti en 5 lots. Le 1^{er} lot n'a pas subi d'autres modifications et a permis la réalisation des poudres P1 (poudre de référence), P7 et P8. Le 2^e lot était un concentré dans lequel la force ionique était ajustée à celle du lait (0,1 mol·l⁻¹), par addition d'une solution de NaCl (réalisation de la poudre P2). Le 3^e lot était un concentré dans lequel le pH était ramené à celui d'un lait (6,60), à l'aide d'une solution de HCl 0,1 N (réalisation de la poudre P3). Le 4^e lot de concentré était une combinaison des 2 précédents avec

une force ionique ajustée à 0,1 mol·l⁻¹ et un pH abaissé à 6,60, à l'aide d'une solution de NaCl et de HCl 0,1 N (réalisation de la poudre P4). Le 5^e lot était réparti en 2. Une partie de concentré, identique à celui conduisant à la poudre P1, était séchée avec ajout en chambre de lactose pharmaceutique par voie sèche (VS) (incorporation du lactose, à l'aide d'un surpresseur, au niveau de l'atomisation du concentré en haut de tour, enrobant ainsi les granules formés) à raison de 13% par rapport à la matière sèche (réalisation de la poudre P5). Dans la 2^e partie de ce 5^e lot, une même quantité de lactose était ajoutée par voie humide (VH ; réalisation de la poudre P6).

Les différents concentrés ont été atomisés dans une tour de séchage MSD (Multi-Stage-Dryer) ou multiple effet de la société Niro Atomizer France (Rueil-Malmaison, France) ayant une capacité évaporatoire de 70 à 100 l·h⁻¹, installation Bionov (Rennes, France). Les principaux paramètres de fonctionnement sont indiqués dans le tableau I. Les poudres P1 à P6 (séchage n° 1) ont été réalisées avec à peu près les mêmes paramètres de séchage. Les 2 poudres suivantes ont été réalisées de façon à augmenter (séchage n° 2 ; poudre P7) ou à diminuer (séchage n° 3 ; poudre P8) la taille des grains.

Tableau I. Conditions de séchage des concentrés.
Drying parameters of the concentrates.

Poudre	T ^a air entrée (°C)	Orifice (n°)	Diamètre intérieur de l'orifice (mm)	Divergent (n°)	Diamètre intérieur des rainures du divergent (mm)	Angle de pulvérisation (°)	Pression de pulvérisation (MPa)
P1	150	69	0,73	421	0,51	60	16
P2	150	"	"	"	"	"	"
P3	160	"	"	"	"	"	"
P4	155	"	"	"	"	"	"
P5	150	"	"	"	"	"	"
P6	145	"	"	"	"	"	"
P7	170	60	1,01	"	"	71	7
P8	155	60	1,01	416	0,41	82	15

^a Température. Pour toutes les poudres, la température de l'air du lit statique était de 70°C, de l'air de sortie de 50°C, de l'air au niveau de la 1^{re} partie du vibro-fluidiseur de 65°C et de l'air au niveau de la 2^e partie du vibro-fluidiseur de 45°C.

^a Temperature. For all powders, air temperature in integrated fluid bed was at 70°C, exhaust air temperature was at 50°C, air temperature in the first part of the vibrofluidizer was at 65°C and air temperature in the second part of the vibrofluidizer was at 45°C.

Déterminations analytiques

Les échantillons ont été caractérisés par les analyses suivantes : le pH, à 20°C à l'aide d'un pH-mètre Radiometer ; la matière sèche (MS) par dessiccation à l'étuve (102-105°C) pendant 5 h (poudre) ou pendant 7 h (liquide) ; la matière azotée totale (MAT ; azote total x 6,38) par la méthode de Kjeldahl à l'aide de l'équipement Técator (Humeau, Nantes, France) ; l'azote non caséinique (NCN) par détermination de la teneur en azote total du surnageant obtenu après précipitation isoélectrique des caséines, selon la méthode de Aschaffenburg et Drewry (1959) ; l'azote non protéinique (NPN) par dosage de l'azote total du surnageant obtenu après précipitation de la totalité des protéines en présence d'acide trichloroacétique à 12% (Rowland, 1938) ; le lactose (LACT) par la méthode décrite par Acton (1977) ; les cendres (MM) par incinération de la matière sèche dans un four à 550°C selon la méthode de l'AOAC (1945) ; le calcium total (Ca_t) et le calcium soluble (Ca_s) par spectrométrie d'absorption atomique sur appareil Varian AA 300 (Les Ulis, France) selon le protocole décrit par Murthy et Rhea (1967), modifié par Brulé *et al* (1974).

La caractérisation physique des poudres a été réalisée par les mesures : de solubilité (IS) selon la méthode normalisée de la FIL (1988), (le résultat est donné en % (v/v) de matière soluble ; reproductibilité : $\pm 0,5\%$) ; de dispersibilité (ID) selon la méthode n° A 6c de Niro Azomizer (1978) (reproductibilité : $\pm 0,5\%$) ; de mouillabilité (IM) selon la méthode n° A 5a de Niro Atomizer (1978) (reproductibilité : $\pm 1,5$ s). La détermination de l'activité de l'eau (a_w) a été réalisée à l'aide d'un a_w -mètre Novasina RTD-33 TH-2 thermostaté (Pfaffikon, Suisse ; reproductibilité : $\pm 0,5\%$) et les profils granulométriques des poudres à l'aide d'un tamiseur à courant d'air Alpine A 200 LS (Évry, France) (20 g - 3 min - dépression sous tamis : 150 mm de colonne d'eau). La masse volumique apparente et tassée ainsi que les indices de fluidité (ou écoulement), et de déferlement, ont été déterminés à l'aide du Powder Characteristics Tester, modèle PT-N, Hosokawa Micron (Évry, France) issu des travaux de Carr (1965).

Les analyses microbiologiques ont été réalisées selon la norme AFNOR NF V 04-015 (1984).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Caractéristiques physico-chimiques des concentrés de phosphocaséinate natif (PPCN)

Les caractéristiques biochimiques du lait mises en œuvre ainsi que celles des différents produits obtenus pour la réalisation du concentré de PPCN sont présentées dans le tableau II. L'épuration bactérienne du lait cru par microfiltration tangentielle sur membrane 1,4 μm conduit à un abaissement de 0,8 g/kg de la teneur en matière sèche en raison de la rétention par la membrane de la matière grasse globulaire résiduelle du lait écrémé et d'une petite proportion des grosses micelles de caséine (Maubois, 1990). La microfiltration sur membrane 0,14 μm permet une concentration sélective en caséine micellaire en accroissant les rapports MAT/MS (de 37,2% pour le lait épuré à 58,9% pour le rétentat R3) et (MAT - NCN)/MAT (de 76,6% pour le lait épuré à 89,4% pour le rétentat R3). Ces résultats sont conformes à ceux décrits par Fauquant *et al* (1988). La diafiltration du rétentat à FCV 3 conduit à une élimination des solutés microfiltrables. Ainsi, le rapport LACT/MS passe de 32,1% pour R3 à 0,8% pour R3 diafiltré et le pH passe de 6,67 pour R3 à 7,27 pour le R3 diafiltré (dû à une réduction de la force ionique). Ces résultats confirment ceux obtenus par Pierre *et al* (1992). La concentration finale par élimination partielle de l'eau ayant servi à la diafiltration permet l'obtention d'un concentré de référence ayant une matière sèche de 166 g/kg, un rapport MAT/MS de 90,1% et un rapport (MAT-NCN)/MS de 84%.

L'augmentation de la force ionique du concentré de PPCN de référence par ajout de NaCl entraîne une évolution du rapport MM/MS de +28%, ainsi qu'une diminution du pH de 0,2 unité. L'abaissement du pH du concentré de PPCN de référence par

Tableau II. Composition biochimique des différents produits obtenus pour la fabrication des poudres de phosphocaséinate natif.*Biochemical composition of the different products obtained for the manufacture of the native micellar casein powders.*

Produits	pH	MS (g/kg)	MAT (g/kg)	NCN (g/kg)	NPN (g/kg)	LACT (g/kg)	MM (g/kg)	Ca _i (mg/kg)	Ca _s (mg/kg)
Lait écrémé	6,66	90,5	33,9	7,8	1,8	49,3	7,8	1228	362
Lait épuré	6,65	89,7	33,4	7,8	1,9	49,1	7,8	1225	358
Rétentat FCV 3 (R3)	6,67	142,7	84,0	8,9	1,8	45,8	12,4	3063	—
R3 diafiltré	7,27	86,6	78,0	5,0	0,3	0,7	7,2	2710	—
R6	7,24	165,9	148,9	9,4	0,7	1,3	14,0	5089	39
R6 + NaCl	7,04	166,1	147,6	9,6	0,7	1,1	18,0	5028	—
R6 + HCl	6,65	154,9	140,5	8,9	0,5	1,0	13,2	4766	—
R6 + NaCl + HCl	6,67	156,4	139,4	8,9	0,7	1,2	15,9	4786	—
R6 + lactose	7,25	172,9	137,3	9,2	0,6	23,5	12,9	4877	—
P1	7,22 ^a	925,2	835,2	53,4	3,6	6,7	80,5	26252	51 ^b
P2	7,10 ^a	922,2	817,4	52,2	3,4	5,4	99,8	—	310 ^b
P3	6,75 ^a	918,2	832,6	49,4	3,1	5,5	79,7	—	230 ^b
P4	6,73 ^a	920,2	919,4	51,5	3,8	6,2	94,5	—	400 ^b
P5	7,27 ^a	925,0	729,9	50,4	2,8	126,0	70,7	—	43 ^b
P6	7,28 ^a	923,8	733,5	50,0	3,3	126,2	68,9	—	49 ^b
P7	7,22 ^a	925,6	834,5	53,9	3,6	6,8	81,1	—	57 ^b
P8	7,03 ^a	923,5	835,0	53,6	2,9	7,5	78,7	—	56 ^b

^a Mesure effectuée sur le lait reconstitué (à 10%) à partir de la poudre correspondante. ^b Mesure effectuée sur le rétentat reconstitué (équivalent en MS au R6) à partir de la poudre correspondante.

^a Measured on milk reconstituted (10%) from the corresponding powder. ^b Measured on retentate reconstituted (equivalent in total solids to R6) from the corresponding powder.

ajout d'une solution de HCl 0,1N diminue la matière sèche de 6,6% (par dilution) et augmente très légèrement le rapport MM/MS de 1%. La combinaison simultanée de la modification du pH et la force ionique du concentré de PPCN de référence diminue le taux de matière sèche de 5,7% et augmente le rapport MM/MS de 20,5%. L'ajout de lactose par voie humide, dans le concentré de PPCN de référence entraîne une augmentation de la matière sèche de 4,2% et du rapport LACT/MS de 18 fois ayant ainsi comme conséquence, une diminution des rapports MAT/MS et (MAT-NCN)/MS de 11,8%.

Caractéristiques physico-chimiques de la poudre de PPCN de référence (P1)

Les caractéristiques biochimiques de la poudre P1 sont rassemblées dans le tableau II. Il s'agit d'une poudre à haute teneur en matières azotées totales (MAT/MS de 90,2%) et en caséines micellaires ((MAT-NCN)/MS de 84,5%). La teneur en MAT de la poudre P1 est comparable avec celle d'autres produits pulvérulents tels la caséine acide, la caséine pré-sure, les caséinates et co-précipité (MAT/MS compris entre 85 et 92%) (Alais, 1984 ; Segalen *et al*, 1985). La composition de la poudre P1 diffère de

celle d'un caséinate de calcium en ce qui concerne ses teneurs en matières minérales et en calcium total (8 et 2,6% contre 6 et 1,5% respectivement confirmant les travaux de Hall et Hedrick, 1966 ; Pierre *et al*, 1992 ; et Maurer et Lesoimier, 1994). La teneur en calcium soluble du PPCN reconstitué (51 mg/kg) est elle aussi très différente de celle d'un caséinate de calcium reconstitué dans les mêmes conditions (128 mg/kg, selon Le Graet, 1994, communication personnelle). Il est donc permis de penser que l'organisation des caséines et des sels de calcium dans les caséinates de calcium est fort différente de celle existant dans la micelle de caséine native. Sur un autre plan, le fait que les rapports MAT/MS et NCN/MS, avant et après atomisation, ne présentent pas de différences significatives démontre que les conditions de déshydratation utilisées n'ont pas conduit à une dénaturation des composés protéiques.

Le tableau III rassemble les principales caractéristiques physiques de la poudre P1. Ces résultats montrent des indices de solubilité et de dispersibilité faibles qui sont respectivement de 73,7% et de 21,0%. L'indice de solubilité est similaire à celui de 74% obtenu par Pierre *et al* (1992). La modification de la technologie de séchage, utilisation d'une tour d'atomisation MSD, en lieu et

place d'une tour classique, n'a pas amélioré la solubilité du PPCN. Ces diminutions des indices de solubilité et de dispersibilité sont en accord avec les résultats de Schuck *et al* (1994) montrant une baisse de ces indices avec l'enrichissement du concentré en caséine micellaire. Ces résultats peuvent être aussi rapprochés de ceux de Mistry et Hassan (1991a) qui ont étudié la préparation de poudres dé lactosées à haute teneur en protéines totales de lait. Les poudres obtenues par ces auteurs avaient un rapport MAT/MS de 88,6% mais elles étaient moins riches en caséine micellaire puisque obtenues selon la technique d'ultrafiltration et leur indice de solubilité était de 81,2%.

La modification des conditions de reconstitution préconisées par la méthode FIL (1988) conduit à des variations notables de l'indice de solubilité (IS) de la poudre P1. Cet indice croît à 87,6% si la poudre ajoutée conduit à une teneur en caséine (MAT-NCN) égale à celle du lait (25 g·l⁻¹), ou bien si l'on accroît la durée de l'agitation à 900 s (IS = 96,5%), si l'on élève la température de reconstitution de 24°C à 30°C (IS = 85,5%), 40°C (IS = 95,5%), 50°C (IS = 98,2%), 60°C (IS = 99,8%) ou bien encore si l'on accroît l'agitation (IS = 98,5% pour 10 000 t/min). La substitution de l'eau de

Tableau III. Caractéristiques physiques des poudres de phosphocaséinate natif.
Physical characteristics of the native micellar casein powders.

Poudre	Masse volumique apparente (kg·m ⁻³)	Masse volumique tassée (kg·m ⁻³)	IS (% - v/v)	ID (% - p/p)	IM (s)	a _w
P1	420	440	73,7	21,0	> 60	0,26
P2	490	510	76,5	10,0	> 60	0,25
P3	450	460	74,3	7,9	> 60	0,29
P4	490	500	77,6	10,5	> 60	0,30
P5	400	440	75,3	25,6	> 60	0,38
P6	520	540	82,2	32,5	7	0,34
P7	340	360	72,4	6,9	> 60	0,24
P8	230	350	92,6	38,1	> 60	0,38

reconstitution par une solution saline (NaCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) du microfiltrat ou de l'ultrafiltrat de lait n'améliore pas, par contre, l'IS. Ces résultats confirment que l'insoluble déterminé par la méthode FIL résulte, non pas d'une dénaturation, mais bien d'un phénomène de ralentissement du transfert de l'eau vers l'intérieur du granule de poudre. Tout se passe comme si la mise en contact avec l'eau créait une viscosité élevée de surface freinant l'hydratation interne. Les valeurs d'indice de dispersibilité et de mouillabilité confirment le peu d'affinité pour l'eau de cette poudre. La poudre obtenue est dense (masse volumique $420 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) en dépit de la faible teneur en matière sèche du produit injecté en tour ($165,9 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$), en raison du recyclage des fines. Elle contient peu d'air interparticulaire : la différence entre les masses volumiques apparente et tassée n'est que de $20 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Son a_w n'est que de 0,26 en dépit d'une humidité de 7,5%, ce qui la rend biochimiquement stable au cours de sa conservation, mais vulnérable à la reprise d'eau atmosphérique.

Les analyses de fluidité (tableau IV) indiquent une mauvaise compressibilité mais une bonne aptitude de la poudre à l'écoulement avec toutefois une tendance assez forte au déferlement (tableau V). Le profil granulométrique (tableau VI) de la poudre P1 montre que 87% des particules ont un diamètre compris entre 200 et $315 \mu\text{m}$. Les indices de fluidité et de déferlement obtenus, ainsi que le profil granulométrique, s'expliquent par la technologie utilisée lors de l'atomisation. En effet, pour la réalisation de la poudre P1, les fines ont été recyclées en haut de tour permettant une agglomération par rapprochement électrostatique des particules, suivie d'une agglomération par fluidisation au niveau du lit statique en bas de tour. Ainsi, la poudre est granulée avec une absence de fines. Cette poudre a des caractéristiques physiques similaires aux poudres enrichies en caséine micellaire obtenues par Schuck *et al* (1994).

La flore aérobique mésophile revivifiable de la poudre P1 était de $5000 \text{ ufc}\cdot\text{g}^{-1}$. La population coliforme était inférieure à $5 \text{ ufc}\cdot\text{g}^{-1}$ et aucun germe sulfito-réducteur (37°C et 46°C) n'était détecté par g de poudre.

Influence des caractéristiques de la phase solvante (poudres P2, P3, P4, P5, P6)

Les caractéristiques biochimiques des poudres modifiées sont présentées dans le tableau II. Les poudres P2 à P6 ont été séchées identiquement de façon à obtenir des poudres à humidité semblable (entre 7,5 et 8,2%). L'amélioration de l'affinité pour l'eau des granules de poudre a été recherchée, soit par une déstructuration micellaire limitée avant séchage (poudres P2, P3, P4), soit par une incorporation de lactose (poudres P5 et P6). L'ajout de NaCl (poudre P2), de HCl (poudre P3) ou de leur mélange (poudre P4) multipliait respectivement par 6, 4,4 et 7,7 la teneur en calcium des poudres reconstituées par rapport à la poudre P1 (tableau II). Ces résultats sont en accord avec ceux des nombreux travaux effectués sur l'influence du pH (Brulé *et al*, 1974 ; Chaplin, 1984 ; Visser *et al*, 1986 ; van Hooydonk *et al*, 1986a ; Dalgleish et Law, 1989 ; Le Graet et Brulé, 1993) ou de la force ionique (Brulé *et al*, 1974 ; Grufferty et Fox, 1985 ; van Hooydonk *et al*, 1986b ; Zoon *et al*, 1989 ; Le Graet et Brulé, 1993) sur les équilibres minéraux du lait. L'ajout de lactose par voie sèche (poudre P5) ou par voie humide (poudre P6) a permis d'obtenir deux poudres technologiquement différentes mais de même composition biochimique (tableau II).

L'ajout de NaCl (poudre P2) ou d'HCl (poudre P3) ou des deux (poudre P4) n'accroissait l'indice de solubilité que de 0,6 à 3,9% (tableau III). L'indice de dispersibilité devenait plus faible et l'indice de mouillabilité restait supérieur à 60 s. L'ajout de lac-

Tableau IV. Appréciation de la fluidité des poudres de phosphocaséinate natif.
Flowability of the native micellar casein powders.

Poudre	Angle de talus		Compressibilité		Angle de spatule		Coefficient d'uniformité		Indice de fluidité Σ Indices	Appréciations
	Degrés	Indice	%	Indice	Degrés	Indice	%	Indice		
P1	45,3	15,0	3,4	25,0	35,8	21,0	1,5	23,0	84,0	Assez bon
P2	44,3	16,0	4,6	25,0	39,0	19,5	1,5	23,0	83,5	Assez bon
P3	41,1	14,5	4,1	25,0	39,2	19,5	1,2	25,0	84,0	Assez bon
P4	44,1	16,0	1,2	25,0	46,3	17,0	1,7	23,0	81,0	Assez bon
P5	50,3	12,0	7,8	23,0	61,1	14,5	1,9	23,0	72,5	Bon
P6	46,7	12,0	3,7	25,0	45,6	17,0	1,4	25,0	79,0	Bon
P7	48,3	12,0	6,3	23,0	53,8	16,0	1,7	23,0	74,0	Bon
P8	54,7	10,0	33,1	7,0	69,7	12,0	5,0	22,5	51,5	Pas bon

Tableau V. Appréciation du déferlement des poudres de phosphocaséinate natif.
Floodability of the native micellar casein powders.

Poudre	Fluidité		Angle de chute		Différence		Dispersibilité		Indice de déferlement Σ Indices	Appréciations
	Vi ¹	Indice	%	Indice	Degrés	Indice	%	Indice		
P1	84,0	25,0	34,3	16,0	11,0	12,0	16,0	12,0	65,0	Assez fort
P2	83,5	25,0	35,7	16,0	8,6	9,5	17,6	12,0	62,5	Assez fort
P3	84,0	25,0	38,5	16,0	7,6	8,0	17,9	12,0	61,0	Assez fort
P4	81,0	25,0	38,3	16,0	5,8	6,0	15,4	12,0	59,0	Tendance existante
P5	72,5	25,0	41,7	12,0	8,6	9,5	9,9	10,0	56,5	Tendance existante
P6	79,0	25,0	36,9	16,0	9,8	10,0	16,1	12,0	63,0	Assez fort
P7	74,0	25,0	41,8	12,0	6,5	6,2	22,2	16,0	59,2	Tendance existante
P8	51,5	21,0	38,1	16,0	16,6	16,0	29,6	18,0	71,0	Assez fort

¹ Vi : valeur de l'indice de fluidité du tableau IV.

¹ Vi: *flowability index of the table IV.*

Tableau VI. Profil granulométrique des différentes poudres de phosphocaséinate natif (%).
Granulometry profile of the different native micellar casein powders (%).

Poudre	Pourcentage de grains de diamètre (μm)									
	< 40	40-63	63-80	80-100	100-160	160-200	200-250	250-315	315-400	> 400
P1	0	0,30	0,10	0,10	0,45	2,95	32,50	54,65	7,40	1,55
P2	0	0,40	0,50	0,45	0,65	4,35	45,40	42,05	4,80	1,40
P3	0	0	0	1,75	0,95	2,95	25,35	62,20	5,60	1,20
P4	0	0,10	0,40	0,20	0,75	4,10	34,65	56,00	3,20	0,60
P5	0	0	0	0,10	0,80	4,55	28,15	58,45	6,70	1,25
P6	0	0	0	0,20	0,55	5,40	27,25	58,30	7,50	0,80
P7	0	0	0	0	1,00	2,30	25,20	63,95	6,40	1,15
P8	21,65	17,15	3,10	7,45	25,55	4,65	7,60	9,35	3,00	0,50

tose par voie sèche (poudre P5) donnait les mêmes résultats de solubilité (75,3%), de dispersibilité (25,6%) et de mouillabilité (> 60 s). En revanche, lorsque le lactose était ajouté dans le concentré avant atomisation, l'indice de solubilité augmentait de 8,5%, l'indice de dispersibilité de 11,5% et l'indice de mouillabilité baissait à 7 s.

La déstructuration micellaire limitée ne rend donc pas le granule de poudre de caséine plus hydrophile. Seule une déstructuration complète suivie d'une reformation aléatoire des micelles, comme cela est réalisé dans la préparation des caséinates industriels, permet d'obtenir un indice de solubilité satisfaisant selon la méthode FIL (1988). La question peut être posée de savoir si cette différence de comportement est due ou non à une répartition différente des caséines individuelles au sein des structures micellaires respectives.

L'apport de lactose en périphérie des granules (poudre P5) ne facilite pas leur hydratation. En revanche, la présence uniforme de ce sucre dans les granules facilite et accélère le transfert de l'eau lors de la reconstitution. Lors de la mise en contact de la poudre P6 avec l'eau, la viscosité périphérique est probablement fortement abais-

sée et la migration interne de l'eau s'en trouve facilitée.

Les masses volumiques apparentes et tassées des poudres P2 à P6 montraient également une absence d'air interparticulaire. Les indices de fluidité (tableau IV) et d'écoulement (tableau V) de ces poudres étaient sensiblement identiques à ceux de la poudre P1. Les profils granulométriques de ces poudres indiquaient que 85% à 90% des particules avaient aussi un diamètre compris entre 200 et 315 μm ; ce qui confirme que toutes ces poudres étaient obtenues dans des conditions de séchage similaires. L' a_w des poudres P2 à P4 se situait entre 0,25 et 0,30. La teneur élevée en lactose des poudres P5 et P6 conduisait à une augmentation sensible de l' a_w qui passait respectivement à 0,34 et 0,38. Ces 2 poudres étaient ainsi moins vulnérables à la reprise d'eau atmosphérique que la poudre P1 mais aussi moins biochimiquement stables au cours de leur conservation. La flore aérobie mésophile revivifiable des poudres P2 à P6 était comprise entre 2000 et 4000 ufc/g. Cette différence entre les poudres s'expliquait par le fait que le temps de préparation et de stockage des concentrés de PPCN modifiés n'était pas le même. Toutefois, ces valeurs restent bien en-des-

sous de la norme bactériologique CEE des caséinates, qui fixe un maximum de 30 000 germes aérobies revivifiables par g de poudre (Amariglio, 1986). La population coliforme était inférieure à 5 ufc/g et aucun germe sulfito-réducteur (37°C et 46°C) n'était détecté par g de poudre.

Influence des paramètres de séchage (poudres P1, P7 et P8)

L'objectif de cet essai était soit d'augmenter la taille des grains de poudre (poudre P7), soit de la diminuer (poudre P8) par rapport à la poudre P1, par modification des paramètres de pulvérisation et de réincorporation des fines (tableau I). Le tableau VI permet de comparer la taille des particules de ces 2 poudres. La poudre P7 possède 89% de grains ayant un diamètre compris entre 200 et 315 µm. Malgré l'augmentation de la taille des gouttelettes au moment de la pulvérisation, le profil granulométrique n'est pas différent des autres poudres. Cela s'explique par le fait que toutes les poudres (P1 à P7) ont été réalisées avec le recyclage des fines en haut de tour, facilitant ainsi l'agglomération par rapprochement électrostatique. Le temps de séjour étant identique au niveau du lit statique, les poudres (P1 à P7) ont été granulées de façon similaire. Par contre, le profil granulométrique de la poudre P8 est très différent de celui des autres poudres. En effet, 74,9% des grains de cette poudre ont un diamètre inférieur à 160 µm. Pour cette fabrication, les gouttelettes pulvérisées étaient plus petites et les fines étaient incorporées directement dans le vibro-fluidiseur, sans agglomération. Les paramètres physiques de ces 2 poudres sont présentés dans le tableau III. La poudre P7 possédait les mêmes indices de solubilité et de mouillabilité que la poudre de référence P1. Sa dispersibilité ne s'était pas améliorée (-14,1%). Les indices de solubilité et de dispersibilité de la poudre P8 aug-

mentaient respectivement de 18,9% et de 17,1% par rapport à la poudre P1, mais l'indice de mouillabilité était supérieur à 60 s.

Ces résultats confirment que l'indice de solubilité s'accroît avec la réduction de la taille des granules de poudres, ce qui peut s'expliquer par l'augmentation des surfaces de contact avec l'eau de reconstitution. Le temps de diffusion de l'eau à l'intérieur du grain vers l'extérieur, ou réciproquement, dépend évidemment étroitement de la taille des gouttelettes ou des particules (Voilley et Moyne, 1990 ; Furuta, 1992 ; Okos *et al*, 1992). Les résultats observés avec la poudre P7 sont en accord avec ceux de Hall et Hedrick (1966), Baldwin *et al* (1980), Bloore et Boag (1982), de Kessler (1981) et de De Vilder (1986). Il faut aussi rappeler que la diminution de la taille des granules, si elle conduit à une amélioration de l'indice de solubilité, entraîne aussi un accroissement considérable du volume (masse volumique abaissée à 230 kg/m³), une mauvaise fluidité et une forte tendance à l'éboulement, ce qui peut rendre difficile son utilisation ultérieure.

La flore aérobique mésophile revivifiable des poudres P7 et P8 était comprise entre 1000 et 2000 ufc/g. La population coliforme était inférieure à 5 ufc/g et aucun germe sulfito-réducteur (37°C et 46°C) n'était détecté par g de poudre.

CONCLUSIONS

Par ses propriétés biochimiques (MAT/MS : 90,2%) et ses hautes qualités microbiologiques, la poudre de PPCN est une nouvelle matière pulvérulente pouvant être utilisée comme additif ou support de référence pour la recherche ou le développement de produits innovants.

Le fort taux d'insoluble, à 24°C, mesuré dans la poudre de PPCN, n'est pas la conséquence d'une dénaturation thermique

ou modification biochimique mais d'une diminution de la vitesse de transfert de l'eau de reconstitution liée à la teneur élevée en protéine dans l'agglomérat.

La diminution de la taille des grains de poudre permet de réduire le temps de transfert de l'eau de reconstitution par une augmentation de la surface de contact entre le grain et l'eau. L'indice de solubilité de la poudre de PPCN atteint alors la valeur de 92,6% à 24°C. Mais l'introduction des fines primaires et secondaires dans le vibro-fluidiseur se traduit aussi par une augmentation gênante de l' a_w du produit.

REMERCIEMENTS

Nous remercions MN Madec et R Pannetier d'avoir effectué les analyses microbiologiques et biochimiques, ainsi que A Pierre pour les précieux conseils apportés dans la rédaction de cette publication.

RÉFÉRENCES

- Acton GH (1977) The determination of lactose in cheese. *Aust J Dairy Technol* 32, 111
- AFNOR (1984) Laites de conserve. Microbiologie. Norme NF V 04-015
- Alais C (1984) Sciences du lait. Principes des techniques laitières. SEPAIC, Paris, 4^e edn
- Amariglio S (1986) *Contrôle de la qualité des produits laitiers. Analyses physiques et chimiques*. AFNOR, ITSV, Paris, 3^e edn, 771
- AOAC (1945) Standard 559
- Aschaffenburg R, Drewry J (1959) New procedure for the routine determination of the various non casein proteins of milk. *Proc XV Int Dairy Congr*, London, 3, 1631-1637
- Baldwin AJ, Baucke AG, Sanderson WB (1980) The effect of concentrate viscosity on the properties of spray dried skim milk powder. *NZJ Dairy Sci Technol* 15, 289-297
- Bloore C, Boag I (1982) The effect of processing variables on spray dried milk powder. *NZJ Dairy Sci Technol* 17, 103-120
- Brulé G, Maubois JL, Fauquant J (1974) Étude de la teneur en éléments minéraux des produits obtenus lors de l'ultrafiltration du lait sur membrane. *Lait* 54, 600-615
- Carr RL Jr (1965) Evaluating flow properties of solids. *Chem Eng* 72, 163-168
- Chaplin LC (1984) Studies on micellar calcium phosphate: composition and apparent solubility product in milk over a wide pH range. *J Dairy Res* 51, 251-257
- Dalgleish DG, Law AJR (1989) pH induced dissociation of bovine casein micelles. II. Mineral solubilization and its relation to casein release. *J Dairy Res* 56, 727-735
- De Vilder J (1986) La fabrication de poudre de lait écrémé instantanée. *Rev Agric* 39, 865-877
- Fauquant J, Maubois JL, Pierre A (1988) Microfiltration du lait sur membrane minérale. *Tech Lait* 1028, 21-23
- FIL (1988) Détermination de l'indice d'insolubilité, Norme n°129 A
- Furuta T (1992) Moisture transfer modelling of a liquid food droplet on drying. In: *Mathematical modelling of food processing operations* (Thorne S, ed). Elsevier Applied Science, London, 99-136
- Grufferty MB, Fox PF (1985) Effect of added NaCl on some physicochemical properties of milk. *Ir J Food Sci Technol* 9, 1-9
- Hall CW, Hedrick TI (1966) Quality control and sanitation. In: *Drying milk and milk products* (Hall CW, Hedrick TI, eds). Avi Publishing Company, Westport
- Kessler HG (1981) Drying; instantizing. In: *Food engineering and dairy technology* (Verlag A Kessler, ed), Freising, 320-321
- Kudo N, Hols G, van Mil PJJM (1990) The insolubility index of moist skim milk powder: Influence of the temperature of the secondary drying air. *Neth Milk Dairy J* 44, 89-98
- Le Graet Y, Brulé G (1993) Les équilibres minéraux du lait : influence du pH et de la force ionique. *Lait* 73, 51-60
- Maubois JL (1990) Nouvelles applications des technologies à membranes dans l'industrie laitière. *Proc XXIII Int Dairy Congr*, Montreal, Canada, 1775-1790
- Maurer B, Lesoimier T (1994) Utilisation industrielle des caséines/caséinates. *Rev ENIL* 176, 31-35
- Mistry VV, Hassan HN (1991a) Delactosed, high milk protein powder. 1. Manufacture and composition. *J Dairy Sci* 74, 1163-1169
- Mistry VV, Hassan HN (1991b) Delactosed, high milk protein powder. 2. Physical and functional properties. *J Dairy Sci* 74, 3716-3723
- Murthy GK, Rhea U (1967) Determination of major cations in milk by atomic absorption spectrophotometry. *J Dairy Sci* 50, 313-317
- Niro Atomizer (1978) *Méthodes d'analyses des produits laitiers déshydratés*. 4^e edn

- Ohba T, Takahashi K, Igarashi S (1989) Mechanism of insoluble material formation in spray-dried whole milk. *Reports of Research Laboratory of Technical Research, Institute of Snow Brand Products* 88, 91-108
- Okos MR, Narsimhan G, Singh RK, Weitnauer AC (1992) Food Dehydration. In: *Handbook of food engineering* (Heldman DR, Lund DB, eds). M Dekker, New York, 437-562
- Pierre A, Fauquant J, Le Graet Y, Piot M, Maubois JL (1992) Préparation de phosphocaseinate natif par microfiltration sur membrane. *Lait* 72, 461-474
- Pouliot M, Pouliot Y, Britten M, Maubois JL, Fauquant J (1994) Study of the dissociation of -casein from native phosphocaseinate. *Lait* (à paraître)
- Rowland SJ (1938) The determination of nitrogen distribution of milk. *J Dairy Res* 9, 42-46
- Schuck P, Piot M, Méjean S, Fauquant J, Brulé G, Maubois JL (1994) Déshydratation des laits enrichis en caséine micellaire par microfiltration ; comparaison des propriétés des poudres obtenues avec celles d'une poudre de lait ultra-propre. *Lait* 74, 47-63
- Segalen P (1981) Actualités dans le domaine des caséines et caséinates. *Rev Lait Fr* 400, 83-86
- Segalen P, Bouille M, Gwozdz G (1985) Caséines et caséinates. In: *Laits et produits laitiers. 2. Les produits laitiers, transformation et technologies* (Luquet FM, ed). APRIA, Technique et documentation, Lavoisier, Paris, 395-442
- Smith DR, Snow NS (1968) Studies on co-precipitates of milk proteins. 3. Factors affecting behaviour in aqueous dispersions. *Aust J Dairy Technol* 23, 8-14
- Trouvé E, Maubois JL, Piot M, Madec MN, Fauquant J, Rouault A, Tabard J, Brinkman G (1991) Rétention de différentes espèces microbiennes lors de l'épuration du lait par microfiltration en flux tangentiel. *Lait* 71, 1-13
- van Hooydonk ACM, Hagedoorn HG, Boerrigter IJ (1986a) pH-induced physico-chemical changes of casein micelles in milk and their effect on renneting. I. Effect of acidification on physico-chemical properties. *Neth Milk Dairy J* 40, 281-296
- van Hooydonk ACM, Hagedoorn HG, Boerrigter IJ (1986b) The effect of various cations on the renneting of milk. *Neth Milk Dairy J* 40, 369-390
- Veisseyre R (1975) Technologie du lait. Constitution, récolte, traitement, et transformation du lait. *La Maison rustique*, Paris, 3^e edn, 615-648
- Visser J, Minihan A, Smits P, Tjan SB, Heertje I (1986) Effects of pH and temperature on the milk salt system. *Neth Milk Dairy J* 40, 351-368
- Voilley A, Moyné C (1990) Le séchage. In: L'eau dans les procédés de transformation et de conservation des aliments (Le Mestre M, Colas B, eds) *Cah. ENS-BANA* n°7, Technique et documentation, Lavoisier, Paris, 149-170
- Zoon P, van Vliet T, Walstra P (1989) Rheological properties of rennet-induced skim milk gels. *Neth Milk Dairy J* 43, 17-34