

Article original

Devenir du cadmium du lait de chèvre dans la crème et les caillés présure et lactique

Guy E. MILHAUD^{a*}, Agnès DELACROIX-BUCHET^b, Min HAN^c,
Smaïl MEHENNAOUT^d, Albert DUCHÉ^a, Brigitte ENRIQUEZ^a,
Martine KOLF-CLAUW^a

^a Équipe associée INRA/ENVA « Cadmium et aliments d'origine animale »,
UP de pharmacie et toxicologie, École Nationale Vétérinaire d'Alfort,
7 avenue du général de Gaulle, 94704 Maisons-Alfort Cedex, France

^b Unité de Recherches Laitières et Génétique Appliquée, INRA,
Domaine de Vilvert, 78352 Jouy-en-Josas Cedex, France

^c Département Vétérinaire, Institut d'Agriculture et d'Élevage de Mongolie Intérieure,
010018 Huhhot, Mongolie Intérieure, RP Chine

^d Institut des Sciences Vétérinaires, Université de Batna, 05000 Batna, Algérie

(Reçu le 1^{er} juillet 1999 ; accepté le 6 octobre 1999)

Abstract — Transfer of cadmium from goat milk to cream and to rennet and lactic curds.

Two groups of 3 Saanen goats received a normal diet for 4 weeks; then the animals were given a cadmium (Cd)-supplemented diet; one group was fed $2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ Cd (as cadmium chloride); the other group was fed $4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. Every week, one day's milks were skimmed and then transformed into cheese curds either by rennet coagulation or by lactic acidification using *Lactococcus lactis*. Prior to Cd administration, milk Cd levels ranged from less than 0.2 to $0.3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. During Cd administration, Cd levels ranged from 0.85 to $4.6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in the milks used for cheese making. The transfer of Cd from milk to cream and curds varied widely around mean values, but did not seem to be correlated with Cd concentration in the milk. The mean Cd concentration factor was 3.3 ± 0.7 in the cream, 3.5 ± 0.5 in lactic curds and 5.6 ± 0.8 in rennet curds. A quarter of the Cd contained in the original milk was found in the cream ($25.3 \pm 6\%$), about 60% in the curds ($59.0 \pm 8.3\%$ in rennet curds and $56.7 \pm 7.7\%$ in lactic curds). The present study confirms previous results regarding Cd concentration in dairy products, and shows that a Cd concentration higher than $5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ in French cheese can only be explained by contamination during the cheese-making process.

cadmium / goat milk / cream / curd

* Correspondance et tirés à part
Tél. : (33) 1 43 96 71 35 ; fax : (33) 1 43 96 71 34 ; e-mail : milhaud@vet-alfort.fr

Résumé — Deux lots de 3 chèvres ont reçu une alimentation normale pendant 4 semaines, puis, selon les lots, 2 ou 4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ de cadmium (Cd) incorporés dans l'aliment. Chaque semaine, le lait issu de la traite d'une journée a été écrémé, puis à partir du lait écrémé, des caillés présure et des caillés acides ont été préparés. Avant l'administration du Cd, les teneurs en Cd du lait étaient comprises entre moins de 0,2 et 0,3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Pendant l'administration du Cd, les laits utilisés pour les fabrications avaient des teneurs comprises entre 0,85 et 4,6 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Le facteur de concentration moyen du Cd a été légèrement supérieur à 3 pour la crème et les caillés acides, et légèrement inférieur à 6 pour les caillés présure. Un quart du Cd contenu dans le lait de départ a été retrouvé dans la crème et environ 60 % dans les caillés. L'analyse des résultats de cette étude et des travaux antérieurs montre qu'une teneur en Cd dans les fromages français supérieure à 5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ne peut s'expliquer que par une contamination en cours de fabrication.

cadmium / lait de chèvre / crème / caillé

1. INTRODUCTION

Le cadmium (Cd) est un toxique cumulatif. Ses effets à long terme chez l'homme ont été établis grâce à des études épidémiologiques réalisées dans des régions fortement contaminées par les métaux non ferreux, comme la Vallée de la Meuse [10]. Le Cd apporté par les aliments ou inhalé avec la fumée de cigarette s'accumule dans les reins. Lorsque les concentrations rénales atteignent un certain seuil, des dysfonctionnements apparaissent : augmentation de l'excrétion des protéines de faible poids moléculaire (β_2 -microglobuline, retinol-binding protein), de calcium et de Cd. La dose journalière acceptable, évaluée en prenant ces effets en considération, a été fixée à 1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$. Expérimentalement, chez le rat, l'inhalation de sels minéraux de Cd (sulfate, oxyde) entraîne une forte augmentation des cancers primaires du poumon.

L'ingestion moyenne de Cd était évaluée en France à 220 $\mu\text{g}\cdot\text{sem}^{-1}$ ($\sim 30 \mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}$) en 1983 dans le cadre de l'Inventaire national de la qualité, et les produits laitiers étaient considérés comme responsables de 18,5 % de l'apport total en Cd, en deuxième position après les fruits et les légumes qui représentaient 30 % [1]. En 1998, Decloitre évaluait l'apport alimentaire en Cd à 137 $\mu\text{g}\cdot\text{sem}^{-1}$ ($\sim 20 \mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}$), les fruits et les légumes étant toujours les premiers vecteurs de Cd, alors

que les produits laitiers ne représentaient plus que 8,8 % [2].

En France, alors que la teneur du lait en Cd est inférieure à la limite de détection des méthodes d'analyse (0,2 à 0,5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), les concentrations dans les fromages peuvent atteindre 50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ chez la vache et 200 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ chez la brebis et la chèvre [3]. Le Cd des fromages provient-il du lait ou de contaminations pendant la fabrication ? Pour répondre à cette question, nous avons pensé qu'il était utile d'étudier le transfert du Cd contenu dans le lait vers la crème et les caillés présure ou lactique lors de préparations en laboratoire. Nous avons déjà réalisé des études sur les laits de brebis et de vache [13, 14] ; le travail actuel concerne le lait de chèvre.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1. Animaux

Deux lots de 3 chèvres de race Saanen, entretenues au domaine INRA de Brouessy, ont été retenus pour cet essai : lot n° 1 : chèvre n° 233, phénotype : E, 72 kg ; chèvre n° 530, phénotype EF, 76 kg ; chèvre n° 544, phénotype : AE, 76 kg ; lot n° 2 : chèvre n° 529, phénotype EF, 66 kg ; chèvre n° 96018, phénotype EF, 58 kg ; chèvre n° 97025, phénotype EF, 58 kg.

Chaque animal a reçu quotidiennement 0,3 kg de maïs grain, 0,5 kg de luzerne déshydratée non broyée, 0,5 kg de paille de pois et 1 kg d'aliment granulé contenant 26 % de maïs, 50 % d'orge, 20 % de tourteau de soja et 4 % de condiment minéral enrichi ou non en Cd. Pendant les 4 premières semaines de l'essai, le granulé n'était pas enrichi en Cd. Ensuite, l'aliment était enrichi de telle sorte que le lot n° 1 reçoive 2 mg de Cd sous forme de chlorure par kg de poids vif et par jour pendant 9 semaines, et que le lot n° 2 reçoive 4 mg de Cd par kg de poids vif et par jour pendant 12 semaines. Le lot n° 1 a reçu le Cd du 25 mai 1998 au 27 juillet 1998, et le lot n° 2 du 7 décembre 1998 au 1^{er} mars 1999.

2.2. Prélèvements

Des prises de sang ont été réalisées toutes les semaines (le lundi matin) dans des tubes Vacutainer à bouchon bleu roi, spéciaux pour oligoéléments et toxicologie (réf. B 324 KAT 7 Polylabo, Strasbourg, France). Le lait de la traite du dimanche soir a été recueilli dans un récipient en polypropylène, réfrigéré à 4 °C, puis mélangé au lait de la traite du lundi matin et livré immédiatement à l'Unité de recherches laitières et génétique appliquée de l'INRA, Jouy-en-Josas. Pour le lot n° 2, les prélèvements n'ont pas été effectués la semaine n° 7, et n'ont pas pu être analysés la semaine n° 9.

2.3. Traitement du lait

Après homogénéisation manuelle et prélèvement de 100 mL pour analyses, le lait restant (de 3,0 à 5,5 kg) a été écrémé dans une écrémeuse Alpha Laval 70 L·h⁻¹ (Paris, France) en acier inoxydable rincée à l'acide nitrique à 2 % et à l'eau désionisée. À partir du lait écrémé, des caillés ont été préparés d'une part à l'aide de présure (0,3 mL·L⁻¹), et d'autre part par acidification lactique avec une culture de *Lactococcus lactis* (1 % de levain + 0,05 mL·L⁻¹ de présure). La pré-

paration a été effectuée avec le matériel en matière plastique habituellement utilisé à l'Unité de recherches laitières. Les récipients et le matériel (tranche-caillé, agitateur...) utilisés pour ces préparations et pour conserver les échantillons ont été successivement lavés à la lessive Vapro à 1 % (Turco, Athis-Mons, France), rincés à l'eau courante, passés à l'acide nitrique à 2 %, puis soigneusement rincés à l'eau désionisée (elle-même recueillie dans un récipient plastique préalablement passé à l'acide et rincé). Tous les dérivés du lait obtenus ont été conservés dans des récipients en polypropylène et toutes les manipulations du matériel avant et pendant la fabrication ont été faites avec des gants jetables en vinyle.

Les laits de départ et les produits obtenus ont été pesés avec une balance Ohaus (Florham Park, USA) ayant une portée de 6 kg et une précision de 1 g. Le pH, la teneur en matières grasses et en matières azotées totales (MAT) du lait de départ ainsi que la teneur en matières grasses de la crème ont été mesurés à l'Unité de recherches laitières et génétique appliquée. La teneur en matières grasses a été mesurée par la méthode acidobutyrométrique dite de Gerber après dilution au 1/2 pour le lait et au 1/20 pour la crème. La teneur en MAT a été déterminée par la méthode Kjeldahl à l'aide d'un appareil Vapodest 6 (Gerhardt, Bonn, Allemagne). La masse volumique du lait, du lait écrémé et des lactosérums a été mesurée à l'aide d'un thermolactodensimètre (modèle Prolabo, Fontenay-sous-Bois, France) gradué de 18 à 38 (1 018 à 1 038), avec thermomètre intérieur et indicateur des corrections de température.

2.4. Dosage du cadmium

L'unité associée INRA/ENVA « Cadmium et aliments d'origine animale » a dosé le Cd par spectrophotométrie d'absorption atomique à l'aide d'un appareil à four graphite et à effet Zeeman (Perkin-Elmer 4100 ZL, Courtabœuf, France) selon une technique décrite antérieurement [13].

Pour le sang et le lait, la limite de détection du Cd était de $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et la limite de quantification de $0,8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour les teneurs comprises entre $0,2$ et $0,8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, les résultats des dosages étaient semi-quantitatifs. Pour la crème et les caillés ayant fait l'objet d'une concentration à la méthylisobutylcétone, les limites de détection et de quantification étaient similaires. Pour les caillés n'ayant pas fait l'objet d'une concentration avant dosage, ces limites étaient 10 fois plus élevées.

Les résultats obtenus avec chacun des 2 lots ont été comparés en utilisant le test *t* de Student.

3. RÉSULTATS

Les principales caractéristiques physico-chimiques des laits et des crèmes sont indiquées dans le tableau I. Le pH du lait présente peu de variations pendant toute la lactation. Il est statistiquement plus élevé pour le lot n° 2 ($p = 0,01$) que pour le lot n° 1. La teneur en matières grasses du lait et de la crème est plus basse pendant l'administration du Cd, très nettement pour le lot n° 1 ($p < 0,01$) et de façon non significative pour le lot n° 2 ($p > 0,05$). La teneur en matière azotée totale diminue au cours du temps pour les 2 lots, plus fortement pour le lot n° 2 ($p < 0,01$) que pour le lot n° 1 ($p = 0,1$). Par ailleurs, pendant toute la lactation, les valeurs sont nettement plus élevées pour le lot n° 2 que pour le lot n° 1 ($p < 0,001$). Bien que les valeurs moyennes de la masse volumique soient très voisines, elles sont significativement différentes entre les 2 lots ($p < 0,001$).

Avant l'administration du Cd, ses teneurs sont inférieures à $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans le sang, et comprises entre moins de $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans le lait. Ensuite, pour le lot n° 1, les teneurs dans le sang et dans le lait augmentent progressivement au cours des 9 semaines d'administration pour atteindre $3,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le sang et $2,15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour

le lait (Fig. 1). Les concentrations sanguines sont très différentes d'une chèvre à l'autre. Celles de la chèvre n° 544 sont voisines de la moyenne des 3 animaux, alors que celles de la chèvre n° 530 sont plus élevées et celles de la chèvre n° 233 plus basses. Pour le lot n° 2, la cadmiémie augmente pendant 9 semaines (de S4 à S13), puis se stabilise à des valeurs voisines de $9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Les concentrations dans le lait se stabilisent à des valeurs plus basses, voisines de $4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Les concentrations sanguines sont peu différentes d'une chèvre à l'autre. La clairance moyenne d'élimination du Cd dans le lait, calculée à partir des valeurs moyennes des concentrations sanguines, des teneurs en Cd du lait et des quantités de lait produites, est très faible : $0,03 \text{L}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ pour le lot n° 1 et $0,15 \text{L}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ pour le lot n° 2.

Avant l'administration du Cd, les concentrations en ce métal n'ont atteint des valeurs supérieures à la limite de quantification que dans la crème et les caillés (Tab. II). Elles sont voisines de $1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ dans la crème ($0,5$ à $1,8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), de $2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ dans les caillés présure ($0,9$ à $3,1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) et de $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ dans les caillés acides ($0,5$ à $2,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Les différences entre les moyennes des 2 lots ne sont pas significatives ($p > 0,05$).

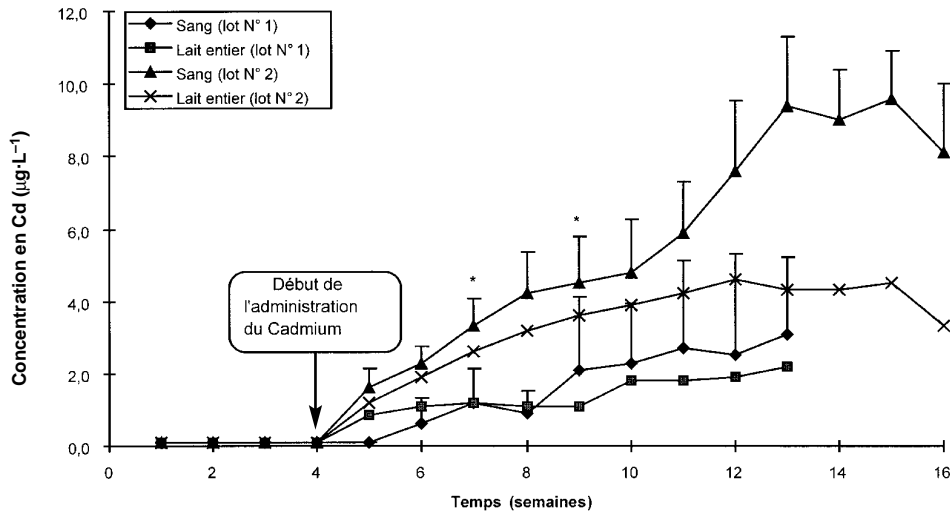
Pendant l'administration du Cd les fabrications ont été faites avec des laits dont les teneurs en Cd augmentaient au cours du temps, de $0,85$ à $2,15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le lot n° 1 et de $1,2$ à $4,6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le lot n° 2 (Fig. 1). Les moyennes de ces teneurs sont significativement différentes entre les 2 lots ($p < 0,001$). Les bilans du transfert du Cd contenu dans le lait ont été calculés pour chacune des fabrications. Lorsque l'on considère le pourcentage du Cd contenu dans le lait de départ que l'on retrouve dans la crème, les caillés et les lactosérums, les valeurs se situent entre 83 et 125 % ($99,9 \pm 10,1$ %) pour les caillés présure et entre 83 et 110 % ($98,9 \pm 7,1$ %) pour les caillés acides. Les moyennes des 2 lots ne sont pas significativement différentes et l'examen

Tableau I. Principales caractéristiques des laits et des crèmes (moyennes et écarts types).**Table I.** Main characters of milks and creams (mean values and SDs).

Chèvres	Nombre de prélèvements	Lait				Crème
		pH	MG (g·L ⁻¹)	MAT (g·L ⁻¹)	MV (kg·L ⁻¹)	MG (g·L ⁻¹)
Lot n° 1 avant administration Cd	4	6,64 ± 0,04	44,1 ± 2,6	33,2 ± 0,5	1,031 ± 0,001	488 ± 16
Lot n° 1 pendant administration Cd	9	6,65 ± 0,04	35,4 ± 2,5	32,6 ± 0,9	1,030 ± 0,001	411 ± 45
Lot n° 2 avant administration Cd	4	6,70 ± 0,01	41,4 ± 2,9	40,1 ± 1,2	1,032 ± 0,0005	450 ± 48
Lot n° 2 pendant administration Cd	11	6,70 ± 0,07	39,7 ± 2,8	36,0 ± 0,8	1,032 ± 0,0004	456 ± 34

MG : matières grasses ; MAT : matières azotées totales ; MV : masse volumique.

MG: fat; MAT: total nitrogen matter; MV: specific density.



* Moyenne des valeurs de la semaine précédente et de la semaine suivante.

* Means of the values for the previous week and for the following week.

Figure 1. Variations au cours du temps des concentrations en Cd dans le sang et le lait chez les chèvres.

Figure 1. Cadmium kinetics in blood and milk before and during repeated Cd administration to goats.

des résultats obtenus pour chaque fabrication montre que les pourcentages de transfert ne sont pas liés à la teneur en Cd du lait. Les fluctuations autour de la moyenne sont dues aux pertes de matières premières au cours des fabrications et aux incertitudes analytiques.

Les concentrations moyennes en Cd dans le lait entier de départ et les dérivés préparés pendant l'administration du Cd sont présentées dans le tableau II. Les valeurs extrêmes sont intéressantes à noter : crème : 2,9 à 8,3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour le lot n° 1 et 4,9 à 16,5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour le lot n° 2 ; caillés pré-sure : 4,4 à 12,7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour le lot n° 1 et 7,7 à 31,0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour le lot n° 2 ; caillés acides : 2,5 à 8,3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour le lot n° 1 et 4,9 à 14,1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour le lot n° 2. Les valeurs des moyennes sont significativement différentes entre les 2 lots ($p < 0,001$) comme celles des laits.

Les concentrations relatives dans les produits fabriqués par rapport à la concentration initiale du lait ont été calculées pour chaque fabrication. La figure 2 présente sous forme d'histogrammes les moyennes des rapports des concentrations. Celles-ci ne sont pas significativement différentes entre les 2 lots ($p > 0,05$). Les concentrations moyennes dans la crème et les caillés acides sont environ 3 fois supérieures à celles du lait (crème : 3,6 pour le lot n° 1 et 3,1 pour le lot n° 2 ; caillés acide : 3,6 pour le lot n° 1 et 3,3 pour le lot n° 2), alors que les concentrations dans les caillés présure sont presque 6 fois supérieures (5,5 pour le lot n° 1 et 5,7 pour le lot n° 2).

Enfin, le pourcentage du Cd du lait qui se retrouve dans chacun des produits a été calculé pour chaque fabrication en prenant en considération le poids des produits obtenus. La figure 3 donne les valeurs moyennes pour

Tableau II. Concentration moyenne ($x \pm \sigma$) en Cd dans le lait entier et les produits dérivés ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de produits frais).**Table II.** Mean cadmium levels ($x \pm \sigma$) in whole milk and milk products ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ or $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ fresh matter).

	Lot n° 1		Lot n° 2	
	Avant administration Cd	Pendant administration Cd	Avant administration Cd	Pendant administration Cd
Lait entier ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	< 0,2–0,3	1,44 \pm 0,43	< 0,2–0,2	3,54 \pm 1,10
Lait écrémé ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	< 0,2–0,5	1,08 \pm 0,37	< 0,2	2,91 \pm 0,97
Crème ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ frais)	1,02 \pm 0,39	5,09 \pm 1,65	0,89 \pm 0,52	10,78 \pm 3,58
Caillé présure ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ frais)	2,07 \pm 0,88	7,91 \pm 2,81	2,19 \pm 0,72	19,73 \pm 7,83
Caillé acide ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ frais)	1,38 \pm 0,55	5,36 \pm 2,05	1,60 \pm 0,64	11,44 \pm 3,14
Lactosérum présure ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	< 0,2–0,5	0,25 \pm 0,12	< 0,2	0,55 \pm 0,20
Lactosérum acide ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	< 0,2–0,4	0,24 \pm 0,09	< 0,2	0,82 \pm 0,36

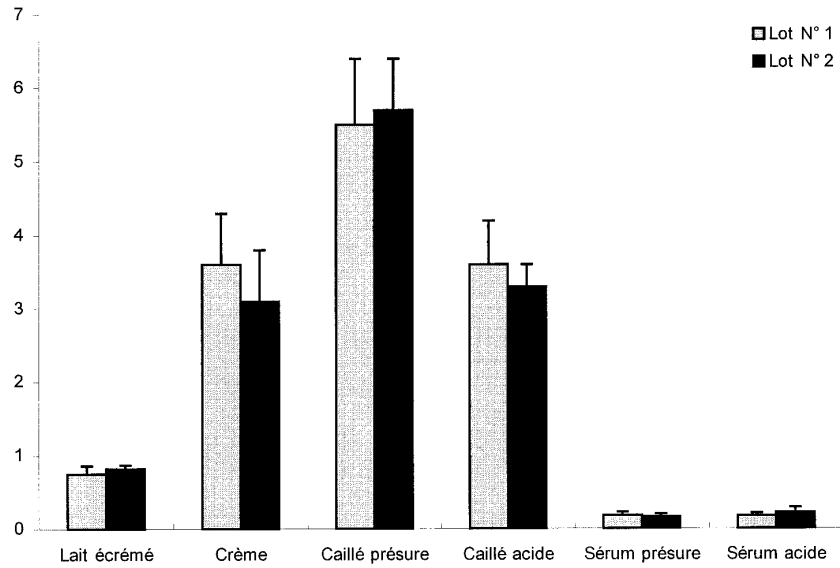


Figure 2. Moyennes des rapports des concentrations en Cd des produits fabriqués sur lait entier de départ.

Figure 2. Mean ratio of milk product Cd concentration to whole milk Cd concentration.

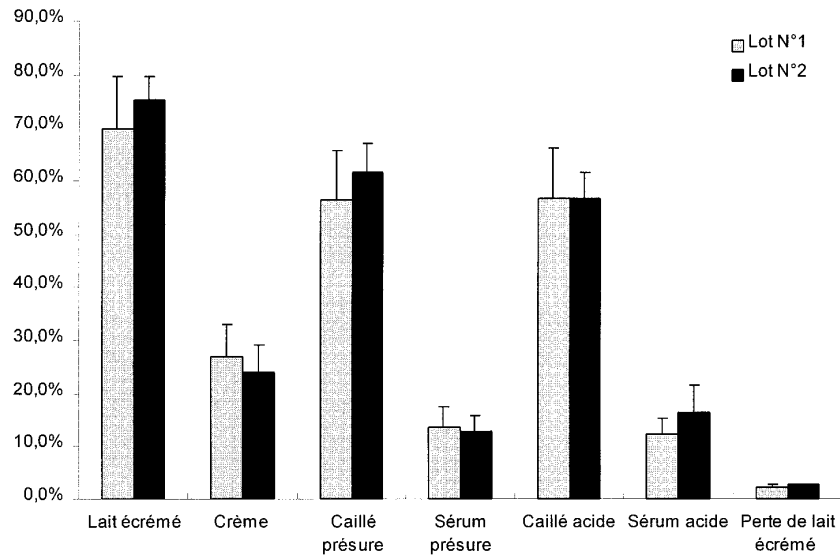


Figure 3. Pourcentage de transfert du Cd du lait entier vers les produits fabriqués.

Figure 3. Transfer of Cd from whole milk to milk products (expressed as % of Cd in whole milk).

chaque lot. Les différences entre les 2 lots ne sont pas significatives ($p > 0,05$). Après écrémage, 70 à 75 % du Cd se retrouvent en moyenne dans le lait écrémé et 24 à 27 % dans la crème. Le caillé présure contient de 56 à 62 % du Cd initial, alors que le lactosérum en contient environ 13 %. Le caillé acide en contient 57 %, alors que le lactosérum en contient de 12 à 16 %. Les écarts types de la figure 3 montrent que les fluctuations sont assez larges autour de la moyenne ; pour la crème par exemple, les valeurs extrêmes sont 20 et 38,6 % pour le lot n° 1 et 16,1 à 33 % pour le lot n° 2.

4. DISCUSSION

4.1. Variation de la composition du lait

Pour interpréter les variations de la composition du lait au cours du temps et les différences entre les 2 lots, il convient de prendre en considération les éléments suivants : le lot n° 1 correspond à des chèvres de phénotypes très différents (AE, E et EF), alors que le lot n° 2 est homogène (phénotype EF). La première étude correspond à un suivi des chèvres en milieu de lactation (du 3^e au 6^e mois), période au cours de laquelle l'évolution des constituants du lait fluctue beaucoup (courbe en cloche plus ou moins prononcée selon les phénotypes). La seconde étude correspond à un suivi des chèvres en lactation prolongée (10^e au 13^e mois de lactation), ce qui explique la plus grande richesse en matières azotées totales ($p < 0,001$) des laits du lot n° 2 comparativement aux laits du lot n° 1, et par conséquent la différence dans les masses volumiques. Le pH plus élevé des laits du lot n° 2 est probablement lié au fait que les chèvres sont maintenues en lactation prolongée (effet tampon des protéines et état sanitaire de la mamelle). La diminution de la teneur en matière grasse et en protéines des laits du lot n° 1, lors de l'administration du Cd, pourrait s'expliquer par un effet com-

biné du stade de lactation des chèvres et des variations relatives des volumes de laits entre des chèvres de phénotypes différents et non par un effet Cd. Pour le lot n° 2, la variation des taux est essentiellement imputable au maintien des chèvres en lactation prolongée. Quant à la masse volumique, dans une étude sur l'aptitude fromagère des laits de chèvre en fonction des variants génétiques de la caséine α_{S1} , Étienne a mesuré une masse volumique de 1 032 pour les laits α_{S1} -CNAA, et de 1 030 pour les laits α_{S1} -CNEE et FF [5].

4.2. Cinétique du cadmium chez la chèvre

Bien que le protocole de cette étude n'ait pas été établi pour préciser la cinétique du Cd chez la chèvre, l'examen des courbes de la figure 1 conduit aux remarques suivantes : le calcul des aires sous les courbes des cadmiémies pendant les 9 premières semaines qui suivent l'administration du Cd montre que l'aire correspondant à la dose de 4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ ($39 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{sem}^{-1}$) est 3 fois plus grande que celle correspondant à la dose de 2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$ ($14 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{sem}^{-1}$). Ceci corrobore le fait que le modèle cinétique du Cd n'est pas un modèle linéaire en raison de sa forte fixation aux globules rouges, à l'albumine et aux métallothionéines. De plus, le temps de demi-vie du Cd est assez long chez les ruminants : 100 à 150 j chez la brebis selon Houpert et al. [6]. Les cadmiémies en fin d'expérience ne sont donc pas à l'équilibre.

Les concentrations dans le lait sont légèrement inférieures aux concentrations sanguines sauf au début de l'administration de la dose de 2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$. En fin d'expérimentation pour le lot n° 2, la différence s'accroît. Chez la brebis, les concentrations dans le lait sont souvent légèrement supérieures aux concentrations sanguines [7, 14]. Le lait représente une voie d'excrétion mineure mais quotidienne pour le Cd [15]. La fraction de la dose excrétée par le

lait de chèvre est assez proche de celle excrétée par le lait de brebis : clairance moyenne d'élimination du Cd par le lait : 0,03 à 0,15 L·kg⁻¹·j⁻¹ chez la chèvre et 0,04 à 0,08 L·kg⁻¹·j⁻¹ chez la brebis [4, 6].

4.3. Transfert du cadmium du lait vers ses dérivés

Les bilans de transfert du Cd du lait vers ses dérivés, dont les moyennes sont voisines de 100 %, montrent que le protocole expérimental mis en œuvre a été bien maîtrisé.

Dans cette étude et dans les deux que nous avons réalisées précédemment chez la brebis et la vache [13, 14], les facteurs de concentration (rapport de la concentration dans le produit fabriqué/concentration dans le lait de départ) sont compris entre 2 et 3,6 pour la crème et les caillés acides (les valeurs les plus basses étant observées chez la brebis) et généralement compris entre 5 et 6 pour les caillés présure. Marletta et al. [11] trouvent 2,5 fois plus de Cd dans la crème que dans le lait entier de vache et 5,5 fois plus dans le fromage.

Lorsque l'on considère le pourcentage du Cd du lait de départ qui se retrouve dans les différents produits obtenus, on constate dans cette étude qu'en moyenne 25 % (25,3 ± 6 %) du Cd se retrouvent dans la crème et 60 % dans les caillés (59 ± 8,3 % pour les caillés présure et 56,7 ± 7,7 % pour les caillés acides), alors que 12 à 16 % se retrouvent dans le lactosérum. Les fluctuations autour de la moyenne sont relativement importantes. Bien que le facteur de concentration soit plus faible pour les caillés acides, étant donné que le poids frais obtenu est nettement plus élevé, le pourcentage de Cd qui se retrouve dans les caillés acides obtenus à partir d'une certaine quantité de lait est à peu près le même que celui qui se retrouve dans le caillé présure. Dans nos études précédentes, les pourcentages de Cd retrouvés dans les produits fabriqués avec du lait de vache étaient analogues à ceux du lait de chèvre, alors qu'avec les laits de bre-

bis on retrouvait moins de Cd dans la crème (environ 20 %) et davantage dans les caillés (environ 70 %) [13, 14], le pourcentage retrouvé dans les caillés acides étant toujours légèrement plus faible que celui retrouvé dans les caillés présure.

Des résultats très différents de ceux de cette étude ont été obtenus en ajoutant directement du Cd au lait de vache ou en administrant du Cd à des rongeurs. Mata et al. [12] et Roh et al. [20], en ajoutant du Cd sous forme d'acétate à du lait de vache à 4 °C en forte concentration (1 mg·L⁻¹ ou 2 mg·L⁻¹), ne retrouvent que 2 à 3 % du Cd dans la crème. Les caillés présures préparés par Mata et al. [12] retiennent 89,3 % du Cd ajouté, alors que les caillés acides n'en retiennent que 40,6 %. Oskarsson et al. [17] ont étudié la fixation du Cd, du plomb et du mercure radioactifs sur les différentes fractions du lait après administration par voie orale à des rats et des souris : 49 % du Cd se retrouve dans les matières grasses, 43 % dans la caséine et 2 % dans le lactosérum, alors que pour le plomb, les pourcentages respectifs sont 2, 96 et 2, pour le mercure minéral 13, 31 et 41, et pour le méthylmercure 39, 11 et 34. L'excrétion des éléments traces par le lait et leur transfert lors des transformations est un processus complexe qui dépend du pH, de la température et des constituants du lait en particulier des caséines. Dans ce domaine, les travaux sont plus avancés pour le plomb et le calcium que pour le Cd [16, 18, 22]. Chez la chèvre, les propriétés physico-chimiques du lait sont liées aux phénotypes. Les diamètres des micelles de caséine et leur degré de minéralisation calcique sont différents chez les chèvres homozygotes pour les 3 allèles principaux A, E et F [19].

4.4. Contamination du lait et des produits laitiers par le cadmium

Plusieurs publications donnent des précisions sur la contamination du lait et des produits laitiers provenant de régions où

aucune contamination particulière par le Cd n'est signalée, en France [13, 14] et à l'étranger : Argentine [21], Espagne [25], Finlande [23], Italie [11], Pays-Bas [24], Pologne [9]. Les concentrations en Cd du lait sont souvent inférieures à $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; elles dépassent rarement $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Dans la crème, les teneurs moyennes se situent entre 1 et $3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Dans les caillés et les fromages, elles sont un peu plus élevées, mais dépassent rarement $5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Dans des zones industrielles contaminées par du Cd, Kirova a observé des teneurs comprises entre $1,6$ et $12 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans du lait de brebis en Bulgarie [8] et Krelowska-Kulas $3,4$ à $8,9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans des laits de vache de la région de Cracovie en Pologne [9].

L'examen des bilans annuels de 1993 à 1996 des plans de surveillance de la contamination des produits laitiers publiés par la DGAI (Direction générale de l'alimentation du ministère de l'agriculture et de la pêche) [3] donne les informations suivantes : $5,6\%$ des fromages à base de lait de vache ont des concentrations en Cd comprises entre 10 et $50 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ et plus de 30% entre 1 et $10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Les fromages de brebis et de chèvre sont généralement plus contaminés en Cd : en 1995, 7 échantillons sur 53 ($13,2\%$) avaient des teneurs comprises entre 100 et $200 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Les beurres et les crèmes sont beaucoup moins contaminés : 97% des échantillons ont des teneurs inférieures à $2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Les contrôles du Cd dans le lait n'ont pas été poursuivis par la DGAI, car les concentrations sont le plus souvent inférieures aux limites de détection. On peut donc penser qu'à l'heure actuelle les concentrations en Cd du lait sont pratiquement toujours inférieures à $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Compte tenu des coefficients de concentration que nous avons établis, les concentrations dans la crème devraient être inférieures à $1,5$ à $2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ et celles des fromages inférieures à 3 à $5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. C'est ce que l'on constate effectivement pour les crèmes ; par contre, dans de nombreuses fabrications de

fromages, ces concentrations sont dépassées. Ceci ne peut s'expliquer que par des contaminations au cours des fabrications. Les récipients et ustensiles en matière plastique, surtout ceux qui sont colorés en jaune (pigments jaunes à base de Cd) pourraient être à l'origine de cette contamination. La vérification des différentes étapes de la fabrication des fromages nous semble être la meilleure façon de diminuer la contamination de ces produits par le Cd.

5. CONCLUSION

En France, la contamination par le Cd du lait de vache, de brebis et de chèvre est actuellement très faible. Les transferts vers la crème et les caillés se réalisent de façon très voisine avec les 3 catégories de lait. Lorsqu'un fromage a une teneur en Cd supérieure à $5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, une contamination au cours de la fabrication doit être suspectée.

REMERCIEMENTS

Nous remercions tout particulièrement J. Hervieu et ses collaborateurs du domaine INRA de Brouessy pour l'entretien des animaux et la réalisation des prélèvements, ainsi que G. Pitel et C. Bach (URLGA, INRA, Jouy-en-Josas) pour les fabrications des produits laitiers.

RÉFÉRENCES

- [1] CSHPF (Conseil supérieur d'hygiène publique de France), Plomb, cadmium et mercure dans l'alimentation : évaluation et gestion du risque, Lavoisier, Technique et documentation, Paris, France, 1996.
- [2] Decloitre F., La part des différents aliments dans l'exposition au plomb, au cadmium et au mercure en France, Cah. Nutr. Diet. 33 (1988) 167-175.
- [3] Direction générale de l'alimentation, Bilan des plans de surveillance des produits laitiers, Ministère de l'agriculture et de la pêche, 1996.
- [4] Enriquez B., Houpert P., Benm'rah N., Milhaud G., Toxicokinetics of cadmium in lactating ewes : effects of a calcium dietary supplement, J. Vet. Pharmacol. Ther. 20 : Suppl. 1 (1997) 285.

- [5] Étienne S., Influence des variants génétiques A, E et F de la caséine α_{S1} sur l'aptitude fromagère des laits de chèvres. Mise en place d'une méthodologie, Mém. DEA, Univ. Caen, 1989, 40 p.
- [6] Houpert P., Federspiel B., Milhaud G., Toxicokinetics of cadmium in lactating and non-lactating ewes after oral and intravenous administration, *Environ. Res.* 72 (1997) 140–150.
- [7] Houpert P., Mehennaoui S., Federspiel B., Kolf-Clauw M., Joseph-Enriquez B., Milhaud G., Transfer of cadmium from feed to ewe food products : variations in transfer induced by lead and zinc, *Environ. Sci.* 5 (1997) 127–138.
- [8] Kirova M., Cadmium content in milk from an industrially polluted region, *Khronit. Prom. Sofia* 42 (1993) 26–27.
- [9] Krelowska-Kulas M., Lead, cadmium, iron, copper and zinc in fresh milk from the selected areas of the Cracow region, *Nahrung* 34 (1990) 213–217.
- [10] Lauwerys R., Buchet J.P., Roels H., Brouwers J., Stanescu D., Epidemiological survey of workers exposed to cadmium. Effects on lung, kidney and several biological indices, *Arch. Environ. Health* 28 (1974) 145–148.
- [11] Marletta G.P., Favretto L.G., Preliminary investigation on the balance of lead and cadmium content in milk and its by products, *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.* 176 (1983) 32–35.
- [12] Mata L., Perez D., Puyol P., Calvo M., Distribution of added lead and cadmium in human and bovine milk, *J. Food Protect.* 58 (1995) 305–309.
- [13] Milhaud G., Vassal L., Federspiel B., Delacroix-Buchet A., Mehennaoui S., Charles E., Enriquez B., Kolf-Clauw M., Devenir du cadmium du lait de brebis dans la crème et les caillés présure ou lactique, *Lait* 78 (1998) 689–698.
- [14] Mehennaoui S., Delacroix-Buchet A., Duché A., Enriquez B., Kolf-Clauw M., Milhaud G., Comparative study of cadmium transfer in ewe and cow milks during rennet and lactic curds preparation, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 37 (1999) 389–395.
- [15] Miller W.J., Beverly Lan P., Powell G.W., Salotti G.W., Blackmon D.M., Influence of a high level of dietary cadmium on cadmium content in milk, excretion, and cow performance, *J. Dairy Sci.* 50 (1967) 1404–1408.
- [16] Neville M.C., Keller R.P., Casey C., Allen J.C., Calcium partitioning in human and bovine milk, *J. Dairy Sci.* 77 (1994) 1964–1975.
- [17] Oskarsson A., Palminger Hallen I., Sundberg J., Petersson Grawe K., Risk assessment in relation to neonatal metal exposure, *Analyst* 123 (1998) 19–23.
- [18] Palminger Hallen I., Jonsson S., Karlsson M.O., Oskarsson A., Toxicokinetics of lead in lactating and nonlactating mice, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 136 (1996) 342–347.
- [19] Remeuf F., Influence du polymorphisme génétique de la caséine α_{S1} caprine sur les caractéristiques physico-chimiques et technologiques du lait, *Lait* 73 (1993) 549–557.
- [20] Roh J.K., Bradley R.L., Richardson Jr. T., Weckel K.G., Distribution and removal of cadmium from milk, *J. Dairy Sci.* 59 (1976) 376–381.
- [21] Rubio M., Sigrist M., Encinas T., Baroni E., Coronei J., Boggio J., Beldomenico H., Cadmium and lead levels in cow's milk from a milking region in Santa Fe, Argentina, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 60 (1998) 164–167.
- [22] Simons T.J.B., Cellular interactions between lead and calcium, *Br. Med. Bull.* 42 (1986) 431–434.
- [23] Tahvonen R., Kumpulainen J., Lead and cadmium contents in milk, cheeses and eggs on the Finnish market, *Food Addit. Contam.* 12 (1995) 789–798.
- [24] Vreman K., Van Der Veen N.G., van Der Molen E.J., De Ruig W.G., Transfer of cadmium, lead, mercury and arsenic from feed into milk and various tissues of dairy cows : chemical and pathological data, *Neth. J. Agric. Sci.* 34 (1986) 129–144.
- [25] Zurera-Cosano G., Sanchez-Segarra P.J., Amaro-Lopez M.A., Moreno-Rojas R., Cadmium variations in Manchego cheese during traditional cheese-making and ripening processes, *Food Addit. Contam.* 145 (1997) 475–481.