

**Article original**

**Hydratation des micelles de caséine  
et structure fractale des agrégats et des gels de lait**

Nathalie VÉTIER, Sylvie BANON\*, Jean-Paul RAMET, Joël HARDY

Laboratoire de Physicochimie et Génie Alimentaires,  
École Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires,  
2 avenue de la Forêt de Haye, BP 172,  
54505 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France

(Reçu le 27 mai 1998 ; accepté le 15 septembre 1999)

**Abstract** — **Casein micelle solvation and fractal structure of milk aggregates and gels.** Milk gelation by combined action of acidification and renneting constitutes the first stage of cheese making. The effects of pH on renneting milk are studied in natural milk, pH 6.58 (the initial pH) to pH 5.60. The methodology used to study the structure of aggregates and gels is based upon the fractal theory. A relationship is observed between the hydration of casein particles, the structure of milk aggregates and gels, and the rheological properties of gels.

**casein / fractal / gelation / milk / solvation**

**Résumé** — La coagulation du lait, induite par action conjuguée d'un agent acidifiant et d'une enzyme protéolytique, représente la phase initiale de fabrication de la grande majorité des fromages. L'influence du pH du lait à l'emprésurage est étudiée de pH 6,58, pH initial du lait, à pH 5,60. Une méthodologie basée sur la théorie des fractales est utilisée pour la caractérisation de la structure des agrégats et des gels. Une relation est mise en évidence entre l'hydratation des particules caséiniques, la structure des agrégats et des gels de lait, et les propriétés rhéologiques des gels.

**caséine / fractale / gélification / lait / hydratation**

---

\* Correspondance et tirés à part  
Tél. : (33) 3 83 59 57 89 ; fax : (33) 3 83 59 58 04 ; e-mail : banon@ensaia.inpl-nancy.fr

## 1. INTRODUCTION

La fabrication de la quasi totalité des fromages repose sur une étape initiale de coagulation mixte du lait résultant de l'action d'un agent acidifiant et d'une enzyme protéolytique. L'acidification du lait induit une régression de l'ionisation des fonctions acides des caséines, ce qui réduit le potentiel de surface des particules caséiniques, augmente la solubilité des sels phosphocalciques et, à basse température, entraîne la dissociation des caséines colloïdales. La protéolyse de la caséine  $\kappa$ , en périphérie des particules caséiniques, est obtenue par action enzymatique et conduit à la libération, dans le sérum, du caséinomacropéptide, porteur d'une charge négative. Schématiquement, ces 2 modes de coagulation entraînent la réduction du potentiel zêta et l'altération structurale de l'enveloppe protéique des micelles de caséines. Il en découle une perte de stabilité de ces particules, par diminution des forces de répulsion électrostatique et stérique, à l'origine de l'induction de l'agrégation, puis de la gélification du système.

En technologie laitière, la coagulation enzymatique est généralement réalisée sur un lait dont le pH est préalablement ajusté à une valeur définie, caractéristique du type de pâte à fabriquer. Selon l'importance accordée à l'une des 2 voies, le coagulum formé aura une aptitude fromagère spécifique. Ainsi, l'emprésurage du lait s'effectue généralement entre pH 6,00 et 6,70 pour les pâtes fraîches, pH 6,45 et 6,50 pour les pâtes molles, pH 6,55 et 6,70 pour les pâtes pressées, et enfin entre pH 6,60 et 6,75 pour les pâtes dures [16]. Toute modification du pH initial du lait conditionne directement les modalités des traitements ultérieurs au cours de l'égouttage, du salage et de l'affinage et détermine les caractéristiques finales du fromage, en particulier les propriétés structurales et mécaniques [19].

Peu d'informations sont disponibles sur la formation des gels de lait et sur les mécanismes mis en jeu. L'organisation de ce type de gel, dit particulaire, serait dictée par la

formation des agrégats. La structure fractale des agrégats caséiniques [3, 12] et des gels correspondants tendrait à corroborer cette hypothèse [3–6, 20].

La théorie des fractales est particulièrement appropriée pour caractériser des structures apparemment désordonnées comme celles des agrégats colloïdaux ou des gels protéiques mais aussi des rivages côtiers ou des nuages. La géométrie classique euclidienne, permettant de définir une ligne (de dimension 1), un plan (de dimension 2) ou un volume (de dimension 3), atteint ses limites quant à la description de tels objets considérés plutôt comme des « imperfections » de formes géométriques classiques. Les structures fractales présentent en outre une propriété dite d'invariance d'échelle, ou d'autosimilarité, quelle que soit l'échelle d'observation pour des objets mathématiques, ou dans un domaine de validité restreint pour des objets réels. La description de ces structures a nécessité l'introduction d'un paramètre permettant de quantifier leur degré d'irrégularité, la dimension fractale ( $D$ ). Ce nombre correspond à la dimension topologique additionnée d'une fraction correspondant à la masse de l'objet dans l'espace [14, 15].

Dans une étude précédente, nous avons étudié la formation des agrégats caséiniques par voie acide [25] par application d'une méthodologie basée sur l'utilisation de la théorie fractale.

Cette démarche est poursuivie, dans ce travail, afin d'acquérir de nouveaux éléments de compréhension des mécanismes d'agrégation et de coagulation du lait par voie combinée, acide et enzymatique.

## 2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

### 2.1. Préparation des laits à taux variables de caséines

#### 2.1.1. Lait standard

Le lait est reconstitué par dissolution de 12 % (p/v) de poudre de lait basse température

(Ingredia, Arras, France) dans de l'eau distillée. Afin d'éviter tout développement bactérien, 0,02 % d'azoture de sodium ( $\text{NaN}_3$ ) sont ajoutés. Le lait reconstitué est laissé au repos, au minimum 12 h à 4 °C, avant utilisation.

### 2.1.2. Concentration du lait standard

L'étude fractale des gels implique l'utilisation de laits à 3 concentrations caséiniques différentes. La concentration du lait standard étant de 34,6 g de caséines par kg de lait, 2 autres concentrations égales à 54,6 et 80,6 g de caséines par kg de lait ont été obtenues par ultrafiltration du lait standard.

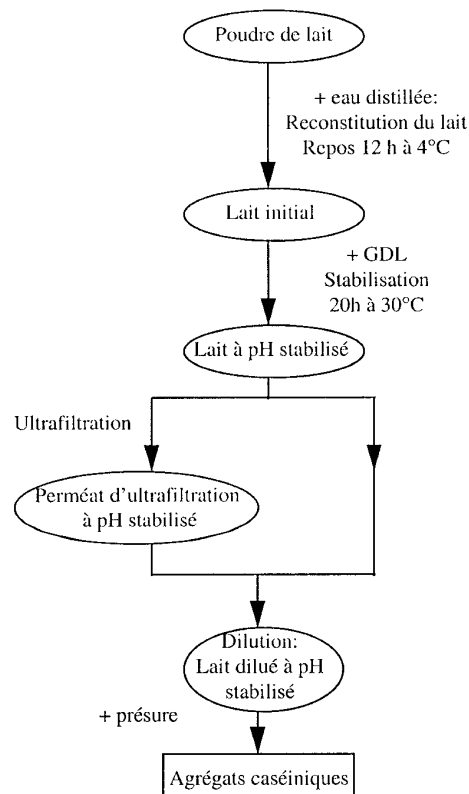
### 2.1.3. Dilution du lait standard

L'étude de l'agrégation des particules caséiniques est réalisée sur une dilution au 50<sup>e</sup> de lait standard, acidifié ou non. La figure 1 résume les différentes étapes de préparation des dilutions de lait destinées à l'étude de l'agrégation par addition de présure à différents pH de départ stabilisés. Afin d'éviter toute modification de l'environnement physico-chimique des micelles de caséine, le perméat d'ultrafiltration du lait est utilisé comme milieu de dilution. L'ultrafiltration des laits acidifiés par glucono- $\delta$ -lactone est réalisée sur un module de 350 mL de capacité, équipé d'une membrane YM100 (Amicon, Epernon, France), possédant un seuil de coupure de 100 000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Les ultrafiltrations sont réalisées à température ambiante.

## 2.2. Protocoles d'acidification et d'emprésurage

### 2.2.1. Acidification

L'acidification est réalisée par hydrolyse de glucono- $\delta$ -lactone (GDL, Merck, Darmstadt, Allemagne). Le lait standard et les rétentats sont acidifiés à 30 °C pendant 20 h par ajout de GDL, en quantités définies, selon la valeur du pH à atteindre avant emprésurage (Tab. I).



**Figure 1.** Préparation des échantillons de lait dilué pour la mesure de la dimension fractale des agrégats caséiques.

**Figure 1.** Sample preparation for fractal dimension measurements of casein aggregates.

### 2.2.2. Emprésurage

L'emprésurage est obtenu à partir de dilutions d'un extrait de présure bovine à 520 mg de chymosine active/L de présure (Naturen, Chr. Hansen, Arpajon, France). Pour chaque concentration caséinique du substrat (34,6, 54,6 et 80,6 g de caséines par kg de lait) et pour la dilution au 50<sup>e</sup> de lait standard, un rapport égal à 3,3  $\mu\text{g}$  de chymosine active/g de caséine a été respecté.

Dans tous les cas, l'emprésurage est réalisé après 20 h d'incubation à 30 °C des différents laits. Le pH, défini par addition de

**Tableau I.** Concentrations ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en glucono- $\delta$ -lactone permettant d'obtenir laits et rétentats à pH contrôlés après 20 h de repos à 30 °C.

**Table I.** GDL concentrations ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) to acidify milk and retentate to defined pH values at 30 °C.

Valeur du pH contrôlé	Lait initial (34,6 g cas·L <sup>-1</sup> lait)	Rétentat 1 (56,9 g cas·L <sup>-1</sup> lait)	Rétentat 2 (85,0 g cas·L <sup>-1</sup> lait)
6,58	0,0	0,0	0,0
6,35	/	1,3	1,4
6,20	1,5	/	/
6,00	2,6	3,5	4,3
5,80	3,9	/	/
5,60	5,3	7,3	8,3

GDL (Tab. I) est alors stabilisé avant l'emprésurage.

### 2.3. Méthodes physico-chimiques

#### 2.3.1. Mesure du pH

Les mesures de pH ( $\pm 0,02$  unité pH) ont été faites à l'aide d'un pH-mètre pHN-850 (Tacussel, Villeurbanne, France).

#### 2.3.2. Détermination du taux d'azote dans le lait

Les différentes formes d'azote du lait et des rétentats ont été déterminées par la méthode de micro-Kjeldhal [10].

#### 2.3.3. Mesure du degré d'hydratation des micelles de caséine

La séparation des phases soluble et micellaire des échantillons de lait à pH contrôlé a été obtenue par ultracentrifugation à 75 000 g pendant 2 h à 30 °C à l'aide d'une ultracentrifugeuse (L5-50, Beckmann Instruments, Palo Alto, CA, USA). La teneur en eau des culots d'ultracentrifugation a été déterminée à partir de la mesure de leur extrait sec [9].

#### 2.3.4. Détermination des paramètres viscoélastiques des gels

Des mesures en mode harmonique à faible déformation ont été effectuées afin de déterminer les modules dissipatif,  $G''$ , et conservatif,  $G'$ , des différents gels caséiniques formés. Ces mesures d'oscillations dynamiques ont été réalisées avec un rhéomètre à contrainte imposée, Carri-Med CS (Rhéo, Massy, France) équipé d'une géométrie plan-cône ( $\theta = 2^\circ$ ,  $r = 3$  cm) et piloté par un logiciel permettant de travailler en mode de déformation fixée. Afin de travailler dans la zone de viscoélasticité linéaire, un déplacement angulaire de 10 mrad a été fixé, soit 28,6 % de déformation imposée.

Après ajout de la préparation coagulante, 2,4 mL de lait à pH contrôlé sont déposés sur le plan du rhéomètre, préalablement thermostaté à 30 °C ( $\pm 0,2$ ). L'ensemble plan-cône est placé dans une enceinte saturée en eau afin d'éviter la déshydratation de l'échantillon. Les mesures rhéologiques sont réalisées après 6 h de formation des gels.

#### 2.3.5. Détermination de la dimension fractale des agrégats caséiniques

La dimension fractale ( $D$ ) des agrégats de micelles de caséine a été déterminée par

diffusion statique de la lumière. Cette méthode est basée sur la mesure de la valeur moyenne de l'intensité de la lumière diffusée par les agrégats caséiniques,  $I_p$ , à différents angles de détection  $\theta$ , caractérisés par le vecteur d'onde  $Q$  ( $\text{nm}^{-1}$ ) :

$$Q = \frac{4\pi n}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1)$$

avec  $n$ , indice de réfraction de la phase continue,  $\lambda$ , longueur d'onde de la source lumineuse dans le vide (nm).

L'intensité diffusée par des agrégats contenus dans un volume fini, ne développant aucune interaction entre eux, est définie par la relation suivante :

$$I(Q) = \sum_M N(M) \cdot M^2 \cdot S_M(Q) \quad (2)$$

avec  $N$ , nombre d'agrégats,  $M$ , masse d'agrégats,  $S_M$ , facteur de structure des agrégats ( $S_M \leq 1$  et fonction du rayon de giration de l'agrégat,  $Rg$ ).

Afin de rester dans le domaine de validité fractal, les agrégats observés doivent avoir une taille suffisamment importante telle que  $Q \cdot Rg \gg 1$ . Dans ce cas, pour des fractales de masse, le facteur de structure suit la relation suivante :

$$S_M(Q) \propto Q^{-D} \quad (3)$$

et l'équation (2) devient :

$$I(Q) \propto Q^{-D} \quad (4)$$

avec  $D$ , dimension fractale de masse ( $D \leq 3$ ).

L'appareil utilisé est un granulozétamètre Malvern Zetasizer III (Malvern Instruments, Worcestershire, Royaume-Uni) muni d'un faisceau laser He-Ne de 5 mW de puissance et de 633 nm de longueur d'onde. L'intensité lumineuse diffusée par les agrégats est relevée entre 110 et 50 degrés par rapport au faisceau incident, pendant 5 s à chaque angle [18, 25]. La pente de la partie linéaire de la représentation log-log de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde correspond à la dimension fractale des agrégats.

Ces expérimentations sont réalisées à 30 °C sur des échantillons de lait ayant subi une pré-acidification suivie d'une dilution et d'un emprésurage (Fig. 1). La période optimale de détermination de la dimension fractale des agrégats est déterminée par suivi parallèle de la courbe d'absorbance de l'agrégation caséinique selon la méthode mise au point par Horne [12]. Ainsi, la mesure doit être réalisée sur des agrégats de taille suffisante (supérieure à 1  $\mu\text{m}$ ) et avant sédimentation de ces agrégats, donc avant la chute d'absorbance [24, 25].

### 2.3.6. Détermination de la dimension fractale des gels caséiniques

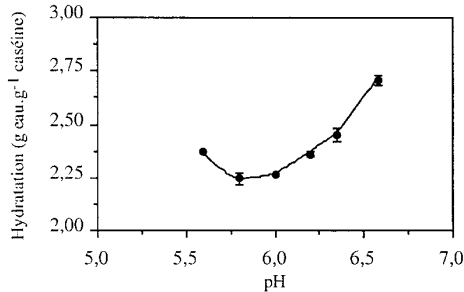
La dimension fractale des gels caséiniques,  $D$ , est obtenue à partir de la pente,  $\mu$ , de la représentation log-log du module  $G'$  en fonction de la concentration caséinique. Des différents modèles de détermination de la dimension fractale à partir de  $\mu$ , le modèle de Bremer et al. [5] est choisi, représenté par l'équation :

$$D = \frac{3\mu - 3}{\mu} \quad (5)$$

## 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

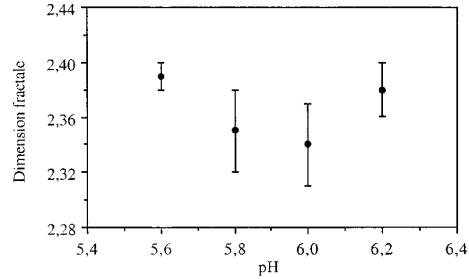
### 3.1. Degré d'hydratation des micelles de caséine en fonction du pH

L'évolution du degré d'hydratation des particules caséiniques avec le pH, de pH 6,58 à pH 5,60, met en évidence 2 phases (Fig. 2). La première se situe de pH 6,58 à 6,00–5,80 et correspond à une diminution du degré d'hydratation de 2,70 à 2,24 g d'eau/g de caséine. La seconde, jusqu'à pH 5,60, traduit une reprise en eau solvante de la structure micellaire. Des résultats semblables ont été obtenus également à 20 °C [7, 8, 11, 21–23]. A 30 °C, un tel profil est mis en évidence dans la littérature avec un décalage vers des valeurs de pH supérieures, le minimum étant à pH 6,40 environ [8]. La diminution initiale du degré d'hydratation des micelles de caséine peut être attribuée à



**Figure 2.** Évolution du degré d'hydratation des particules caséiniques en fonction du pH du lait à 30 °C ( $n = 3$ ).

**Figure 2.** Hydration of casein particles as a function of milk pH at 30 °C ( $n = 3$ ).



**Figure 3.** Évolution de la dimension fractale des agrégats caséiniques en fonction de la valeur du pH du lait lors de l' emprésurage à 30 °C ( $n = 5$ ).

**Figure 3.** Fractal dimension of casein particles as a function of milk pH at renneting at 30 °C ( $n = 5$ ).

la contraction de l'enveloppe protéique sous l'effet d'une neutralisation des charges et d'un accroissement des interactions protéiques. En deçà de pH 5,8, l'augmentation de l'hydratation des particules caséiniques serait une conséquence de la solubilisation des minéraux colloïdaux et d'un accroissement des interactions eau-protéines [1, 2].

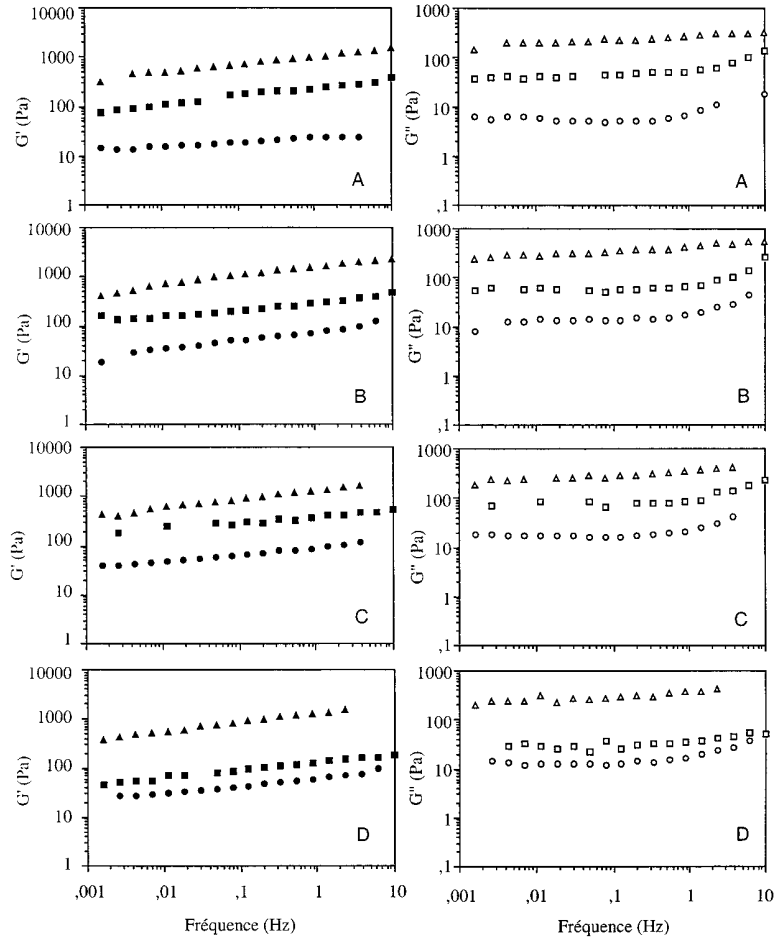
### 3.2. Dimension fractale des agrégats caséiniques en fonction de la valeur du pH à l' emprésurage

Les valeurs de dimension fractale des agrégats, représentées en fonction du pH du milieu à l' emprésurage, de pH 6,20 à pH 5,60, fluctuent entre 2,34 et 2,39 (Fig. 3). L'écart observé entre chaque valeur de  $D$  est significatif ( $p < 0,05$ ) excepté pour les échantillons à pH 5,80 et 6,00. La dimension fractale minimale, observée dans la zone de pH 5,80-6,00, correspond aux agrégats dont la structure est la plus poreuse. À ce pH, les particules primaires constitutives des agrégats, i.e., les particules caséiniques, ont une hydratation minimale ce qui suggère effectivement, au sein d'une structure type agrégat, une porosité accrue.

### 3.3. Viscoélasticité des gels de lait en fonction de la valeur du pH à l' emprésurage

Les spectres mécaniques des gels de lait, formés aux concentrations caséiniques de 34,6, 54,6 et 80,6 g de caséines par kg de lait, sont présentés en figure 4. Le tableau II précise les valeurs des modules  $G'$ ,  $G''$  et de la tangente de perte,  $\tan \delta$  ( $G''/G'$ ), du gel présure et des gels obtenus par action de la présure sur des laits pré-acidifiés à pH 6,35, 6,00 et 5,60 pour la concentration caséinique standard (34,6 g.kg<sup>-1</sup>).

Sur les gammes de pH et de concentration caséinique étudiées, les valeurs de  $G'$  et  $G''$  sont maximales à pH 6,00 alors que la tangente  $\delta$  est minimale, en accord avec des travaux précédents [17, 19, 26]. L'hydratation des particules caséiniques minimale dans cette zone de pH reflète un encombrement stérique des particules réduit. Dans ce cas, le nombre de liaisons interparticulaires effectives tendrait à augmenter, ce qui se traduirait par une fermeté et un caractère élastique du gel supérieurs. La tangente de perte, réduite aux environs de pH 6,35-6,00, implique un caractère élastique supérieur au caractère visqueux et tend ainsi à confirmer



**Figure 4.** Évolutions de  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence pour des gels de lait purement enzymatique (A), et des gels formés par action de la présure sur des laits pré-acidifiés à pH 6,35 (B), 6,00 (C) et 5,60 (D) à 3 concentrations caséiniques différentes : 34,6 (●, ○), 54,6 (■, □), 80,6 (▲, △) g de caséines par kg de lait. Les gels sont formés en 6 h à 30 °C.

**Figure 4.** Variations of  $G'$  and  $G''$  as a function of frequency for renneted milk gel (A), acidic and renneted milk gels at pH 6.35 (B), 6.00 (C), 5.60 (D) for 3 casein concentrations: 34.6 (●, ○), 54.6 (■, □), 80.6 (▲, △) g casein per kg of milk. Ageing time 6 h at 30 °C.

la formation plus importante de liaisons dans cette zone de pH.

### 3.4. Dimension fractale des gels de lait

À toutes les valeurs de pH étudiées, une relation linéaire de type  $G' \propto C^\mu$  est observée entre le module  $G'$ , et la concentration

caséinique du lait,  $C$  (Fig. 5). Les valeurs de l'exposant  $\mu$  sont respectivement de 4,32, 3,35, 2,94 et 3,74 pour les gels formés à pH 6,58, 6,35, 6,00 et 5,60. La détermination de la dimension fractale, à partir de  $\mu$ , peut être obtenue par différents modèles [4–6, 20]. Le modèle de Bremer et al. [5] a été choisi pour la concordance du facteur

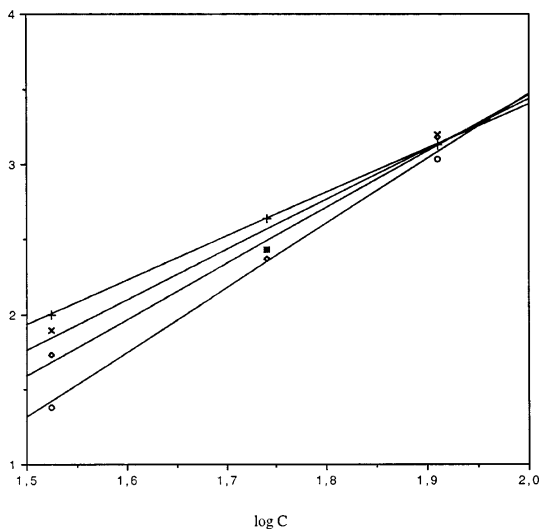
**Tableau II.** Modules conservatif ( $G'$ ), dissipatif ( $G''$ ), et tangente de perte ( $\tan \delta$ ) de gels de lait présure et de gels formés par emprésurage de laits pré-acidifiés à pH 6,35, 6,00 et 5,60. Les gels obtenus à 30 °C sont âgés de 6 h (1 Hz ; 10 mrad),  $n = 3$ .

**Table II.** Viscoelastic moduli,  $G'$  and  $G''$  and loss tangent ( $\tan \delta$ ) of renneted and acid renneted milk gels at pH 6.35, 6.00 and 5.60. Gels are formed at 30 °C and aged for 6 h (1 Hz; 10 mrad),  $n = 3$ .

pH du lait à l'emprésurage	$G'$ (Pa)	$G''$ (Pa)	$\tan \delta$
6,58	23	7	0,30
6,35	77	19	0,25
6,00	94	24	0,26
5,60	61	18	0,29

température qui s'avère prépondérante dans la formation des agrégats et des gels de lait [24, 25] ainsi que pour la similitude des valeurs de  $\mu$  (égale à 4,6 au pH naturel du lait et à 4,32 dans nos conditions expérimentales). La dimension fractale des gels a pu être déterminée d'après le modèle suivant :

$$G \propto \phi \frac{3}{3-D} \quad (6)$$



avec  $\phi$ , fraction volumique ou concentration particulaire et  $D$ , dimension fractale du gel.

Les valeurs de  $D$  varient de 2,31 pour un gel purement enzymatique, à 1,98 pour un gel enzymatique à pH 6,00 (Fig. 6). Ainsi, les gels formés à pH 6,00 ont la structure la plus poreuse, de façon équivalente à la structure poreuse des agrégats formés à ce pH.

#### 4. CONCLUSION

L'ensemble des résultats obtenus dans ce travail permet de mettre en relation l'hydratation des particules caséiniques à la structure des agrégats et des gels (Fig. 7).

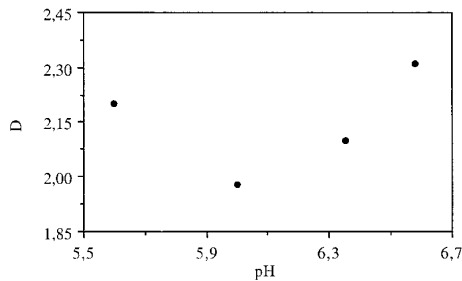
Il ressort en particulier que la variation initiale d'hydratation des particules primaires, i.e., des particules caséiniques, se répercute au niveau de la structure des agrégats puis des gels de lait. Ainsi, des particules moins volumineuses à l'état initial induisent la formation d'agrégats puis d'un gel plus poreux. Parallèlement, le comportement mécanique des gels apparaît lié à la variation de la structure macroscopique.

Cette étude montre que la valeur du pH du lait à l'emprésurage influence non

**Figure 5.** Représentation log-log du module  $G'$  en fonction de la concentration caséinique du lait,  $C$ , d'un gel de lait présure (O) et de gels formés par emprésurage d'un lait stabilisé à pH 6,35 (x), 6,00 (+) et 5,60 (-). (30 °C, gels âgés de 6 h, fréquence 1 Hz, déplacement angulaire 10 mrad).

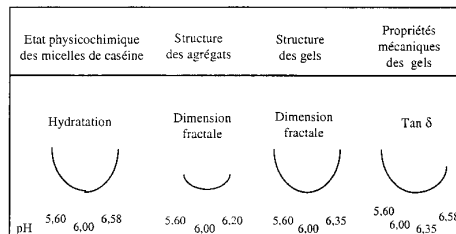
**Figure 5.** Log-log relationship between the modulus,  $G'$ , and the milk casein concentration,  $C$ , of a renneted gel (O), and acid renneted milk gels, at pH 6.35 (x), 6.00 (+), 5.60 (-). (30 °C, 6 h ageing time, 1 Hz frequency, 10 mrad angular displacement).





**Figure 6.** Évolution de la dimension fractale des gels de lait en fonction de la valeur du pH du lait lors de l'empresurage à 30 °C ( $n = 5$ ).

**Figure 6.** Fractal dimension of milk gels as a function of pH at renneting at 30 °C ( $n = 5$ ).



**Figure 7.** Représentation schématique des paramètres physico-chimiques, structuraux et mécaniques du lait, des particules de caséines, des agrégats et des gels en fonction du pH à 30 °C.

**Figure 7.** Schematic view of some physical and chemical parameters of casein particles, aggregates and gels as a function of pH at 30 °C.

seulement chaque étape du processus de la coagulation du lait mais détermine également les propriétés structurales et rhéologiques des gels formés.

Au plan de la pratique fromagère, ces résultats confirment le rôle déterminant, perçu de manière empirique par le praticien, du facteur pH sur les modalités de la coagulation puis sur les étapes ultérieures de l'égouttage et de l'affinage. Ils montrent clairement l'impact de ce facteur sur les relations essentielles qui lient composition, structure et propriétés des gels.

## RÉFÉRENCES

- [1] Banon S., Hardy J., Study of acid milk coagulation by an optical method using light reflection, *J. Dairy Res.* 58 (1991) 75–84.
- [2] Banon S., Hardy J., A colloidal approach of milk acidification by glucono- $\delta$ -lactone, *J. Dairy Sci.* 75 (1992) 935–941.
- [3] Bremer L.G.B., Theoretical and experimental study of the fractal nature of the structure of particle gels, thèse Wageningen Agricultural University, Wageningen, Pays-Bas, 1992.
- [4] Bremer L.G.B., Van Vliet T., Walstra P., Theoretical and experimental study of the fractal nature of the structure of acid casein gels, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 85 (1989) 3359–3372.
- [5] 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.
- [6] Chaplain V., Mills P., Djabourov M., Elastic properties of networks of fractal clusters, *Colloid Polym. Sci.* 272 (1994) 991–999.
- [7] Creamer L.K., Water absorption by renneted casein micelles, *Milchwissenschaft* 40 (1985) 589–591.
- [8] Darling D.F., The effect of environmental conditions on the steric stabilisation of casein micelles in milk, in: Tadros D.F. (Ed.), *The effects of polymers on dispersion properties*, Academic Press, New York, 1982, pp. 285–300.
- [9] FIL, Caséines et caséinates. Détermination de la teneur en eau, Norme n° 78C : Fédération internationale de laiterie, Bruxelles, Belgique, 1991.
- [10] FIL, Lait. Détermination de la teneur en azote, Norme n° 20B : Fédération internationale de laiterie, Bruxelles, Belgique, 1993.
- [11] Gastaldi E., Lagaude A., Tarodo de la Fuente B., Micellar transition state in casein between pH 5.5 and 5.0, *J. Food Sci.* 61 (1996) 59–64, 68.
- [12] Horne D.S., Determination of the fractal dimension using turbidimetric techniques. Application to aggregating protein systems, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 83 (1987) 259–270.
- [13] Lin M.Y., Lindsay H.M., Weitz D.A., Ball R.C., Klein R., Meakin P., Universality in colloid aggregation, *Nature* 339 (1989) 360–362.
- [14] Mandelbrot B.B., *Les objets fractals, forme, hasard et dimension*, 1<sup>re</sup> éd., Flammarion, Paris, 1975.
- [15] Pfeifer P., Ober M., *Fractals: basic concepts and terminology*, in: Avnir D. (Ed.), *The fractal approach to heterogeneous chemistry. Surfaces, colloids, polymers*, John Wiley and Sons, New York, 1989, pp. 11–40.

- [16] Ramet J.P., Technologie comparée des différents types de caillé, dans : Eck A., Gillis J.C. (Éds.), *Le fromage*, Lavoisier, Paris, 1997, pp. 334–364.
- [17] Ramet J.P., Weber F., Contribution à l'étude de l'influence des facteurs du milieu sur la coagulation enzymatique du lait reconstitué, *Lait* 60 (1980) 1–13.
- [18] Raper J.A., Amal R., Measurement of aggregate fractal dimensions using static light scattering, *Part. Part. Syst. Charact.* 10 (1993) 239–245.
- [19] Sharma S.K., Mittal G.S., Hill A.R., Effect of milk concentration, pH and temperature on  $\kappa$ -casein hydrolysis at aggregation, coagulation and curd cutting times of ultrafiltered milk, *Milchwissenschaft* 49 (1994) 450–453.
- [20] Shih W.H., Shih W.Y., Kim S.I., Liu J., Aksay I.A., Scaling behavior of the elastic properties of colloidal gels, *Phys. Rev. A* 42 (1990) 4772–4779.
- [21] Snoeren T.H.M., Klok H.J., van Hooydonk A.C.M., Damman A.J., The voluminosity of casein micelles, *Milchwissenschaft* 39 (1984) 461–463.
- [22] Tarodo de La Fuente B., Alais C., Solvation of casein in bovine milk, *J. Dairy Sci.* 58 (1975) 293–300.
- [23] van Hooydonk A.C.M., Hagedoorn H.G., Boerrigter I.J., pH-induced physico-chemical changes of casein micelles in milk and their effect on renneting. 1. Effect of acidification on physico-chemical properties, *Neth. Milk Dairy J.* 40 (1986) 281–296.
- [24] Vétier N., Contribution à l'étude structurale et rhéologique de la coagulation du lait par action conjuguée d'un agent acidifiant et d'une enzyme protéolytique, thèse, Institut national polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1998.
- [25] Vétier N., Desobry-Banon S., Ould eleya M.M., Hardy J., Effect of temperature and acidification rate on the fractal dimension of acidified casein aggregates, *J. Dairy Sci.* 80 (1997) 3161–3166.
- [26] Zoon P., Van Vliet T., Walstra P., Rheological properties of rennet-induced skim milk gels. 4. The effect of pH and NaCl, *Neth. Milk Dairy J.* 43 (1989) 17–34.