

Influence de caractères liés aux allèles A et F de la caséine α_{s1} caprine sur la flaveur chèvre : fabrications fromagères avec échange de protéines et de matières grasses

G Lamberet*, C Degas, A Delacroix-Buchet, L Vassal

Unité de recherches laitières, Inra, 78352 Jouy-en-Josas cedex, France

(Reçu le 17 octobre 1995 ; accepté le 5 avril 1996)

Résumé – La fabrication de fromages à partir des laits de mi-lactation (printemps) provenant de chèvres homozygotes AA ou FF pour la caséine α_{s1} d'un même troupeau a confirmé la différence de flaveur chèvre typique observée au cours d'essais précédents. Les laits F ont une activité lipasique et un niveau de lipolyse plus élevés que ceux des laits A. Des fromages, de type pâte pressée, ont été fabriqués à partir de ces laits (cinq séries) soit en conservant le lait écrémé et la crème de même origine (fromages A:A et F:F, la première lettre se rapportant aux protéines, la 2^e à la matière grasse), soit en permutant laits écrémés et crèmes (fromages F:A et A:F). Le classement A:A < A:F < F:A < F:F pour la flaveur chèvre après 30 jours d'affinage fait apparaître l'apport respectif de la phase écrémée et de la phase grasse. Cette flaveur est significativement corrélée avec l'acidité grasse des fromages au même stade d'affinage, mais aussi avec celle des caillés frais (24 h) ou avec l'activité lipasique des laits crus. Toutes les différences de flaveur s'estompent après 60 jours d'affinage. L'analyse de la matière grasse des fromages ne révèle que de faibles différences entre les génotypes A et F dans la composition en acides gras totaux majeurs ou mineurs ; les deux acides ramifiés à odeur « chèvre » caractéristique, le 4-méthyl-octanoïque et le 4-éthyl-octanoïque, ont été trouvés dans des proportions proches respectivement de 0,027 et 0,017 % des acides gras totaux, proportions plus importantes dans la matière grasse A pour le premier et dans la matière grasse F pour le second. Ces résultats amènent à s'interroger sur le rôle précis de la phase protéique, de la phase grasse et de sa lipolyse dans la flaveur chèvre des fromages.

lait de chèvre / caséine α_{s1} / génotype / fromage / rendement / protéolyse / lipolyse / texture / flaveur

Summary – Effect of characters linked to A and F caprine α_{s1} -casein alleles on goat flavour: cheesemaking with protein-fat exchange. Cheesemaking with milks from homozygous goats AA or FF for α_{s1} -casein confirmed the difference between these variants in the intensity of typical goat flavour for cheeses made in mid-lactation. Lipase activity and lipolysis in F milk (0.08 unit and 5.7 μmol of fatty acids /g of fat, on an average) were higher than those of milk A (0.02 unit and 2.8 μmol of fatty acids /g of fat). Pressed curd type cheeses were made with recombined milks after skimming either by keeping skimmilk and cream of the same origin (cheeses A:A and F:F, the first letter referring to

* Nouvelle adresse : Laboratoire de génie et microbiologie des procédés alimentaires, Ina P-G, 78850 Thiverval-Grignon, France

skimmilk, the 2nd to cream), and by exchanging skimmilk and cream (cheeses F:A and A:F). The grading A:A < A:F < F:A < F:F of 30 d-ripened cheeses according to their characteristic goat flavour revealed respective effects of skimmilk and cream. This goat flavour was significantly correlated with acid degree value of 30 d-ripened cheese fat ($r = 0.56$; $P < 0.01$), with acid degree value of curd fat (24 h-old curd) ($r = 0.50$; $P < 0.025$) and with raw milk lipase activity ($r = 0.71$; $P < 0.002$). Goat flavour score differences between types of cheese were erased after a 60 d-ripening. Analysis of cheese fat showed only light differences between genotypes in the composition of the total major and minor fatty acids. Contents of 4-methyloctanoic and 4-ethyloctanoic acids (goat flavour odoriferous acids) were close to 0.027 and 0.017 % of total fatty acids, the former higher in A fat and the latter higher in F fat. These results question about the actual role the protease phase, the fat phase and its lipolysis play on the typical goat flavour of cheeses.

goat milk / α_{s1} -casein / genotype / cheese / yield / proteolysis / lipolysis / texture / flavour

INTRODUCTION

La comparaison en fabrications fromagères traditionnelles (pâte molle à croûte fleurie) ou expérimentales (pâte pressée non cuite) des laits provenant de chèvres homozygotes AA (lait A) ou FF (lait F) pour la caséine α_{s1} a confirmé durant 5 années consécutives que la richesse des laits A se traduit par des rendements fromagers très supérieurs. Cette différence de rendement s'accompagne de caractéristiques rhéologiques et sensorielles des fromages non seulement différentes selon le type génétique des laits mais aussi, ce qui est original, beaucoup plus variables pour ceux de lait F que de lait A (Vassal et al, 1994 ; Delacroix-Buchet et al, 1996). En particulier, la saveur chèvre des fromages de lait F fabriqués en milieu de lactation est plus intense et est associée à une lipolyse accrue se manifestant dès le stade « caillé ».

L'objectif de cette étude est d'aborder de manière plus analytique les conséquences des différences observées entre les laits de chacun des génotypes sur les qualités sensorielles des fromages en comparant l'influence respective de la fraction écrémée et de la crème des laits A et F. Dans ce but, après écrémage de la totalité des laits A ou F, des fromages ont été fabriqués soit en mélangeant le lait écrémé et la crème de même origine, soit en permutant lait écrémé et crème. Ces fabrications ont été réalisées en milieu de lactation des chèvres,

période où les différences de lipolyse sont maximales (Delacroix-Buchet et al, 1996). Seule la technologie modèle de type pâte pressée a été utilisée car elle permet de maîtriser au mieux les paramètres d'affinage.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Protocole général des essais

Deux lots de laits de chèvres Alpines provenant respectivement d'individus homozygotes AA et FF au locus de la caséine α_{s1} (laits A et laits F) ont été prélevés à la station caprine de Moissac (Lozère, France) et acheminés en moins de 36 heures à 4 °C à l'unité de recherches laitières Inra de Jouy-en-Josas (Delacroix-Buchet et al, 1996).

Cinq séries de fabrications ont été réalisées entre mi-avril et fin juin, en travaillant simultanément quatre lots de lait préparés à partir des laits frais A et F. Vingt lots de lait ont ainsi été préparés, analysés, transformés en fromages. Les 20 lots de fromages résultants ont ensuite été analysés à 24 heures, à 30 et 60 jours.

Fabrications fromagères

Préparation des laits

Les laits A et F ont été écrémés et la crème du lait A (respectivement F) réincorporée aux laits écrémés A et F (respectivement F et A), de manière à établir un rapport matière grasse (MG)/matière azotée totale (MAT) voisin de 0,95 permettant d'obtenir des fromages de même gras/sec (G/S) proche de 45 %. Après cette

standardisation, les laits ont été thermisés (63 °C, 18 s).

Procédés technologiques

Chaque lot de fromage a été fabriqué à partir d'un poids connu de 15 à 20 kg de lait environ selon la technologie pâte pressée non cuite type Saint-Paulin décrite par Delacroix-Buchet et al (1996), avec les paramètres de fabrication adoptés pour la deuxième série.

Les laits de fabrication et les fromages issus des fabrications ont été dénommés A:A, A:F, F:A et F:F, la première lettre se rapportant à l'origine génétique du lait écrémé ou matrice protéique (protéines A ou F) et la seconde à celle de la matière grasse (MG A ou F).

Analyses

Les analyses des laits et des fromages sont celles décrites par Vassal et al (1994) et Delacroix-Buchet et al (1996). En particulier, celles des laits comprennent l'activité lipasique sur tributyrine et l'acidité grasse selon la méthode BDI (Bureau of Dairy Industry). Pour les laits à protéines/MG permutées, une valeur de l'activité lipasique a été calculée sur la base d'une répartition 25/75 de l'enzyme entre la crème et le lait écrémé (résultats non publiés). L'analyse de la MG des fromages - acidité grasse et profils des acides gras (AG) totaux majeurs (pourcentage > 0,4 %) - a été complétée par la quantification des AG totaux mineurs (pourcentage compris entre 0,4 et 0,05 %) et, de manière séparée, par celle de cinq AG à chaîne moyenne, en proportions inférieures à 0,05 % élués entre les acides caprylique (C_{8,0}) et undécanoïque (C_{11,0}) : les quantités de ces cinq acides ont été établies, avec celle de l'acide nonanoïque (C_{9,0}), par rapport à l'acide 9-décénoïque (C_{10,1}), puis ramenés en pourcentage des AG totaux sur la base du taux de cet acide insaturé.

L'identité des AG mineurs à chaîne moyenne a été contrôlée sous forme d'esters butyliques par CPG-SM (chromatographe HP 5890 couplé au MSD 5970, Hewlett Packard, Les Ulis, France). Les conditions chromatographiques ont été les suivantes : colonne DB Wax (J&W, Folsom, États-Unis), longueur 30 m, diamètre interne 0,32 mm, épaisseur du film 0,5 µm, gaz vecteur He, vitesse 30 cm s⁻¹ ; injection à 250 °C avec ouverture de la fuite après 30 s ; programmation de température du four : 40 °C pendant 5 min puis 2 °C/min jusqu'à 60 °C et

5 °C/min jusqu'à 230 °C, température finale maintenue 20 min. Après ionisation par impact électronique (source à 200 °C à 70 eV), les spectres de masse ont été enregistrés entre 28 et 300 m/z et comparés à ceux des acides 4-méthyl-octanoïque et 8-méthyl-nonanoïque purs (Sigma) ou de l'acide 4-éthyl-octanoïque synthétisé. Les résultats ont été confrontés à ceux décrits par Ha et Lindsay (1989).

Pour les analyses sensorielles (Delacroix-Buchet et al, 1996), les quatre échantillons fabriqués le même jour ont été notés au cours d'une même séance de dégustation dans des conditions normalisées, par un jury composé de 8 à 12 membres entraînés à l'analyse sensorielle descriptive de fromages de chèvre. La référence à un fromage témoin de la flaveur chèvre n'a pas été utilisée.

L'exploitation statistique des résultats a été effectuée à l'aide du logiciel Microstat (ITCF, Boigneville, France) version 5 (1991). Les effets respectifs de la matrice protéique et de la MG ont été testés par une analyse de variance à deux facteurs dans un dispositif en bloc pour tenir compte de l'effet du « jour de fabrication » (Nuyts-Petit, 1991).

RÉSULTATS

Activité lipasique et acidité grasse des laits crus

L'activité lipasique est en moyenne quatre fois plus forte dans les laits F que dans les laits A (0,08 ± 0,024 unité contre 0,02 ± 0,01) et l'acidité grasse y est deux fois plus élevée (5,7 ± 0,4 µmol/g de MG, contre 2,8 ± 0,5).

Fromages

Rendements et caractéristiques globales des fromages

Les rendements fromagers sont beaucoup plus élevés avec les protéines A qu'avec les protéines F ($p < 0,001$), mais aussi avec la MG A qu'avec la MG F ($p < 0,05$). Les valeurs des rendements en fromage frais corrigés de l'extrait sec moyen des fromages sont respectivement 10,86 - 10,08 - 8,94 et 8,23 kg de fromage à 50,7 % d'ex-

trait sec moyen/100 kg de lait A:A, A:F, F:A ou F:F. Ces résultats s'expliquent, d'une part, par la plus grande richesse en matière azotée totale des laits à protéines A (33,7 contre 29,0 g/kg) et leur meilleure aptitude à retenir la MG (85,9 contre 73,1 % de ré-

cupération de la MG du lait dans le fromage), d'autre part, par la teneur en MG plus élevée des laits contenant la crème A (29,1 contre 27,0 g/kg).

La composition globale des fromages diffère essentiellement en fonction de la

Tableau I. Composition des fromages à 24 h et après 30 jours d'affinage : influence du type de lait écrémé (1^{re} lettre : A ou F) et du type de crème (2^e lettre : A ou F) utilisés pour les fabrications fromagères (n = 5).

Composition of cheeses before ripening (24 h) and after 30-d ripening: effects of skim milk type (1st letter: A or F) and cream type (2nd letter: A or F) used for cheesemaking (n = 5).

Variables	Moyenne (± écart type) ^(a)				Facteurs p ^(b)		
	A:A	A:F	F:A	F:F	Matrice protéique	Matière grasse	Inter- action
<i>Fromage à 24 heures</i>							
pH	5,33 (0,02)	5,26 (0,02)	5,25 (0,04)	5,29 (0,06)	NS	NS	*
Extrait sec (g/100 g)	53,75 (1,22)	51,31 (1,14)	48,65 (0,87)	49,15 (0,60)	***	0,08	*
Matière grasse (g/100 g)	25,2 (1,9)	23,4 (1,7)	21,5 (0,9)	21,5 (1,1)	**	NS	NS
Gras/sec (%)	46,7 (2,5)	45,6 (3,1)	44,1 (1,6)	43,6 (2,5)	0,09	NS	NS
Extrait sec fromage dégraissé (%)	38,2 (0,4)	36,4 (1,6)	34,6 (1,0)	35,4 (1,5)	**	NS	0,08
Azote total (g N/100 g)	3,75 (0,19)	3,87 (0,14)	3,51 (0,14)	3,72 (0,09)	*	*	NS
<i>Fromage à 30 jours</i>							
pH	5,37 (0,04)	5,33 (0,02)	5,31 (0,06)	5,41 (0,06)	NS	NS	*
Extrait sec (g/100 g)	56,73 (0,70)	55,08 (0,60)	51,77 (1,02)	53,35 (1,30)	***	NS	**
Matière grasse (g/100 g)	25,9 (1,5)	23,9 (1,1)	23,2 (1,8)	22,3 (0,9)	**	*	NS
Gras sec (%)	45,6 (2,6)	43,4 (1,6)	44,8 (2,9)	41,7 (1,2)	NS	*	NS
Extrait sec fromage dégraissé (%)	41,6 (1,4)	41,0 (0,6)	37,2 (1,3)	40,0 (1,3)	***	0,10	*
Azote total (g N/100 g)	3,84 (0,28)	3,98 (0,13)	3,62 (0,16)	3,98 (0,13)	NS	*	NS

(a) D'après modèle d'analyse de variance à deux facteurs en bloc (protéine x matière grasse) ; (b) p : seuil de probabilité ; NS : p > 0,10 ; * p < 0,05 ; ** p < 0,01 ; *** p < 0,001.

(a) According to a model of analysis of variance in block with two factors (protein x fat); (b) P: significance levels; NS: P > 0,10 ; * P < 0,05 ; ** P < 0,01 ; *** P < 0,001.

nature de la matrice protéique (tableau I). Les fromages A:A et A:F sont plus secs que les fromages F:A ou F:F, ce qui est lié à une plus grande rétention de la MG - d'après les valeurs de gras/sec (G/S) - et à un égouttage plus fort - d'après les valeurs de l'extrait sec du fromage dégraissé (ESFD). Les différences de composition entre fromages sont du même ordre à 30 comme à 60 jours d'affinage.

Acides gras des triglycérides

La composition en acides gras (AG) des triglycérides a été établie pour tous les fromages. Les proportions moyennes pour les 14 AG majeurs, plus le C_{10:1}, sont représentées sur la figure 1. Les différences constatées entre les fromages A:A et F:F se retrouvent bien dans les fabrications à MG et

protéines échangées F:A et A:F (à l'exception d'une valeur pour l'acide linoléique (C_{18:2}) dans les fabrications A:F). Ainsi les comparaisons de composition peuvent essentiellement porter sur les MG A et F. Les pourcentages des acides oléique (C_{18:1}), palmitique (C_{16:0}) et butyrique (C_{4:0}) sont plus élevés dans la MG F que dans la MG A (F > A), tandis que A > F pour les acides caprique (C_{10:0}), stéarique (C_{18:0}), laurique (C_{12:0}) et caprylique (C_{8:0}). Ces différences restent toutefois faibles (1,1 point pour le C_{18:1}). Les autres acides sont dans des proportions très proches. Malgré les variations des pourcentages au cours de la période des essais, en particulier une diminution d'avril à juin proche de deux points pour le C_{18:1} et une augmentation pour le C_{10:0}, les écarts entre les génotypes A et F demeu-

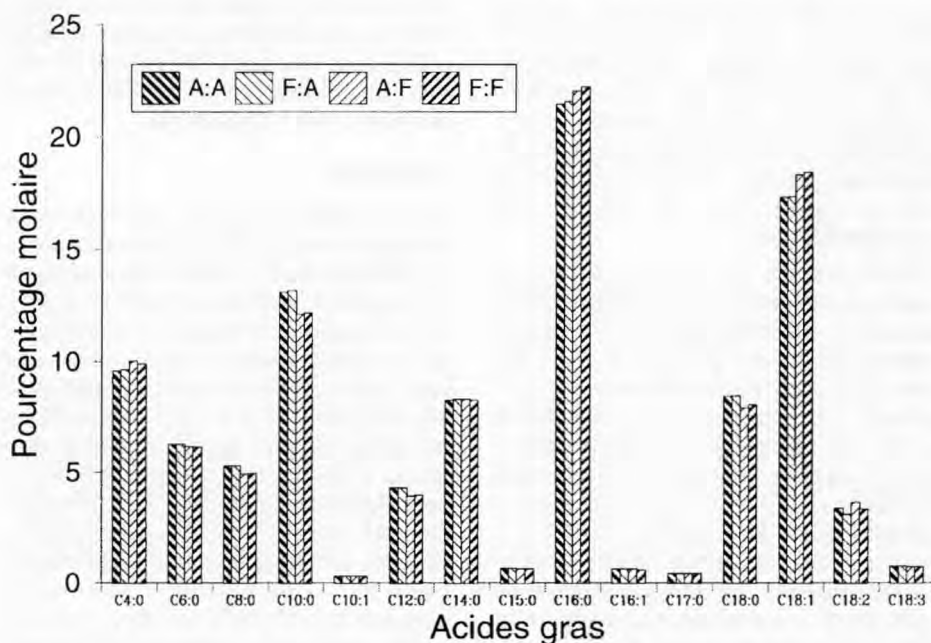


Fig 1. Valeurs moyennes des acides gras majeurs (> 0,4 %) et 9-décénoïque de la matière grasse des fromages (n = 5). Profils selon le type de lait écrémé (1^{re} lettre : A ou F) et le type de crème (2^e lettre : A ou F) utilisés pour les fabrications fromagères.

Mean values of major fatty acids (> 0.4 %) and 9-decenoic acid of cheese fat (n = 5). Profiles according to skimmilk type (1st letter: A or F) and cream type (2nd letter: A or F) used for cheesemaking.

Tableau II. Acides gras à chaîne moyenne dans la matière grasse des fromages de chèvre : comparaison des laits caprins à variant A ou F de la caséine α_{S1} (pourcentages molaires par rapport aux acides gras totaux). Moyenne des cinq fabrications.

Medium-chain fatty acids in the fat of goat cheese: comparison of caprine milks with A or F variant of α_{S1} casein (molar percents of total fatty acids). Mean values from five cheesemakings.

Acide	TRR	Matière grasse A	Matière grasse F
4-méthyl-octanoïque	0,864	0,032	0,023
n-nonanoïque	0,903	0,068	0,053
4-éthyl-octanoïque	0,917	0,015	0,019
Ramifié en C ₁₀	0,928	0,025	0,022
Ramifié en C ₁₁ (1)	0,988	0,020	0,014
Ramifié en C ₁₁ (2)	0,991	0,016	0,013
9-décénoïque	1,000	0,282	0,286

Quantités calculées par rapport à l'acide décénoïque puis exprimées en pourcent des acides totaux en tenant compte du taux de cet acide (voir texte). TRR : temps de rétention relatif à celui de l'acide décénoïque.

Amounts calculated relatively to decenoic acid then expressed as percent of total FA with respect to the ratio of this acid (see text). TRR: relative retention time, with regard to decenoic acid.

rent pratiquement constants pour ces AG ainsi que pour le C_{16:0}. La somme des 13 AG mineurs, quantifiés individuellement, est de 2,2 ($\pm 0,10$) % des AG totaux. Les écarts constatés entre les génotypes sont plus faibles qu'entre les fabrications : coefficients de variation de 1,3 à 2,2 ($n = 4$) inter-génotypes contre 3,4 à 5,3 ($n = 5$) inter-fabrications.

Parmi les six AG mineurs à chaîne moyenne (tableau II), trois ont été identifiés aux acides 4-méthyl-octanoïque (4Méc_{8:0}), 4-éthyl-octanoïque (4EtC_{8:0}) et C_{9:0} ; les trois autres n'ont pu être déterminés précisément ; l'un correspond à un acide ramifié en C₁₀ non identifiable à l'acide 8-méthyl-nonanoïque, les deux autres à des acides ramifiés en C₁₁. Le 4EtC_{8:0} est en proportion plus faible dans la MG A [0,015 % \pm 0,001 ($n = 5$)] que dans la MG F [0,019 % \pm 0,002 ($n = 5$)] ; sa teneur, exprimée en $\mu\text{g/g}$ de MG, varie dans la fourchette 115 à 180 selon le génotype. Les autres acides, le C_{9:0} compris, sont en proportion sensiblement plus forte dans la MG A que dans la MG F, en particulier le 4Méc_{8:0} : 0,032 % \pm 0,004 pour A et 0,023 % \pm 0,003 pour F ; sa teneur, en $\mu\text{g/g}$ de MG, varie de 150 à

320. Au cours de la période d'essais (fig 2), l'ordre A > F est maintenu pour les 4Méc_{8:0} et C_{9:0}, avec un écart faible en avril ; l'ordre A < F est maintenu pour le 4EtC_{8:0}, avec des écarts très faibles en mai.

Protéolyse

Aucune différence n'est observée dans l'évolution des fractions azotées au cours de l'affinage des fromages selon l'origine de la matrice protéique ou celle de la MG. En particulier, les fromages fabriqués avec les protéines A (A:A ou A:F) ne sont pas plus protéolysés que ceux fabriqués avec les protéines F (F:A et F:F). Il apparaît, en revanche, un effet de la permutation protéines \times MG car les fromages A:F et F:A sont significativement ($p < 0,05$) plus protéolysés que les fromages A:A ou F:F à 30 jours comme à 60 jours. La différence porte sur la proportion d'azote soluble/azote total (NS/NT) (en moyenne 21,1 contre 18,9 % en fin d'affinage) et plus spécifiquement sur la proportion de gros peptides (fig 3) [azote soluble (NS) - azote soluble dans l'acide phosphotungstique (NSAPT)] par rapport à l'azote total (en moyenne 17,3 contre 15,1 % en fin d'affi-

Tableau III. Évolution de l'acidité grasse des fromages au cours de l'affinage : influence du type de lait écrémé (1^{re} lettre : A ou F) et du type de crème (2^e lettre : A ou F) utilisés pour les fabrications fromagères (moyenne et écart type, $n = 5$).

Evolution of acid degree value of cheese fat during ripening: effects of skim milk type (1st letter: A or F) and cream type (2nd letter: A or F) used for cheesemaking (mean value and standard deviation, $n = 5$).

Type de fromage	A:A	F:A	A:F	F:F
Caillé à 24 heures	7,7 ± 0,9 ^a	10,8 ± 1,4 ^b	12,8 ± 1,0 ^c	15,5 ± 1,3 ^d
Fromage à 30 jours	11,0 ± 1,5 ^a	13,8 ± 2,6 ^{ab}	16,9 ± 2,2 ^{bc}	20,1 ± 2,2 ^c
Fromage à 60 jours	12,4 ± 2,1 ^a	16,3 ± 1,9 ^b	18,2 ± 1,1 ^b	22,8 ± 3,1 ^c

Résultats en μmol d'AG/g de MG. En ligne, les moyennes indicées par la même lettre ne sont pas significativement différentes ($p < 0,05$) d'après le test de Newman-Keuls.

Results are expressed as μmol FA/g of fat. On a row, means with the same letter are not significantly different ($P < 0,05$) by Newman-Keuls test.

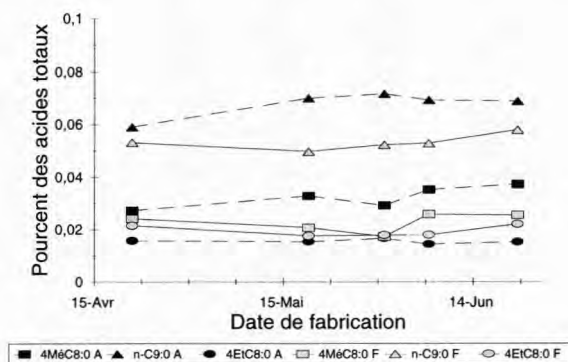


Fig 2. Variations du pourcentage des acides 4-ramifiés et de l'acide nonanoïque dans la matière grasse des fromages de chèvre : comparaison des laits caprins à variant A (symboles pleins) ou F (symboles vides) de la caséine α_{s1} .

Percentage variation of 4-branched-chain and nonanoic acids in goat cheese fat: comparison of caprine milks with A (black symbols) or F (open symbols) variant of α_{s1} casein.

nage). Cette différence est en grande partie liée à la forte amplitude de variation de la protéolyse entre lots de fromages en avril-mai. Le niveau global moyen de protéolyse varie beaucoup : il est nettement plus élevé fin juin qu'en mai. La proportion de NSAPT/NT est identique pour tous les fromages. En moyenne, elle est plus faible

que celle mesurée lors des essais précédents (Delacroix-Buchet et al, 1996).

Lipolyse

Dans les caillés de 24 heures, l'acidité grasse résulte principalement de celle des laits mis en œuvre ; les valeurs ont varié entre 6,5 et 8,8 μmol d'AG/g de MG pour

Tableau IV. Texture (paramètres rhéologiques et sensoriels) des fromages après 30 et 60 jours d'affinage : influence du type de lait écrémé (1^{re} lettre : A ou F) et du type de crème (2^e lettre : A ou F) utilisés pour les fabrications fromagères ($n = 5$).

Texture (rheological and sensorial parameters) characteristics of the cheeses after 30 and 60 d-ripening: effects of skim milk type (1st letter: A or F) and cream type (2nd letter: A or F) used for cheesemaking ($n = 5$).

Variables	Moyenne (\pm écart type) ^(a)				Facteurs p ^(b)		
	A:A	A:F	F:A	F:F	Matrice protéique	Matière grasse	Inter- action
<i>Type de fromage</i>							
<i>Fromage à 30 jours</i>							
<i>Analyse instrumentale :</i>							
Pente à l'origine (élasticité)	0,87 (0,13)	0,91 (0,12)	0,80 (0,06)	0,94 (0,06)	NS	0,11	NS
Déformation à la rupture (%)	47,6 (1,3)	45,6 (2,9)	39,3 (4,7)	42,8 (5,9)	*	NS	NS
Contrainte à la rupture (kPa)	110 (28)	106 (14)	68 (14)	95 (21)	*	NS	NS
Contrainte maximale (kPa)	335 (43)	340 (35)	261 (29)	334 (35)	*	*	0,09
<i>Analyse sensorielle :</i>							
Dureté (/5)	2,89 (0,58)	3,29 (0,48)	2,56 (0,56)	3,16 (0,45)	NS	0,09	NS
<i>Fromage à 60 jours</i>							
<i>Analyse instrumentale :</i>							
Pente à l'origine (élasticité)	0,74 (0,17)	0,95 (0,11)	0,79 (0,04)	0,99 (0,10)	NS	**	NS
Déformation à la rupture (%)	47,9 (1,8)	43,0 (2,3)	38,0 (4,3)	40,7 (3,9)	*	NS	*
Contrainte à la rupture (kPa)	101 (20)	94 (12)	64 (12)	86 (18)	*	NS	0,10
Contrainte maximale (kPa)	290 (51)	294 (30)	248 (45)	302 (57)	NS	NS	NS
<i>Analyse sensorielle :</i>							
Dureté (/5)	2,91 (0,65)	3,00 (0,23)	2,30 (0,49)	3,18 (0,51)	NS	0,09	0,15
Cassant (/élasticité) (/5)	2,64 (0,35)	2,61 (0,36)	2,81 (0,33)	3,13 (0,31)	0,07	NS	NS

(a) D'après modèle d'analyse de variance à deux facteurs en bloc (protéine x matière grasse) ; (b) p : seuil de probabilité ; NS : $p > 0,10$; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$.

(a) According to a model of analysis of variance in block with two factors (protein x fat); (b) P : significance levels; NS: $P > 0,10$; * $P < 0,05$; ** $P < 0,01$.

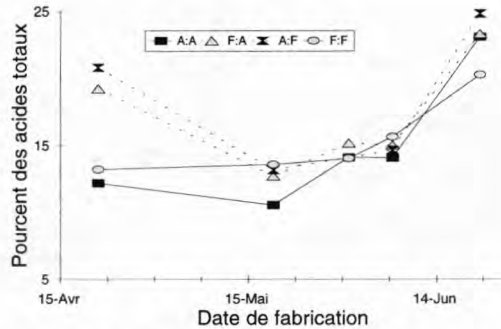


Fig 3. Variations après 60 jours d'affinage du rapport (NS-NSAPT)/NT (%) des fromages : influence du type de lait écrémé (1^{re} lettre : A ou F) et du type de crème (2^e lettre : A ou F) utilisés pour les fabrications fromagères.

Variations of long chain peptide nitrogen expressed as percent of total nitrogen in 60 days-ripening cheeses: effects of skimmilk type (1st letter: A or F) and cream type (2nd letter: A or F) used for cheesemaking.

les caillés A:A, et entre 12,4 et 18,9 μ moles d'AG/g de MG pour les caillés F:F. Les moyennes (tableau III) sont dans l'ordre A:A < F:A < A:F < F:F et sont toutes significativement différentes entre elles ($p < 0,05$) ; la phase écrémée F contribue donc à l'élévation de l'acidité grasse dans le mélange F:A. Globalement, les écarts se maintiennent au cours de l'affinage, mais les différences ne sont plus significatives ($p > 0,05$) entre les fromages à protéines/MG permutées. L'augmentation d'acidité grasse entre 24 heures et 30 jours n'est pas corrélée ($p > 0,1$) avec le niveau d'activité lipasique du lait cru ; la part de l'activité de la lipoprotéine-lipase théoriquement préservée par la thermisation modérée des laits de fabrication (Chilliard, 1982) ne paraît pas être un facteur important de l'évolution de la lipolyse dans les fromages.

Texture

Les résultats des analyses instrumentale et sensorielle sont rapportés dans le tableau IV. Il existe de bonnes corrélations entre la fermeté mesurée par le jury de dégustation

(note « dure ») et la contrainte à la rupture des tests de compression ($r = 0,65$; $p < 0,01$ à 30 jours et $r = 0,72$; $p < 0,001$ à 60 jours). À 60 jours, l'élasticité des fromages est également bien appréciée tant par l'analyse sensorielle : note « cassant » (« élasticité ») que par l'analyse instrumentale (pente à l'origine) ($r = 0,66$; $p < 0,01$).

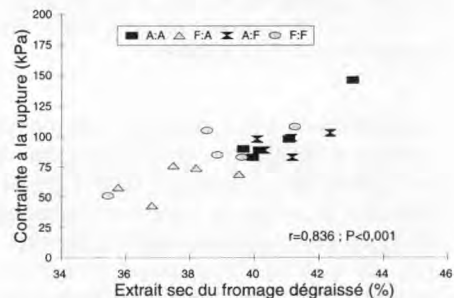


Fig 4. Texture des fromages à 60 jours d'affinage : relation entre l'extrait sec du fromage dégraissé et la contrainte à la rupture.

Texture of cheeses after 60 days-ripening: relationship between the dry matter of defatted cheese and the fracture stress.

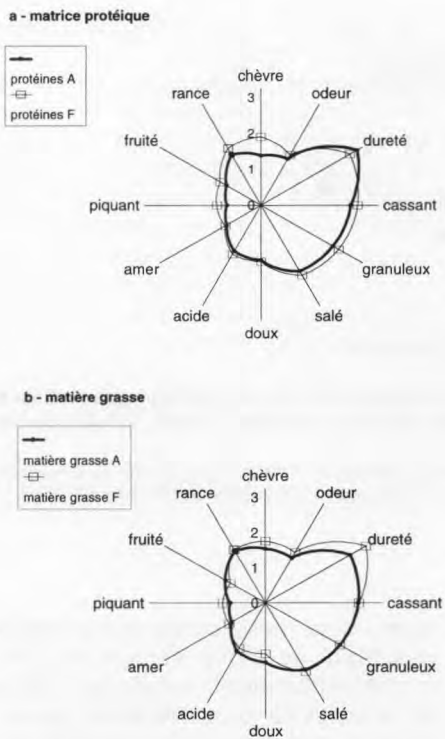


Fig 5. Profils sensoriels comparatifs des fromages à 30 jours d'affinage : (a) A = fromages A:A + A:F ; F = fromages F:A + F:F ; (b) A = fromages A:A + F:A ; F = fromages A:F + F:F.

Sensory comparative profiles of cheeses at 30 days-ripening: (a) A = A:A + A:F cheeses ; F = F:A + F:F cheeses, (b) A = A:A + F:A cheeses ; F = A:F + F:F cheeses.

La contrainte à la rupture est elle-même corrélée à l'ESFD ($r = 0,70$ à 30 jours et $r = 0,83$ à 60 jours et $p < 0,001$) (fig 4), grandeur plus élevée dans les fromages fabriqués avec les protéines A. Cela expliquerait que ces fromages soient en moyenne plus fermes que les autres, avec une plus grande cohésion de la pâte estimée par la déformation à la rupture.

Flaveur

Même si le caractère chèvre des fromages à pâte pressée est peu marqué (1,6/5 pour la moyenne de 30 et 60 jours), les fro-

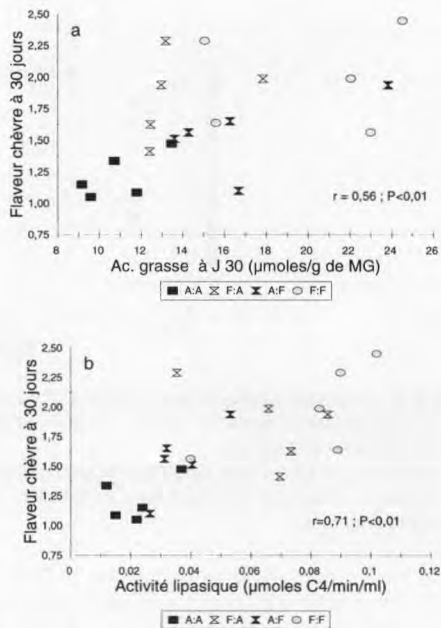


Fig 6. Corrélations entre la flaveur chèvre des fromages à 30 jours et la lipolyse : (a) acidité grasse des fromages à 30 jours d'affinage ; (b) activité lipasique des laits crus.

Correlations between goat flavour of 30 days-ripened cheeses and lipolysis: (a) acid degree value of 30 days-ripened cheese fat, (b) lipase activity of raw milk.

mages fabriqués avec les protéines F ont à 30 jours une note moyenne de flaveur chèvre significativement supérieure à celle des fromages à protéines A (1,9, contre 1,4 ; $p < 0,002$) (fig 5). La nature de la MG joue également un rôle puisque les quatre groupes de fromages sont bien différenciés pour leur note chèvre (respectivement 1,23 ; 1,55 ; 1,85 et 1,99 pour les fromages A:A, A:F, F:A et F:F). À 30 jours, la note chèvre est corrélée à l'acidité de la MG du fromage ($r = 0,56$; $p < 0,01$) (fig 6a) et à celle des caillés de 24 heures ($r = 0,50$; $p < 0,02$) ; mais la grandeur la mieux corrélée avec la flaveur chèvre est l'activité lipasique des laits ($r = 0,71$; $p < 0,001$) (fig 6b). À 60 jours, la flaveur chèvre des

fromages à protéines F n'est plus significativement plus élevée que celle des fromages A. À ce stade, les fromages sont tous globalement plus lipolysés et plus protéolysés mais les fabrications F:F se caractérisent par une flaveur plus piquante (1,49 contre 1,06) et plus rance (1,96 contre 1,34) que les autres. On remarque aussi que les fromages à protéines F ont une odeur plus intense que les fromages à protéines A. À 60 jours, ils présentent de l'amertume (1,4/5) liée à une protéolyse primaire plus intense (corrélation $r = 0,89$; $p < 0,001$ avec l'azote soluble).

DISCUSSION ET CONCLUSION

Les résultats confirment le rôle des protéines et l'effet du variant A sur la fermeté des pâtes fromagères (Delacroix-Buchet et al, 1996) ; ils confirment aussi les différences d'acidité grasse entre les caillés A et F, tandis que les différences d'activité lipasique et de lipolyse des laits A et F apparaissent accentuées.

Les différences de composition de la MG entre les deux génotypes sont toujours assez faibles ; elles se retrouvent dans le même sens que celles observées antérieurement (Delacroix-Buchet et al, 1996) pour les acides palmitique ($C_{16:0}$) et stéarique ($C_{18:0}$) mais non pour l'acide oléique ($C_{18:1}$). Cela semble confirmer pour l'acide palmitique une différence qui pourrait être génétique et liée à la teneur en MG, les laits A étant plus riches en MG que les laits F. Un écart de l'ordre de trois points dans le pourcentage de $C_{16:0}$ a été trouvé en faveur des laits à faible taux butyreux par rapport aux laits à forts taux butyreux de chèvres de même père (Degas et Lamberet, non publié). Des différences significatives des teneurs de cet acide dans des laits de génotype fort ou faible de la caséine α_{s1} ont été mises en évidence par Sauvante et al (1992) entre les variants A, E et F. Enfin, on doit rappeler la corrélation positive entre la fla-

veur chèvre et la teneur en $C_{16:0}$ déjà signalée par Astrup et al (1985).

Les AG mineurs responsables de la flaveur chèvre dans la fraction volatile des fromages ($4MeC_{8:0}$, $4EtC_{8:0}$ et $C_{9:0}$: Le Quére et al, 1996) sont toujours présents dans la MG ; l'acide 4-éthyl-2-octénoïque (Smith et al, 1984) n'a pas été identifié. Les valeurs trouvées pour les deux acides 4-ramifiés saturés apparaissent sensiblement plus élevées que celles rapportées par Ha et Lindsay (1991 et 1993) dans la MG de lait ou de fromages. Il en est de même pour le $C_{9:0}$, tandis que la teneur en $C_{10:1}$ qui varie toujours de 0,29 à 0,32 % des AG totaux dans les laits A et F (Delacroix-Buchet et al, 1996 et résultats présentés) est près de six fois plus élevée que celle rapportée par Ha et Lindsay (1993).

La teneur en $4MeC_{8:0}$ est plus forte dans la MG A que dans la MG F, mais celle en $4EtC_{8:0}$ plus forte de 20 % dans F que dans A. Cette différence pourrait présenter un intérêt du point de vue de la flaveur puisque le $4EtC_{8:0}$ est aussi celui des deux acides qui a le seuil de perception le plus faible : de 0,006 ppm (Brennand et al, 1989) à 0,0018 (Boelens et al, 1983), contre 0,02 ppm pour le $4MeC_{8:0}$ (Brennand et al, 1989). Cet acide est aussi celui qui est le plus caractéristique de la note chèvre (Sugiyama et al, 1981 ; Brennand et al, 1989 ; Karl et al, 1994), tandis que le $4MeC_{8:0}$ se voit aussi attribuer une note mouton (Wong et al, 1975 ; Karl et al, 1994).

Les AG sous forme libre n'ont pas été dosés dans la mesure où la lipolyse est peu sélective vis-à-vis des acides gras majeurs dans ce type de pâte fromagère (Delacroix-Buchet et al, 1996). Ainsi, avec un degré de lipolyse de 0,1 %, la quantité de $4EtC_{8:0}$ à l'état libre serait de l'ordre de 0,03 ppm dans le fromage ; elle serait suffisante pour que le seuil de perception théorique du $4EtC_{8:0}$ soit dépassé, même si une grande partie de l'acide est ionisée au pH du fromage. De plus, il pourrait exister des synergies aromatiques avec d'autres acides

(Brennand et al, 1989) et peut-être un effet de la forme énantiomérique : la forme (S)-des 4Mé- et 4EtC_{B,0} est plus caractéristique de la note chèvre et présente un seuil de perception d'odeur au moins deux fois plus faible que la forme (R)- (Karl et al, 1994).

L'atténuation des différences de perception de la flaveur chèvre entre les quatre groupes de fromages en fin d'affinage montre que la flaveur n'est pas directement liée à leur niveau de lipolyse qui génère d'abord des caractères « rance » et « piquant ». La flaveur chèvre est plus fortement corrélée avec l'activité lipasique et l'acidité grasse des laits crus - qui évolue comme l'activité lipasique - qu'avec l'acidité grasse des fromages à 30 jours ou celle des caillés à 24 heures. Ainsi, la différence de flaveur entre les fromages selon l'origine génétique du lait se pose en partie en terme de lipolyse préfabrication, comme semblent le montrer les différences d'acidité grasse des caillés et les dégustations de laits réalisées au laboratoire depuis ces essais.

Enfin, l'apport de la phase non grasse semble aussi a priori important puisqu'à 30 jours d'affinage l'écart entre la somme des notes des fromages à protéines A (A:A+A:F) et celle des fromages à protéines F (F:A+F:F) : 0,53/5 est plus fort que l'écart entre la somme des notes des fromages à MG A (A:A+F:A) et celle des fromages à MG F (A:F+F:F) : 0,23/5. Une même tendance a été observée pour des fromages fabriqués avec des laits de chèvres homozygotes pour l'allèle A ou nul (O) (Pierre et al, 1996). Les AG porteurs de la flaveur sont, en tant qu'acides à chaîne moyenne, partiellement solubles dans la phase aqueuse au pH du lait ou associés à des protéines. Mais aucun élément ne permet actuellement de préciser le mode d'intervention de la phase protéique : vecteur, renforçateur ou masque d'arôme, à travers les différences de teneur, de structure et d'hydrophobicité des variants A et F de la ca-

séine α_{s1} ou encore à travers les différences de la structure des micelles (Remeuf, 1993).

Un travail relatif à la phase grasse est actuellement en cours pour contrôler la lipolyse dans les laits de fabrication et vérifier son incidence sur la flaveur chèvre dans les produits, afin de réaliser, éventuellement, un renforcement de cette flaveur. Il serait également intéressant de rechercher l'origine des différences de lipolyse à travers les variations de la quantité ou de l'activité de la lipoprotéine-lipase chez un seul des deux génotypes étudiés. En ce qui concerne la phase protéique, l'analyse de l'hydrolyse in vitro des caséines α_{s1} A et F purifiées, par les enzymes des coagulants (chymosine) ou des enzymes endogènes (plasmine) du lait, a été initiée : il s'agit de comprendre les variations du niveau de la protéolyse primaire des caséines α_{s1} et de l'amertume des fromages observées depuis trois séries d'essais entre les génotypes A ou F selon le stade de lactation.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le cadre de l'AIP « Maturation des produits alimentaires - Lait de chèvre » financée par l'Inra.

Nous remercions très vivement G Pitel pour la fabrication et l'affinage des fromages, R Tache et R Le Gouar pour la réalisation soignée des analyses. Nos remerciements s'adressent en particulier au personnel de la station caprine de Moissac, pour l'organisation efficace du prélèvement et de l'envoi des échantillons de laits.

Nous remercions également JL Le Quéré, du laboratoire de recherches sur les arômes (Inra, centre de Dijon) qui nous a fourni les acides 4-ramifiés et qui nous a permis de réaliser dans son laboratoire, avec E Semon, les contrôles en spectrométrie de masse.

RÉFÉRENCES

- Astrup HN, Steine TA, Robstad AM (1985) Taste, free fatty acids and fatty acids content in goat milk. *Acta Agric Scand* 35, 315-320
- Boelens H, Haring HG, de Rijke D (1983) Threshold values of and human preferences for 4-ethyl octanoic and 3-methyl butanoic acid. *Perfum Flavorist* 8, 71-74

- Brennand CP, Ha JK, Lindsay RC (1989) Aroma properties and thresholds of some branched-chain and other minor volatile fatty acids occurring in milkfat and meat lipids. *J Sensory Stud* 4, 105-120
- Chilliard Y (1982) Variations physiologiques des activités lipasiques et de la lipolyse spontanée dans les laits de vache, de chèvre et de femme : revue bibliographique. *Lait* 62, 126-154
- Delacroix-Buchet A, Degas C, Lamberet G, Vassal L (1996) Influence des variants AA et FF de la caséine α_{s1} caprine sur le rendement fromager et les caractéristiques sensorielles des fromages. *Lait* 3, 217-241
- Ha JK, Lindsay RC (1989) Mass spectra of butylesters of volatile branched-chain and other acids occurring in milkfat and milk lipids. *J Food Compos Anal* 2, 118-131
- Ha JK, Lindsay RC (1991) Contributions of cow, sheep, goat milks to characterizing branched-chain fatty acid and phenolic flavors in varietal cheeses. *J Dairy Sci* 74, 3267-3274
- Ha JK, Lindsay RC (1993) Release of volatile branched-chain and other fatty acids from ruminant milk fats by various lipases. *J Dairy Sci* 76, 677-690
- Karl V, Guster J, Dietrich A, Maas B, Mosandl A (1994) Stereoisomeric flavour compounds. LXVIII. 2-alkyl-branched, 3-alkyl-branched, and 4-alkyl-branched acids. 2. Chiro-specific analysis and sensory evaluation. *Chirality* 6, 427-434
- Le Quéré JL, Demaizères D, Negrello C, Lesschaeve I, Issanchou S, Salles C (1996). Goat cheese flavour. Identification of character flavour impact compounds. Oral Communications (Abstrats), IDF Symposium 26-28 feb, Besançon (Fr)
- Nuyts-Petit V (1991) Influence des variants génétiques des caséines bovines sur l'aptitude fromagère du lait de vaches de races traditionnelles. Thèse de l'université de Compiègne
- Pierre A, Le Quéré JL, Famelart MH, Riaublanc A, Rousseau F (1996) Comparison of goat cheeses made from milks with or without α_{s1} casein. *Lait* (soumis pour publication)
- Reumeuf F (1993) Influence du polymorphisme génétique de la caséine α_{s1} caprine sur les caractéristiques physico-chimiques et technologiques du lait. *Lait* 73, 549-557
- Sauvant D, Bas P, Pejac V, Ternois F (1992) Influence du type de caséine α_{s1} sur le profil métabolique et la composition fine du lait de la chèvre (étude 1991). Document interne, station de zootechnie Inra-INA-PG, Paris
- Smith PW, Parks OW, Schwartz DP (1984) Characterization of male goat odors: 6-trans nonenal. *J Dairy Sci* 67, 794-801
- Sugiyama T, Sasada H, Masaki J, Yamashita K (1981) Unusual fatty acids with specific odor from mature male goat. *Agric Biol Chem* 45, 2655-2658
- Vassal L, Delacroix-Buchet A, Bouillon J (1994) Influence des variants AA, EE et FF de la caséine α_{s1} caprine sur le rendement fromager et les caractéristiques sensorielles de fromages traditionnels : premières observations. *Lait* 74, 89-103
- Wong E, Johnson CB, Nixon LN (1975) The contribution of 4-methyloctanoic (hircinoic) acid to mutton and goat meat flavour. *N Z J Agric Res* 18, 261-266