

Étude rhéologique des gels acides de laits de vache, de chèvre et de brebis

Mustapha Mohamed Ould-Eleya, Sylvie Desobry-Banon*,
Nathalie Vetier, Joël Hardy

Laboratoire de physico-chimie et génie alimentaires, École nationale supérieure d'agronomie et des industries alimentaires, Institut national polytechnique de Lorraine, 2, avenue de la Forêt-de-Haye, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

(Reçu le 27 février 1997 ; accepté le 22 décembre 1997)

Abstract – Rheological study of acid gels from cow, goat and sheep milks. This paper concerns a rheological study of acid gels from cow, goat and sheep skim milks. Acidification was performed by hydrolysis of glucono-delta-lactone at 30 °C during 16 hours. A power law dependence of viscoelastic moduli as a function of frequency ($G \propto f^n$) was observed for the three acid milk gels in the casein concentration range studied. The moduli G' and G'' showed also a power law dependence vs. casein concentration ($G \propto C^\mu$). The exponent μ equaled 2.39, 2.70 and 2.18 for acid gels from cow, goat and sheep milks, respectively. © Inra/Elsevier, Paris

acidification / gel / milk / rheology

Résumé – Dans cette publication, une étude rhéologique des gels acides de laits écrémés de vache, de chèvre et de brebis a été réalisée. L'acidification a été obtenue par hydrolyse de glucono-delta-lactone à 30 °C et durant 16 heures. Une dépendance en fréquence des modules viscoélastiques G' et G'' , sous forme de loi de puissance $G \propto f^n$, est observée pour les différentes concentrations caséiques étudiées. Les modules G' et G'' montrent également une dépendance en fonction de la concentration caséique du lait, sous forme de loi de puissance $G \propto C^\mu$. L'exposant μ est respectivement égal à 2,39, 2,70 et 2,18 pour les gels acides de laits de vache, de chèvre et de brebis. © Inra/Elsevier, Paris

acidification / gel / lait / rhéologie

* Correspondance et tirés à part. E-mail : sdesobry@ensaia.u-nancy.fr

1. INTRODUCTION

La fabrication de la plupart des produits laitiers comprend une phase de gélification des protéines. Ainsi, les gels de protéines laitières, obtenus par voies microbienne (acide) et enzymatique, occupent le premier rang, en quantité et en valeur, dans la production mondiale de gels [5].

Les propriétés rhéologiques du gel, qui conditionnent la qualité texturale du produit fini, sont intimement liées à l'état structural des particules caséiques, à leur distribution spatiale dans le réseau ainsi qu'à leur environnement physico-chimique au moment de la formation des liaisons particules-particules [3, 11]. Les forces d'interactions interparticulaires peuvent être de type électrostatique (essentiellement attractive) et hydrophobe, en plus des attractions de van der Waals, toujours présentes, et des effets stériques et entropiques liés aux conformations des protéines [1, 11]. La détermination de la dépendance des modules viscoélastiques (G' et G'') du gel en fonction de la fréquence des oscillations (spectres mécaniques) et de la concentration caséique peut fournir des informations sur la nature des liaisons et la distribution spatiale des particules de caséines dans le réseau du gel [1, 10, 15].

Dans ce travail, les propriétés rhéologiques de gels acides de lait de vache, de chèvre et de brebis sont comparées et discutées en fonction de la composition physico-chimique initiale du lait.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1. Lait de vache, de chèvre et de brebis

Les laits de chèvre et de vache sont des laits frais de mélange issus de la traite de troupeaux de chèvres (race Alpine chamoise, 80 individus) et de vaches (race Frisonne Holstein, 100 individus) appartenant au domaine expérimental de l'École nationale supérieure d'agronomie et des industries alimentaires (Bouzeul, Nancy). Le lait

de brebis provient de la traite d'un troupeau (plus de 100 individus) de brebis (race Manech) appartenant à un exploitant agricole situé dans les Vosges (88).

Les laits frais ont été écrémés par centrifugation à 4 °C pendant 30 minutes à une accélération de 1 000 *g*. Afin d'éviter un développement microbien, 0,01 % d'azoture de sodium (NaN₃) ont été ajoutés aux différents laits.

Les échantillons de lait de différentes concentrations en caséines ont été obtenus par ultrafiltration sur un module de laboratoire équipé d'une membrane YM100 (Amicon, Epernon, France) de seuil de coupure 100 000 Da.

Les contraintes instrumentales nous ont conduit à limiter notre étude à une gamme de concentration caséique comprise entre 19,4 g/kg pour la valeur minimale du lait de chèvre et 90,6 g/kg pour la valeur maximale du lait de brebis.

2.2. Acidification du lait

Les laits frais ont été acidifiés par hydrolyse de différentes quantités de Glucono-Delta-Lactone (GDL) selon l'origine du lait et la concentration en caséines (*tableau 1*). Le pH final du gel acide a été choisi égal à pH 4,2 car il correspond au pH isoélectrique le plus bas, celui des caséines caprines [14]. La température de mesure sélectionnée (30 °C) correspond à un cas particulier où le lait de chèvre se comporte différemment des laits de vache et de brebis [9].

2.3. Détermination de la teneur en caséines du lait

Les teneurs en azote total (NT) et en azote non caséique (NCN) dans les différents laits acidifiés ont été dosées par la méthode de micro-Kjeldhal [6]. Les quantités de caséines présentes dans le lait ont été calculées à partir de la relation suivante : $(NT - NCN) \cdot 6,38$. Ces résultats sont exprimés en gramme de caséines par kilogramme de lait.

2.4. Mesures rhéologiques

L'appareil utilisé, pour les mesures dynamiques, est un rhéomètre à contrainte imposée Carri-Med CS 1000 muni d'une géométrie plan-cône ($\theta = 2^\circ$; $R = 3$ cm). Le logiciel d'oscillation permet de travailler en mode de déformation

Tableau I. Quantités de GDL, en % (p/v), utilisées pour acidifier les laits écrémés de vache, de chèvre et de brebis, concentrés et/ou dilués dans leur perméat d'ultrafiltration, jusqu'à un pH égal à $4,20 \pm 0,05$. T = 30 °C.

Table I. Amounts of GDL (wt/vol.) added to acidify cow, goat and sheep skim milks (concentrated or diluted in their UF permeate) until pH 4.20 ± 0.05 was reached. T = 30 °C.

Lait de vache		Lait de chèvre		Lait de brebis	
GDL (%)	Concentration caséique (g/kg)	GDL (%)	Concentration caséique (g/kg)	GDL (%)	Concentration caséique (g/kg)
1,60	25,3	1,25	19,4	1,85	32,5
1,80	27,2	1,65	22,8	2,05	37,2
2,10	42,2	1,70	24,5	2,20	45,2
2,30	45,8	1,75	27,2	2,30	54,2
2,50	58,5	1,80	30,7	2,60	70,0
2,60	63,5	2,05	39,4	3,2	90,6

Tableau II. Modules élastique (G') et visqueux (G'') et tangente de perte ($\text{tg}\delta$) des gels acides de laits de vache, de chèvre et de brebis à la concentration caséique naturelle du lait. Les laits ont été acidifiés pendant 16 heures à 30 °C pour atteindre un pH égal à 4,2. $f = 1$ Hz.

Table II. Elastic modulus (G'), viscous modulus (G'') and loss tangent of acid gels from cow, goat and sheep skim milks at the natural casein concentration of milk. Milks were acidified during 16 hours at 30 °C to reach a pH equal to 4.2. $f = 1$ Hz.

Type de gels de lait	Concentration caséique* (g·kg ⁻¹)	G'^{**} (N·m ⁻²)	G''^{**} (N·m ⁻²)	$\text{tg}\delta^{**}$
Lait de vache	27,2	29,5	6,92	0,24
Lait de chèvre	19,4	11,7	4,37	0,37
Lait de brebis	32,5	38,9	10,7	0,27

* Les données sont les moyennes de trois mesures. ** Les données sont les moyennes de dix mesures.

* Data are the mean of three measures. ** Data are the mean of ten measures.

fixée. Afin de demeurer dans la région de viscoélasticité linéaire (déplacement angulaire limite égal à 35 milliradians), une déformation imposée de 28,6 %, correspondant à un déplacement angulaire de 10 milliradians, a été choisie. Les modules élastique et visqueux des gels sont mesurés à une fréquence de 1 Hz.

En ce qui concerne l'étude de la dépendance des modules du gel en fonction de la fréquence, les mesures ont été effectuées dans l'intervalle de fréquence 10^{-3} –10 Hz.

Dès l'homogénéisation de la GDL dans le lait, un volume de 2,4 mL du mélange est déposé sur le plan du rhéomètre et laissé 16 heures à 30 °C. Afin d'éviter la déshydratation de l'échantillon, l'ensemble plan - cône est placé dans une chambre saturée en eau.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Comparaison des modules viscoélastiques des gels acides de laits

D'après le *tableau II*, les gels acides de lait de brebis présentent les modules viscoélastiques les plus élevés alors que les gels de lait de chèvre sont caractérisés par les valeurs les plus faibles. Les différences de concentration caséique et de taille des micelles de caséines peuvent être à l'origine de ces différences. En effet, le lait de brebis est le plus riche en caséines (37,3 g·L⁻¹) et présente des micelles de caséines de taille moyenne faible (120 nm à 30 °C). En

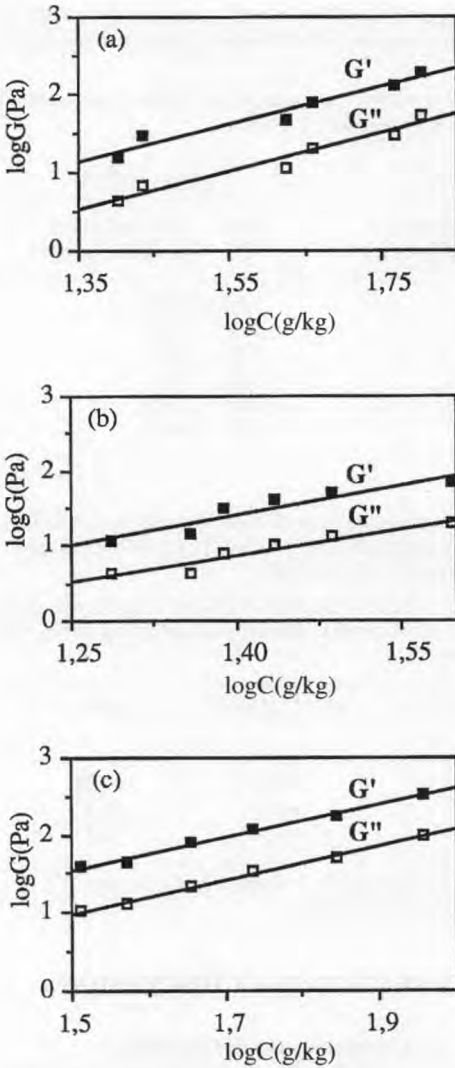


Figure 1. Spectres mécaniques typiques de gels acides de laits écrémés de vache (a), de chèvre (b) et de brebis (c), à différentes concentrations caséiques C (g/kg). Les laits ont été acidifiés pendant 16 heures à 30 °C. pH = 4,2. Amplitude de la déformation = 28,6 %.

Figure 1. Log G depicted as a function of log C (casein concentration, g/kg) for cow (a), goat (b) and sheep (c) acid milk gels (ageing time: 16 h at 30 °C. pH = 4.2, γ = 28.6 %).

revanche, le lait de chèvre est le plus pauvre en caséines (19,3 g·L⁻¹) et se caractérise par une taille moyenne micellaire plus grande (160 nm). Le lait de vache contient 23,2 g·L⁻¹ de caséines organisées en micelles de taille moyenne égale à 105 nm à 30 °C [8].

Les modules G' et G'' dépendent du nombre de liaisons et de leur temps de relaxation (ou durée de vie). Le nombre de liaisons est fonction de la concentration et de la distribution spatiale des particules [10]. Un accroissement de la concentration des particules entraîne une augmentation du nombre des liaisons et par conséquent des modules du gel.

La taille des micelles de caséines peut également affecter les propriétés rhéologiques du gel de lait. Les petites micelles de caséines formeront des gels plus fermes. Un tel comportement a déjà été observé par Buscall et al. [4] et Bremer [2] sur des gels de polystyrène et par Niki et al. [7] sur des gels présure de lait. Buscall et al. [4] ont obtenu une relation du type $G \propto d^{-2}$, entre le module G du gel et le diamètre particulaire, d .

3.2. Effet de la concentration caséique sur les spectres mécaniques des gels acides

Les spectres mécaniques des gels acides à différentes concentrations caséiques sont présentés dans la *figure 1*. La dépendance en fréquence des modules G' et G'' , sous forme de loi de puissance $G \propto f^n$, est observée pour les 3 concentrations caséiques étudiées. Les valeurs de G' et G'' sont plus élevées aux fortes concentrations caséiques. Néanmoins, les valeurs du module G' ou G'' des gels acides de lait de chèvre, sont proches les unes des autres pour les trois concentrations caséiques, particulièrement aux fréquences élevées (5 à 10 Hz).

D'autre part, l'accroissement des modules G' et G'' avec la fréquence (*figure 1*) est la preuve de l'existence, dans ces gels, de liai-

sons avec des temps de relaxation de l'ordre de la période de la sollicitation mécanique imposée (inverse des fréquences) [10]. En effet, pour chacun de ces trois types de gels, G' et G'' croissent d'un facteur de 4 à 11 lorsque f varie entre 10^{-3} et 10 Hz.

3.3. Effet de la concentration caséique sur les modules viscoélastiques des gels acides

Les modules viscoélastiques G' et G'' des gels acides augmentent fortement et de manière parallèle avec la concentration caséique du lait, les valeurs de G' étant supérieures à celles de G'' (figure 2). Ces modules montrent une dépendance en fonction de la concentration caséique du lait, sous forme de loi de puissance $G \propto C^\mu$. L'exposant μ , déduit de la relation $\log G'$ vs. $\log C$ est respectivement égal à 2,39, 2,70 et 2,18 pour les gels acides de laits de vache, de chèvre et de brebis. Les exposants déduits à partir de la relation $\log G''$ vs. $\log C$, pour les gels acides de laits de vache et de brebis sont identiques aux précédents ; seul l'exposant μ correspondant au gel acide de lait de chèvre (2,40) est légèrement différent. Hormis une valeur de 4,60 obtenue par Roefs [10] puis Bremer et al. [3] sur des gels acides de lait de vache et de caséinate de Na, les valeurs de μ dans la littérature fluctuent entre 2,40 et 2,60 pour des gels de lait reconstitué de vache (high-heat et low-heat) acidifiés par GDL et par HCl [10, 13].

La tangente de perte, $tg\delta$, des gels acides de laits de vache et de brebis est indépendante de la concentration caséique du lait, dans cette gamme de concentration. Une valeur moyenne de 0,25 et 0,28 est obtenue pour les gels de lait de vache et de brebis respectivement. Pour les gels de lait de chèvre, $tg\delta$ est élevée (0,37) à la concentration caséique naturelle du lait puis diminue et se stabilise aux concentrations caséiques supérieures : elle est alors égale à 0,27. L'invariance de la tangente de perte avec la concentration caséique s'explique par le fait

que $tg\delta$ ne dépend que de la nature des liaisons et de l'importance relative des différents types de liaisons et non du nombre total de liaisons [10]. L'accroissement de la concentration caséique entraîne essentiellement une augmentation du nombre de liaisons et n'affecte pas à priori le type de liaisons présent dans le gel. Toutefois certains types de liaisons peuvent être renforcés, après l'acidification du lait. La force ionique à pH final (pH 4,2) est en effet plus élevée pour les gels avec une concentration caséique élevée, à cause de la solubilisation du phosphate de calcium micellaire [12, 13].

D'autre part, on peut considérer que les valeurs de $tg\delta$ sont identiques, pour ces trois types de gels, à une fréquence de 1 Hz et lorsque la concentration caséique du lait est supérieure à environ 20 g/kg. Ceci signifie que le rapport entre les liaisons permanentes (comportement élastique) et les liaisons susceptibles de se rompre (comportement visqueux) est le même pour ces trois types de gels acides de lait.

4. CONCLUSION

Les spectres mécaniques du gel acide de lait et la dépendance des modules viscoélastiques du gel en fonction de la concentration caséique mettent en évidence que les liaisons présentes dans les gels acides de laits de vache, de chèvre et de brebis sont de même nature. D'autre part, l'importance relative des liaisons susceptibles de se rompre par rapport aux liaisons permanentes dans ces trois types de gels, exprimée par $tg\delta$, est identique lorsque la concentration caséique du lait est supérieure à une certaine valeur (20 g/kg).

Des travaux en cours montrent également l'influence du mode de coagulation sur les paramètres rhéologiques des gels de lait obtenus. Il reste à corréliser ces mesures mécaniques instrumentales à des données technologiques, et finalement sensorielles, afin d'être en mesure de modifier un certain nombre d'étapes de la fabrication pour orienter la qualité des produits finaux vers la texture « idéale » pour le consommateur.

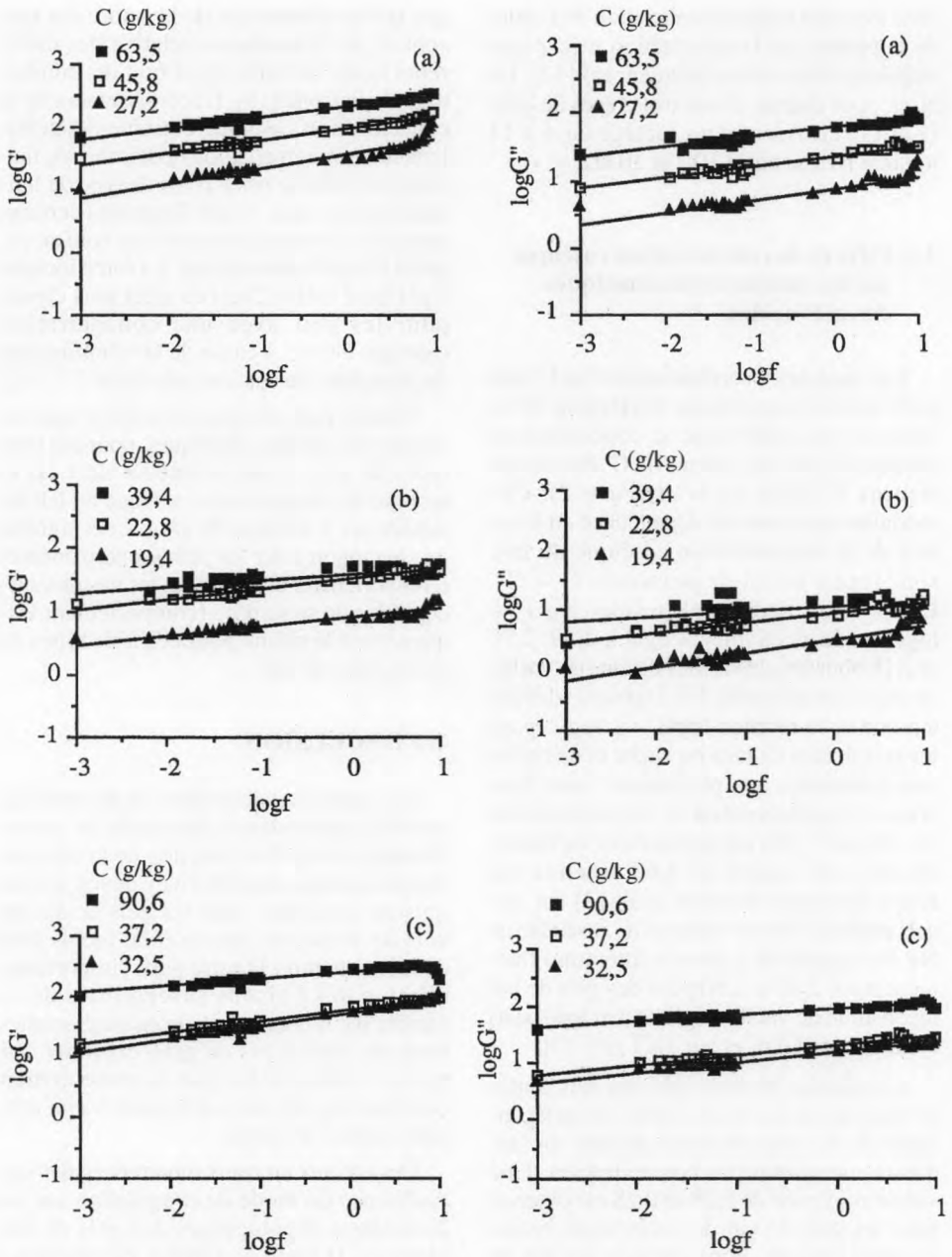


Figure 2. Module élastique (G') et module visqueux (G'') de gels acides en fonction de la fréquence de gels acides à différentes concentrations en caséines des laits de vache (a), de chèvre (b) et de brebis (c). Les laits ont été acidifiés pendant 16h à 30 °C. pH = 4,2. Amplitude de la déformation = 28,6 %.

Figure 2. Storage modulus (G') and loss modulus (G'') as a function of frequency for cow (a), goat (b) and sheep (c) acid milk gels at various casein concentrations (c). (ageing time 16 h at 30 °C; pH = 4.2, γ = 28.6 %).

RÉFÉRENCES

- [1] Arshad M., Paulson M., Dejmek P., Rheology of buildup, breakdown and rebodding of acid casein gels, *J. Dairy Sci.* 76 (1993) 3310–3316.
- [2] Bremer L.G.B., Fractal aggregation in relation to formation and properties of particle gels, thèse, Wageningen Agricultural University, Wageningen, 1992.
- [3] Bremer L.G.B., Bijsterbosch B.H., Schrijvers R., van Vliet T., Walstra P., On the fractal nature of the structure of acid casein gels, *Colloid Surface* 51 (1990) 159–170.
- [4] Buscall R., Mills P.D.A., Goodwin J.W., Lawson D.W., Scaling behaviour of the rheology of aggregate networks formed from colloidal particles, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 84 (1988) 4249–4260.
- [5] de Kruif K.G., Hoffmann M.A.M., van Marle M.E., van Mil P.J.J.M., Roefs S.P.F.M., Verheul M., Zoon N., Gelation of proteins from milk, in : *Faraday Discuss* 101 : Gels, 6–8 Septembre, Paris, 1995.
- [6] IDF, Lait. Détermination de la teneur en azote. Standard 20B, Int. Dairy Fed., Brussels, Belgium, 1993.
- [7] Niki R., Kim G.Y., Kimura T., Takahashi K., Kohyama K., Nishinari K., Physical properties and microstructure of rennet gels from casein micelles of different sizes, *Michwissenschaft* 49 (1994) 325–329.
- [8] Ould-Eleya M.M., Analyse de la formation des gels acides de laits de vache, de chèvre et de brebis au moyen de la géométrie fractale : étude comparative, thèse de l'Institut national polytechnique Lorraine, Nancy, 1996.
- [9] Ould-Eleya M.M., Desobry-Banon S., Hardy J., A comparative study of pH and temperature effects on the acidic coagulation of milks from cows, goats and sheep, *J. Dairy Sci.* 78 (1995) 2675–2682.
- [10] Roefs S.P.F.M., Structure of acid casein gels. A study of gels formed after acidification in the cold, thèse, Wageningen Agricultural University, Wageningen, 1986.
- [11] Roefs S.P.F.M., van Vliet T., Structure of acid casein gels. II. Dynamic measurements and type of interactions forces, *Colloid Surface* 50 (1990) 161–175.
- [12] Roefs S.P.F.M., de Groot-Mostert A.E.A., van Vliet T., Structure of acid casein gels. I. Formation and model of gel network, *Colloid Surface* 50 (1990) 141–159.
- [13] van Vliet T., Keetels C.J.A.M., Effect of preheating of milk on the structure of acidified milk gels, *Neth. Milk Dairy J.* 49 (1995) 27–35.
- [14] Vespérini-Jaubert A., Composition et caractéristiques structurales de la micelle de caséine caprine. Influence de divers paramètres physico-chimiques, thèse, École nationale supérieure agronomique, Rennes, 1992.
- [15] Zoon P., van Vliet T., Walstra P., Rheological properties of rennet-induced skim milk gels. I. Introduction, *Neth. Milk Dairy J.* 42 (1988) 249–269.