

## Évaluation des méthodes d'appréciation des propriétés fonctionnelles des fromages d'emmental de l'Ouest de la France

Marie-Hélène FAMELART<sup>a\*</sup>, Yvon LE GRAET<sup>a</sup>, Françoise MICHEL<sup>a</sup>,  
Romain RICHOUX<sup>b</sup>, Alain RIAUBLANC<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Recherches de Technologie Laitière, INRA,  
65 rue de St-Brieuc, 35042 Rennes Cedex, France

<sup>b</sup> ITG-ITFF, BP 6224, 35062 Rennes Cedex, France

<sup>c</sup> Unité d'Études des Interactions des Molécules Alimentaires, INRA,  
rue de la Géraudière, BP 71627, 44316 Nantes Cedex 3, France

(Reçu le 24 novembre 2000 ; accepté le 19 juin 2001)

**Abstract – Evaluation of the methods of measurement for functional properties of Emmental cheeses from the west of France.** Three industrial Emmental cheeses from the west of France at the commercial stage were compared for physico-chemical properties (composition of cheese and juice, pH and buffering of cheese and juice, colour of the cheese, DSC of cheese and extracted fat), for rheological properties (extrusion, uniaxial compression, dynamic shear with temperature sweep) and functional or culinary properties (meltability, flowability, stretchability). The flow time in a glass tube of 17 g of grated cheese was measured after the tube had been placed in a water bath at 82 °C for 9.5 min. Cheeses were observed by cryo-SEM and the size of fat globules was compared. Functional properties were related, and increased as the ratio of calcium in the cheese juice increased, as dynamic moduli at 90 °C decreased, as the loss angle, maximal or measured at 90 °C, increased and as the buffer pH decreased. No relation was found with rheological characteristics at 20 or 40 °C. Cheese firmness increased as the pH and ashes increased. The cheese C was less functional and presented larger fat globules. Cheeses can be distinguished by DSC in the 15–35 °C zone of fat melting and in a 40–70 °C zone, probably resulting from different protein networks. The measure of the flow time appeared to be a simple and powerful method to differentiate the cheeses.

**functional property / Swiss cheese / Emmental / rheology / melting / stretchability**

**Résumé –** Trois fromages industriels d'emmental de l'Ouest de la France au stade de la commercialisation sont comparés en terme de propriétés physico-chimiques (composition du fromage et du jus,

---

Correspondance et tirés-à-part

Tél. : (33) 2 23 48 53 22 ; fax : (33) 2 23 48 53 50 ; e-mail : famelart@rennes.inra.fr

pH et pouvoir tampon du fromage et du jus, couleur du fromage, DSC du fromage et de la matière grasse extraite), de propriétés rhéologiques (extrusion, compression uniaxiale, cisaillement dynamique sous gradient de température) et fonctionnelles ou culinaires (étalement, écoulement, filant). Le temps d'écoulement dans un tube en verre de 17 g de fromage rapé était mesuré après que le tube ait été placé à 82 °C pendant 9,5 min. Les fromages étaient observés en cryo-MEB et la taille des globules gras était comparée. Les propriétés culinaires sont corrélées entre elles et sont améliorées lorsque la part de calcium dans le jus du fromage augmentait, lorsque les modules dynamiques diminuaient à 90 °C, lorsque l'angle de déphasage maximum ou mesuré à 90 °C augmentait, et que le pH tampon du fromage diminuait. Aucun lien n'est apparu avec les caractéristiques rhéologiques du fromage mesurées à 20 ou 40 °C. La fermeté augmentait lorsque le pH et la teneur en cendres du fromage augmentaient. Le fromage C présentait de moindres aptitudes culinaires et une taille de globules gras supérieure. Les thermogrammes permettent de distinguer les fromages dans la zone de température de fusion de la matière grasse, mais aussi dans une zone de température comprise entre 40 et 70 °C. La mesure de l'écoulement dans un tube est apparue comme une méthode simple et puissante pour discriminer ces fromages.

## **emmental / propriété fonctionnelle / rhéologie / fonte / filant**

### **1. INTRODUCTION**

En 1999, 237 000 tonnes d'emmental ont été fabriquées en France, ce qui représente 24 % de la production française de fromages affinés. Entre 1982 et 1997, la production d'emmental a progressé de 30 %. On estime que 1/5 du million de tonnes de fromages affinés produits en France sont utilisés à chaud en cuisine, et parmi ceux-ci l'emmental représente 70 %. La production d'emmental de l'Ouest de la France représente 60 % de la production française et concerne essentiellement des fromages industriels.

Les articles traitant des propriétés fonctionnelles des fromages utilisables à des fins culinaires – propriétés d'écoulement, de fonte, de filant ou de gratinant – concernent exclusivement les fromages de type mozzarella ou les fromages fondus, comme en témoignent des revues récentes [20, 30, 33].

L'objectif de ce travail était d'évaluer la pertinence des méthodes d'évaluation de la fonctionnalité en terme d'aptitude à mesurer une propriété fonctionnelle, de facilité de mise en œuvre et de précision et de les comparer entre elles. Nous avons examiné quelles étaient les caractéristiques

physico-chimiques qui présentaient de fortes corrélations avec la fonctionnalité afin de sélectionner quelques caractéristiques fondamentales pour l'étude présentée ici.

Nous avons mesuré, par un grand nombre de méthodes différentes, d'une part les propriétés fonctionnelles du fromage et d'autre part, ses caractéristiques physico-chimiques. Les observations ont concerné la composition des fromages et de leur jus obtenus par pressage, les caractéristiques rhéologiques de ces fromages à température ambiante et au cours d'une montée en température et les propriétés fonctionnelles de type culinaire, à savoir les propriétés d'écoulement et de filant du fromage à leur température de fonte. Nous avons également observé la microstructure de ces fromages, ainsi que les thermogrammes de fusion des fromages et nous les avons comparés aux thermogrammes de la matière grasse extraite. Toutes ces méthodes sont en effet peu pratiquées sur ce type de fromage.

Cette étude constitue une étape intermédiaire, préalable à une étude plus complète, destinée à comprendre l'origine de la fonctionnalité de l'emmental et comprenant un plus grand nombre d'échantillons.

## 2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

### 2.1. Les fromages

Trois fromages d'emmental A, B et C produits dans des ateliers industriels de l'Ouest de la France, au stade de la commercialisation en février – mars ont été utilisés. La longe centrale était découpée afin d'éliminer une épaisseur de 2 cm de fromage sous les croûtes supérieure et inférieure. Une épaisseur de 10 cm de talon était éliminée. La partie intermédiaire d'épaisseur 5 à 6 cm comprenant la majeure partie des ouvertures était également éliminée sur toute la longueur de la longe.

### 2.2. Composition des fromages

La teneur en matière sèche des fromages était analysée en double par séchage à l'étuve à 102–105 °C de 3 g de fromage broyé.

Les différentes formes d'azote du fromage sont obtenues par Kjeldahl à l'aide de l'appareil Tecator 1035 en utilisant le facteur de conversion de 6,38, selon la méthode de Gripon et al. [11]. Ce dosage était conduit en double sur le jus citraté du fromage (MAT), sur la fraction soluble dans le TCA 12 % du jus citraté (NPN) et sur la fraction soluble à pH 4,6 du jus citraté (NCN). Les facteurs de correction tenant compte de la différence de volume entre le précipité et le jus citraté sont respectivement de 0,97 et 0,98 pour les précipités NPN et NCN.

Les minéraux calcium et phosphore du fromage étaient dosés sur les cendres obtenues à 550 °C pendant 3,5 h et sur les jus de fromage. Les cendres étaient reprises dans 5 mL de HCl 1 mol·L<sup>-1</sup>. Cette solution était complétée à 100 mL avec de l'eau Milli-Q, puis une dilution adéquate était réalisée pour le dosage des minéraux. Les dosages étaient réalisés sur les jus de fromage et les jus ultrafiltrés à 750 g pendant 1,5 h à 20 °C

sur CF25 (Amicon, Epernon, France). Le calcium et le phosphore étaient dosés en double, respectivement par spectroscopie d'absorption atomique [7] et par une méthode colorimétrique [15].

La concentration en chlorure est mesurée à l'aide du chloruremètre Corning modèle 926 (Laboratoires Humeau, La Chapelle-sur-Erdre, France). Dix grammes de fromage étaient broyés 1 min à l'ultraturrax dans 50 mL d'eau Milli-Q. La solution était diluée au 1/4 dans l'eau Milli-Q. La concentration en chlorure du jus de fromage est obtenue après dilution du jus 60 fois dans de l'eau Milli-Q. Les mesures étaient effectuées en triple sur le chloruremètre et exprimées en NaCl.

Le fromage est broyé en fines particules et le pH est mesuré 3 fois à température ambiante à l'aide d'une électrode de pénétration Schott.

### 2.3. Préparation du jus de fromage

Le fromage (550 à 700 g) est congelé, décongelé à 4 °C pendant 24 h, puis râpé. Il est mélangé avec 2 volumes de sable de Fontainebleau, placé dans un tissu, dans le moule et pressé selon la technique décrite précédemment [41, 43]. Les fractions jus et huile sont respectivement récupérées dans les parties inférieure et supérieure du liquide s'écoulant de la presse. L'extrait sec du jus est mesuré comme pour le fromage.

### 2.4. Analyse de la couleur du fromage

Six mesures du L, a, b [21] sont réalisées sur les 2 faces du fromage à l'aide du chromamètre Minolta CR 300. L'indice de jaune est calculé selon la norme DIN 6167 avec l'illuminant D65 et le programme Chromacontrol C (Minolta, Carrières-sur-Seine, France).

## 2.5. Pouvoir tampon

Le pouvoir tampon était mesuré selon une méthode adaptée de Lucey [22]. Trois grammes de fromage râpé sont dispersés à 50 °C dans 27 g d'eau Milli-Q avec un ultraturax à 8 500 rpm pendant 3 min. Cette suspension est titrée sous agitation magnétique à pH 2 avec HCl à 0,5 mol·L<sup>-1</sup> puis à pH 11 avec NaOH 0,5 mol·L<sup>-1</sup> à un débit de 0,1 mL·min<sup>-1</sup> à l'aide du titrateur Metrohm (titroprocessor 686 et Dosimat 665, Roucaire, Vélizy-Villacoublay, France). Sur le jus, 3 g de jus sont dilués dans 27 g d'eau Milli-Q. La titration du jus de fromage se fait de la même façon que pour la suspension de fromage. Le pouvoir tampon était calculé selon [44]. Trois répétitions étaient effectuées sur le fromage et 2 sur les jus. Les pH correspondant aux pics de pouvoir tampon sont enregistrés.

## 2.6. Analyse de la matière grasse

La matière grasse était dosée par la méthode acido-butyrométrique de Gerber en double.

Trois suivis de fusion par analyse enthalpique différentielle (DSC) ont été réalisés sur chaque fromage et sur chaque matière grasse extraite des fromages à l'aide de l'appareil DSC 121 (Setaram, Caluire, France). La matière grasse était extraite selon Wolff et Castera [45]. Le fromage était stocké au moins 48 h à 4 °C puis 100 mg étaient placés dans la capsule de mesure et placé à 0 °C pendant 5 min. Une rampe de température de 0 à 100 °C à 3 °C·min<sup>-1</sup> était appliquée. Seuls les résultats au dessus de 10 °C sont à considérer, compte tenu de l'étalonnage de l'appareil.

## 2.7. Propriétés fonctionnelles

### 2.7.1. Test type Schreiber

Dans cette méthode, un échantillon de fromage est fondu et la distance d'éta-

lement du fromage et de son « huile » est mesurée. Un papier de photocopie laser avec un cercle de 6 cm de diamètre découpé en 6 quartiers est utilisé. Un moule cylindrique de 4 cm de diamètre intérieur est disposé au centre du cercle et 8 g de fromage râpé sont disposés dans ce moule et tassés à l'aide d'un cylindre un peu plus étroit. Le papier est placé horizontalement 3 min dans un four à 230 °C. Il est laissé à refroidir environ 2 min et la distance d'étalement du fromage et du gras est lue sur les 6 axes par rapport au cercle tracé. L'étalement des fromages est calculé comme le rayon du fondu divisé par le rayon initial de 2 cm en pourcents. De 3 à 5 feuilles de papier sont utilisées par fromage, avec 6 mesures par feuille (n = 18–30).

### 2.7.2. Mesure du filant

La méthode utilisée est celle de Kerjean et al. [18]. Un harpon à 6 branches est placé au fond d'un bêcher en verre de 100 mL. Il est recouvert de 17 g de fromage râpé. Un papier d'aluminium ferme le bêcher qui est placé 9,5 min dans un bain d'eau à 82 °C. Cette température a été sélectionnée car elle permet d'obtenir un fondu homogène des fils de fromage rapé. Le bêcher est placé dans un récipient contenant de l'eau à 82 °C sous la machine 4501 Instron (Instron S.A., Guyancourt, France). Le harpon est fixé à la traverse et le papier aluminium est enlevé. Le harpon est tracté vers le haut à la vitesse de 1015 mm·min<sup>-1</sup> jusqu'à la rupture des fils, repérée visuellement. Au moment de la rupture, la distance parcourue est lue sur l'afficheur de l'Instron. La valeur de la distance parcourue avant rupture caractérisait la propriété filante. Dix à treize mesures de filant étaient effectuées par fromage.

### 2.7.3. Mesure de l'écoulement

Un tube de 2 cm de diamètre intérieur et 20 cm de long est gradué tous les 2 cm dans le sens de la longueur et fermé par des bouchons en caoutchouc aux 2 extrémités. Dix-sept grammes de fromage râpé sont

préalablement placés dans le tube et tassés jusqu'à occuper un volume correspondant à une distance dans le tube de 5,5 cm de long. Ce tube est placé 9,5 min dans un bain d'eau à 82 °C. Nous avons utilisé la même température que dans la mesure du filant puisqu'elle permet d'obtenir un fondu homogène. Le bouchon supérieur est enlevé, le tube est renversé et simultanément le bouchon se retrouvant dans la partie supérieure est enlevé. Le temps mis par le fromage pour atteindre les graduations successives est noté. La matière grasse s'écoulait rapidement du tube. Six à 12 mesures étaient effectuées par fromage. Cette méthode se rapproche d'une méthode ancienne proposée par Olson et Price [29].

## 2.8. Rhéologie du fromage

### 2.8.1. Compression uniaxiale

Le fromage est coupé en rondelles de 2 cm de diamètre et 2 cm d'épaisseur à 4 °C dans le sens horizontal de la meule. Les rondelles emballées dans une feuille d'aluminium sont thermostatées à 20 °C pendant 2 h. Les échantillons sont graissés avec une huile minérale en bombe (Holts Lloyds S.A., Breuil-le-Sec, France) sur toute leur surface, ainsi que le plateau de mesure de diamètre 6 cm relié par un capteur de 1 kN à la machine de traction compression (machine 4501 Instron). Les échantillons sont comprimés à 75 % à 30 mm·min<sup>-1</sup> à 20 °C. Les valeurs de force sont transformées en contraintes en recalculant la surface du fromage en supposant le volume de l'échantillon constant au cours de la compression. Le déplacement est transformé en déformation selon Hencky. Huit compressions étaient réalisées par fromage.

### 2.8.2. Cisaillement harmonique avec fonte

Cette méthode est inspirée de celle publiée par Horne et al. [13]. Une tranche de fromage de 4 cm de diamètre et 5 mm

d'épaisseur est découpée dans le fromage à 4 °C et placée dans l'entrefer de 4700 µm de la géométrie plan-plan du rhéomètre (CSL50). Le plan est à une température de 40 °C. Les dimensions, proches de celles utilisées par Horne et al., étaient préalablement testées pour obtenir une découpe facile à réaliser avec le dispositif de découpage. Un couvercle est mis en place afin de réduire l'évaporation de l'eau de l'échantillon au cours de la mesure. Après un temps d'attente de 10 min à 40 °C, une montée de température de 40 à 90 °C à 1 °C·min<sup>-1</sup> est appliquée en maintenant une déformation sinusoidale d'amplitude 0,02 à une fréquence de 0,6 Hz. Les modules et angles de déphasage ( $\delta$ ) à 40 et 90 °C sont obtenus. Les courbes de l'évolution des modules présentent un épaulement aux environs de 50–60 °C. Les températures à  $\delta = 45^\circ$  et à  $\delta$  maximum, ainsi que la valeur de  $\delta$  maximum sont mesurées. Les températures indiquées sont celles mesurées sur le plan. Or, il existe un décalage d'environ 12 % entre la température du plan et celle du fromage, ce qui donne une température réelle de 80 °C pour une consigne de 90 °C. Les valeurs de température sont donc surévaluées, mais les évolutions des caractéristiques viscoélastiques avec la température sont comparables. Ces sont les mesures à 80 °C qui pourront être comparées aux mesures de filant et d'écoulement qui sont réalisées à 82 °C. Quatre mesures étaient réalisées par fromage.

### 2.8.3. Extrusion

La méthode de mesure de la force d'extrusion de l'ITG a été réalisée en double au laboratoire d'analyses alimentaires et de Recherche fromagère (ITG-ENIL, Mamirolle, 25620 France) selon le protocole décrit par Riberolles [32]. L'écart entre les 2 mesures sur un fromage était de 0,1 à 0,2 kg.

Cette méthode a été appliquée car elle est facile à mettre en œuvre et largement répandue chez les affineurs de fromages à pâte pressée cuite, puisqu'elle utilise un

appareil de terrain de faible coût. Par ailleurs, les mesures d'extrusion ont été corrélées à la force à la fracture [14]. Elle permet donc de replacer les 3 emmentals de l'étude dans la diversité des fromages de type emmental.

### 2.9. Microscopie électronique à balayage des échantillons

Des bâtonnets de  $1 \times 1 \times 4$  mm sont collés avec une pâte au carbone dans un orifice du porte échantillon et rapidement congelés dans l'azote liquide. Ils sont introduits dans la chambre équipée de la platine cryo (cryotrans CT 1500, Oxford Instruments limited, Eynsham, Royaume Uni), fracturés et transférés dans le microscope Philips. La sublimation a lieu par augmentation de la température à  $-85$  °C, sous vide, en même temps que l'observation a lieu. La sublimation complète a été obtenue après augmentation de la température à  $-85$  °C et maintien à  $-85$  °C pendant 15 min. Les échantillons sont alors refroidis à  $-130$  °C et sont métallisés à l'or à raison de 2 fois 1 min sous un courant de 1 mA. Les observations sont conduites à  $-130$  °C, à 8 kV et à un grossissement  $\times 1000$ . Au moins dix photographies par fromage étaient réalisées et les diamètres d'environ 100 globules gras par photographie étaient mesurés à l'aide de Paint shop et du curseur indexé en pixels. Des histogrammes en fréquence cumulée étaient obtenus sous Excel à partir d'environ 1000 globules mesurés.

### 3. ANALYSES STATISTIQUES

Les mesures sur les fromages A, B et C étaient comparées par analyse de variance à un facteur. Lorsque le facteur apparaissait significatif, un test d'égalité des espérances était appliqué pour comparer les mesures 2 par 2.

Les relations entre mesures ont été montrées à l'aide des matrices de corrélations

lorsque le coefficient de corrélation est supérieur à 0,98.

## 4. RÉSULTATS

### 4.1. Obtention du jus de fromage

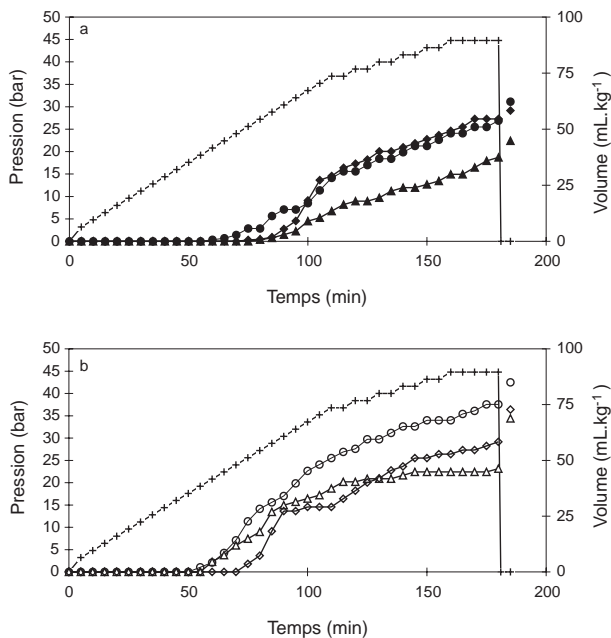
Les cinétiques d'obtention des phases aqueuses et lipidiques par pressage pour les 3 fromages (Fig. 1) étaient comparables aux résultats déjà obtenus [41, 43]. Les rendements (masse de jus/poids de fromage mis en œuvre) étaient de 6,7, 4,8 et 6,3 % pour la phase aqueuse et de 7,6, 6,4 et 6,1 % pour la phase lipidique, respectivement pour les fromages A, B et C. Les extraits secs de la fraction aqueuse du jus filtré étaient de 142,24, 172,78 et 124,89 g·kg<sup>-1</sup>, respectivement pour les fromages A, B et C. Les valeurs de rendements étaient plus faibles que dans les études précédentes pour la fraction aqueuse (8,8 % en moyenne) et semblables aux valeurs des études précédentes pour la fraction lipidique. Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que dans la présente étude, la quantité de fromage est plus faible (de 0,6–0,7 kg contre 1,8 kg dans les études précédentes). Il faut noter également que la quantité de jus est très variable pour différents échantillons d'un même type de fromage [12]. Selon des études récentes, la quantité de jus serait le reflet des propriétés du fromage, comme les propriétés fonctionnelles [12] ou son degré d'affinage [31]. Les extraits secs sont comparables aux études précédentes (entre 125 et 173 g·kg<sup>-1</sup>).

### 4.2. Composition des fromages (Tab. I)

Les valeurs d'extrait sec sont en accord avec la littérature pour de l'Emmental français [3]. Elles sont plus faibles que pour de l'emmental suisse (638–649 g·kg<sup>-1</sup>) [1, 4, 22, 36, 42] mais ces différences sont en partie dues à des durées d'affinage plus

**Figure 1.** Volumes de fractions (a) aqueuse et (b) lipidique de jus rapportés à 1 kg de fromage au cours du pressage des fromages A (●, ○), B (▲, △) et C (◆, ◇) et évolution de la pression (++++).

**Figure 1.** Lipidic and aqueous fractions of cheese juice expressed for 1 kg of cheese A (●, ○), B (▲, △), C (◆, ◇) and pressure changes during cheese pressing (++++).



grandes pour ces derniers fromages (de 16 à 24 semaines, selon les auteurs). Tandis que les teneurs en NT étaient proches de celles publiées [3, 4, 36], les emmentals de l'étude étaient plus faibles en NPN (25–30 g.kg<sup>-1</sup> contre 36–38 g.kg<sup>-1</sup>) [1, 4] et en protéines (253–262 g.kg<sup>-1</sup> contre 270–291 g.kg<sup>-1</sup> [1, 4, 22, 36, 42]).

Les teneurs en phosphore du fromage étaient un peu plus faibles que les valeurs précédemment observées (9,5 g.kg<sup>-1</sup> [22]) et un peu plus fortes pour le calcium (5,7–10,2 g.kg<sup>-1</sup> [3, 4, 22, 27, 36, 42]). Les teneurs dans les jus étaient conformes aux résultats de la littérature pour le calcium et le phosphore [22, 41, 43].

Les teneurs en NaCl du fromage étaient en accord avec la littérature. Comme précédemment rapporté, les écart types étaient élevés (écart types précédemment observés 0,71 g.kg<sup>-1</sup> à 1,5 g.kg<sup>-1</sup>) [1, 3, 4, 22, 27, 36, 42, 43].

Les valeurs de NaCl du jus des fromages A, B et C étaient un peu plus faibles que les

valeurs habituellement rencontrées au stade du découpage, c'est-à-dire 5,2–5,3 contre 5,6–5,7 [1, 3, 22, 36, 38].

Les extraits secs des fromages sont significativement différents les uns des autres, le fromage C étant plus sec mais moins riche en azote total. Le fromage A est plus riche en NPN que les 2 autres fromages et semblerait donc plus protéolysé.

Le fromage B est moins riche en cendres, c'est aussi celui qui a la teneur la plus faible en NaCl.

Ces fromages étaient moins riches en NPN et en NCN que les valeurs de la littérature pour les fromages d'emmental avec ou sans traitement thermique du lait [3].

Les teneurs en phosphore et en calcium totaux étaient identiques entre les fromages et cette dernière était un peu plus élevée que dans Berdagué et al. [3]. Par contre, les teneurs de ces minéraux dans les jus étaient différentes. Le fromage C avait des teneurs en minéraux dans les jus significativement plus faibles que les autres fromages et le pH

**Tableau I.** Valeurs moyennes de la composition des fromages, des pH et valeurs des pH des zones tampon en acidifiant ou en alcalinisant, ainsi que les valeurs de L, a, b. Pour les jus de fromage obtenus par presse, les moyennes de pH tampon dans les sens acide et alcalin sont calculées. Des différences significatives ( $P < 0,05$ ) existent entre les valeurs suivies de lettres différentes.

**Table I.** Mean values for the composition of cheeses, pH and buffering pH values for either acidification or alcalinisation way of cheese titration, and L, a, b values. For cheese juice extracted by pressing, the mean pH values for increasing and decreasing way were given. Significant differences ( $P < 0.05$ ) exist between values followed by different superscripts.

	A		B		C	
	moy	CV %	moy	CV %	moy	CV %
Extrait sec (g.kg <sup>-1</sup> )	627,12 <sup>a</sup>	0,08	630,65 <sup>b</sup>	0,08	634,56 <sup>c</sup>	0,05
Matière grasse (g.kg <sup>-1</sup> )	316,50 <sup>a</sup>	7,55	294,46 <sup>a</sup>	3,04	309,85 <sup>b</sup>	3,13
MAT (g.kg <sup>-1</sup> )	287,97 <sup>a</sup>	0,60	287,39 <sup>a</sup>	0,00	281,49 <sup>b</sup>	0,63
NPN (g.kg <sup>-1</sup> )	29,98 <sup>a</sup>	0,00	25,43 <sup>b</sup>	3,81	27,79 <sup>b</sup>	0,00
NCN (g.kg <sup>-1</sup> )	38,42 <sup>a</sup>	1,14	41,63 <sup>b</sup>	0,92	41,71 <sup>b</sup>	1,85
Caséines/MAT (%)	86,66	-	85,51	-	85,18	-
N prot. non cas/MAT (%)	2,931	-	5,635	-	4,943	-
NPN/MAT (%)	10,41	-	8,85	-	9,87	-
Cendres (g.kg <sup>-1</sup> )	36,05 <sup>a</sup>	0,20	32,50 <sup>b</sup>	0,00	36,25 <sup>a</sup>	0,58
Calcium fromage (g.kg <sup>-1</sup> )	10,41 <sup>a</sup>	0,07	10,49 <sup>a</sup>	0,41	10,53 <sup>a</sup>	0,48
Calcium du jus (g.kg <sup>-1</sup> )	6,79 <sup>a</sup>	0,54	7,29 <sup>b</sup>	0,07	6,13 <sup>c</sup>	0,38
Calcium jus ultrafiltré (g.kg <sup>-1</sup> )	6,42 <sup>a</sup>	0,11	6,80 <sup>b</sup>	0,64	5,70 <sup>c</sup>	0,21
Phosphore fromage (g.kg <sup>-1</sup> )	6,52 <sup>a</sup>	0,15	6,44 <sup>a</sup>	3,17	6,42 <sup>a</sup>	1,46
Phosphore du jus (g.kg <sup>-1</sup> )	1,34 <sup>a</sup>	0,53	1,262 <sup>b</sup>	1,12	1,06 <sup>c</sup>	0,13
Phosphore jus ultrafiltré (g.kg <sup>-1</sup> )	0,71 <sup>a</sup>	0,20	0,61 <sup>b</sup>	1,05	0,60 <sup>ab</sup>	5,73
NaCl du fromage (g.kg <sup>-1</sup> )	5,54 <sup>a</sup>	1,72	3,66 <sup>b</sup>	1,04	6,83 <sup>c</sup>	2,42
NaCl du jus (g.kg <sup>-1</sup> )	10,63 <sup>a</sup>	0,73	11,80 <sup>b</sup>	0,70	11,30 <sup>c</sup>	2,63
pH	5,47 <sup>a</sup>	0,15	5,45 <sup>b</sup>	0,18	5,57 <sup>c</sup>	0,16
pH tampon fromage (acidif)	4,39 <sup>a</sup>	1,93	4,35 <sup>a</sup>	9,90	4,63 <sup>a</sup>	1,83
pH tampon fromage (alcalin)	6,26 <sup>a</sup>	2,71	5,87 <sup>a</sup>	7,37	5,32 <sup>a</sup>	11,16
pH tampon jus	4,09 <sup>a</sup>	1,43	3,92 <sup>a</sup>	8,38	3,91 <sup>a</sup>	4,91
L	76,97 <sup>a</sup>	0,78	74,65 <sup>b</sup>	0,63	74,83 <sup>b</sup>	0,86
-a	2,83 <sup>b</sup>	6,71	3,12 <sup>a</sup>	7,12	2,87 <sup>b</sup>	3,65
b	19,75 <sup>a</sup>	1,06	20,70 <sup>b</sup>	2,06	21,13 <sup>b</sup>	0,91
Indice de jaune	37,63 <sup>a</sup>	1,12	39,89 <sup>b</sup>	1,64	40,82 <sup>c</sup>	1,45

MAT : matières azotées totales ; NPN : azote non protéique ; NCN : azote non caséinique ; N prot. non cas/MAT : azote protéique non caséinique en % de la MAT ; moy. : moyenne ; CV % : coefficient de variation en %.

MAT: Total nitrogen matter; NPN: Non protein matter; NCN: non casein matter; N prot. non cas/MAT: protein except casein in % of MAT; moy: mean; CV %: coefficient of variation in %.



le plus élevé. La teneur en phosphore dans les jus ultrafiltrés permet de déterminer la fraction des minéraux du jus non ultrafiltrable, par exemple sous forme de phosphopeptides. C'est encore le fromage C qui avait la proportion de phosphore non ultrafiltrable du jus la plus faible.

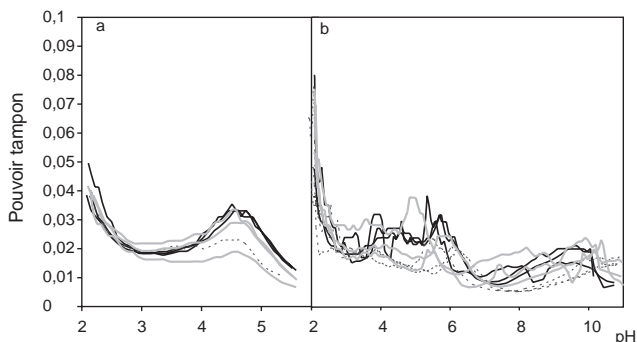
#### 4.3. pH et pouvoir tampon des fromages

Les valeurs de pH des fromages sont comprises entre 5,4 et 5,6 (Tab. I) et sont significativement différentes, le moins acide étant C, puis A puis B. Ces valeurs étaient plus faibles que les valeurs habituellement rencontrées au stade de la découpe en plaquettes (5,6–5,7) [1, 3, 22, 36, 38]. Le pH du fromage évolue au cours de la maturation [1, 38] de 5,4 à J0 jusqu'à 5,7 à 1 an, mais les fromages de l'étude sont assez jeunes. En effet, la durée légale d'affinage est de 6 semaines pour de l'emmental français contre 16 à 24 semaines d'affinage pour l'emmental suisse.

Les courbes de titration des 3 fromages (Fig. 2) étaient semblables à celles obtenues par Lucey et al. [22] sur de l'emmental. Les courbes de titration sur les fromages dans les 2 sens de titration montraient une boucle d'hystérésis, avec un pH du maximum de pouvoir tampon aux environs de 4,3–4,6 dans le sens de l'acidification et de 5,3–6,3 pour l'alcalinisation.

Aucune différence de valeur de pH du maximum de pouvoir tampon n'était significative entre les 3 fromages. Les valeurs obtenues sur un fromage d'emmental affiné sont respectivement de 4,7 et 6,1 [22]. La valeur de pH tampon dans le sens de l'acidification s'explique par la solubilisation du phosphate de calcium colloïdal (CCP) et par la présence d'acide lactique (pK 3,8). Cette valeur augmente au cours de l'affinage, du fait de la production des acides acétique et propionique (pK 4,8) [22]. La valeur de pH tampon dans le sens de l'alcalinisation augmente également au cours de l'affinage [22]. Les fromages de cette étude avaient des valeurs de pH tampon dans le sens de l'alcalinisation plus basses que les valeurs de Lucey et al. [22], surtout pour le fromage C qui semblait donc un peu moins affiné.

Les courbes de titration dans les 2 sens se superposaient pour les jus avec des valeurs de pH tampon à 3,8–4,2 (résultats non montrés). Ces valeurs étaient un peu plus faibles que la valeur publiée de 5,0 [22]. Du fait de l'absence de CCP dans les jus, les courbes de titration dans les 2 sens se superposent et le pH tampon du jus est dû à la seule présence des acides. Les valeurs de pH tampon du jus plus faibles de cette étude laissent penser que les emmentals A, B et C sont moins riches en acides propionique et acétique que dans l'étude précédemment publiée [22].



**Figure 2.** Courbes de titration des 3 fromages A (—), B (---) et C (—) par HCl 0,5 mol·L<sup>-1</sup> (a) suivie de la titration par NaOH 0,5 mol·L<sup>-1</sup> (b).

**Figure 2.** Titration of cheese A (—), B (---) and C (—) by 0.5 mol·L<sup>-1</sup> HCl (a) followed by titration by NaOH 0.5 mol·L<sup>-1</sup> (b).

**4.4. Couleur des fromages**

Les valeurs de L, a, b étaient proches des valeurs publiées pour l’emmental ou le Comté [4, 28, 34]. Les fromages avaient un indice de jaune différent rangé dans l’ordre croissant A < B < C. Il est à noter que l’indice de jaune augmente au cours de l’affinage [34], mais varie avec la nature de la matière grasse selon la saison et l’alimentation des vaches [28]. Comme les 3 fromages ont été produits à la même époque avec des laits de même origine géographique, le fromage C présente la couleur d’un fromage plus affiné que les 2 autres fromages.

**4.5. Propriétés fonctionnelles**

(Tab. II)

Les résultats ont montré que l’effet fromage sur l’ensemble des mesures était fortement significatif ( $P << 0,01$ ), malgré des coefficients de variation assez élevés. Pour la plupart de ces mesures, le fromage C était significativement différent des fromages

A et B, qui ne se distinguaient pas. Le fromage C s’étalait moins, il filait moins et s’écoulait moins. Les 3 fromages sont apparus significativement différents grâce au test de l’écoulement dans le tube de verre au 2<sup>e</sup> trait, avec par ordre d’écoulement décroissant B > A > C.

**4.6. Propriétés rhéologiques**

**4.6.1. Compression uniaxiale**

Les courbes de l’augmentation de la contrainte au cours de la déformation croissante de l’échantillon sont semblables à celles observées pour le Gouda [24], pour le Comté [6], pour le Parmigiano Reggiano [26] ou pour l’emmental [2, 27, 35, 42] (Fig. 3) : une phase linéaire pour des déformations inférieures à 0,1, suivie d’une phase d’écoulement puis d’une phase de rupture. Des valeurs du module de Young allant de 300 à 700 kPa ont été obtenues pour les emmentals de l’étude contre en moyenne, 182 kPa [27, 36] et 163 kPa pour

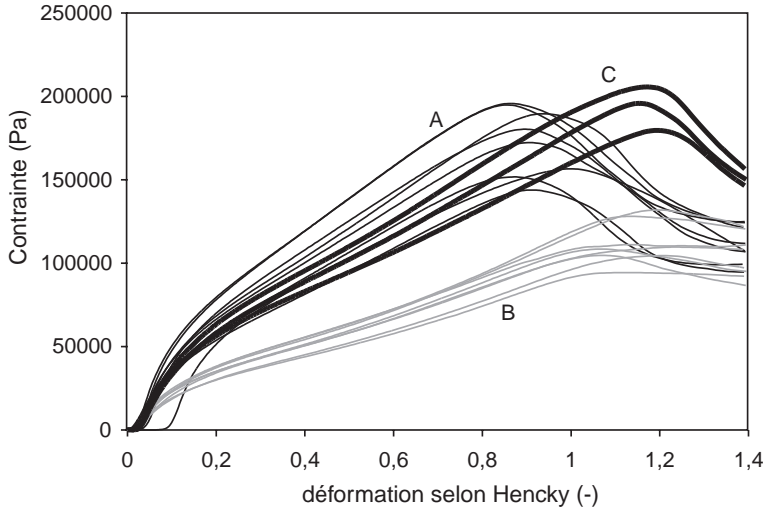
**Tableau II.** Résultats des propriétés de fonte des fromages. Des différences significatives ( $P < 0,05$ ) existent entre les valeurs suivies de lettres différentes. n : nombre de répétitions.

**Table II.** Melting properties of cheeses. Significant differences ( $P < 0.05$ ) exist between values followed by different superscripts. n: number of repetitions.

Type de mesure	n	A		B		C			
		moy	CV(%)	n	moy	CV(%)	n	moy	CV(%)
F Schreiber (mm) (1)	18	2,94 <sup>a</sup>	6	30	2,98 <sup>a</sup>	8	24	2,72 <sup>b</sup>	10
G Schreiber (mm) (2)	18	3,68 <sup>ab</sup>	7	30	3,86 <sup>a</sup>	9	24	3,50 <sup>b</sup>	7
Filant (mm) (3)	12	183,92 <sup>a</sup>	17	13	193,77 <sup>a</sup>	18	10	117,33 <sup>b</sup>	6
E 1 <sup>er</sup> trait tube (sec) (4)	12	12,75 <sup>a</sup>	30	9	8,78 <sup>a</sup>	27	6	21,00 <sup>b</sup>	29
E 2 <sup>e</sup> trait tube (sec) (5)	12	23,83 <sup>a</sup>	24	9	15,77 <sup>b</sup>	27	6	65,20 <sup>c</sup>	19

(1) F Schreiber : étalement du fromage mesuré par une méthode de type Schreiber ; (2) G Schreiber : étalement du gras par la même méthode ; (3) filant mesuré par un test de traction sur une machine Instron ; (4) E 1<sup>er</sup> trait tube : temps en sec pour un écoulement au 1<sup>er</sup> trait dans un tube de verre ; (5) E 2<sup>e</sup> trait tube : temps en sec pour un écoulement au 2<sup>e</sup> trait dans un tube de verre.

(1) F Schreiber: melting properties of cheese with a Schreiber test; (2) G Schreiber: melting properties cheese fat with a Schreiber test; (3) cheese stretchability by a traction test on the Instron machine; (4) E 1st trait tube: time in sec for flow at the first mark in a glass tube; (5) E 2d trait tube: time in sec for flow at the second mark in a glass tube.



**Figure 3.** Courbes de compression uniaxiale pour les 3 fromages A (—), B (---) et C (· · ·). Des carottes de 2 cm de diamètre et 2 cm de hauteur étaient découpées dans le sens horizontal de la meule dans le fromage à 4 °C. Ces carottes sont emballées dans une feuille aluminium et thermostatées à 20 °C, puis compressées de 15 mm à 30 mm·min<sup>-1</sup> à l'aide de l'Instron équipé d'un capteur de 1 kN.

**Figure 3.** Uniaxial compression curves of cheeses A (—), B (---) and C (· · ·). Cylindrical test pieces of 2 cm diameter and 2 cm height were cut from cheese at 4 °C in the horizontal direction. These samples were wrapped in an aluminium foil and allowed to stay at 20 °C and were compressed to 15 mm at 30 mm·min<sup>-1</sup> with the use of Instron and a 1 kN sensor.

du Comté [6]. La déformation à la rupture était comprise entre 0,8 et 1,2, ce qui correspond à des taux de compression de 77 à 85 %. La contrainte à la rupture était comprise entre 120 et 200 kPa. Ces résultats sont en accord avec les valeurs publiées à des vitesses de compression proches [1, 2, 4, 6, 25, 27, 36, 38, 42].

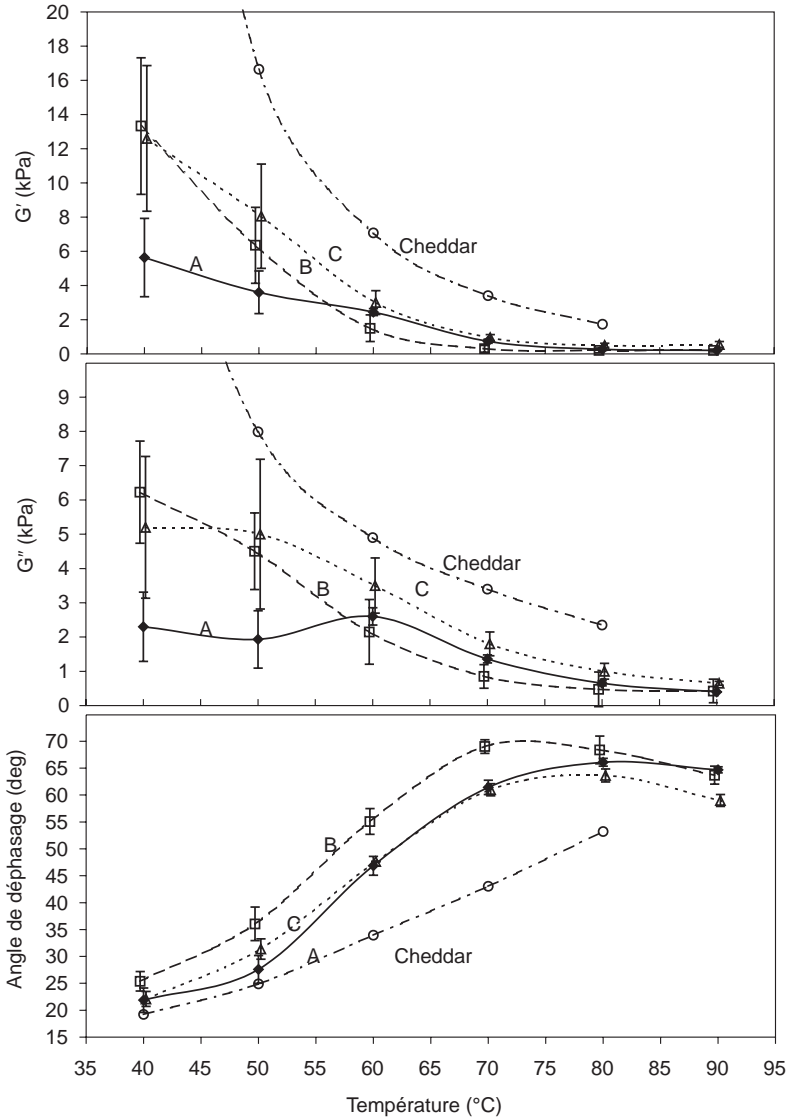
Le fromage A est significativement plus rigide que les 2 autres et le fromage B est significativement moins ferme que les 2 autres. Les fromages se distinguent significativement les uns des autres par leur déformation à la rupture. Ils se rangent par ordre de souplesse décroissante en C > B > A.

#### 4.6.2. Cisaillement harmonique avec fonte

L'augmentation de la température entraînait une importante diminution des modules G' et G'' de l'emmental ainsi qu'une

augmentation de l'angle de déphasage d'environ 25° à 70° d'angle (Fig. 4). Trois phases de l'évolution des caractéristiques rhéologiques peuvent être observées :

- De 40 à 50–60 °C, une diminution peu prononcée des modules apparaissait. Le fromage commençait à perdre sa structure.
- De 50–60 °C à 85 °C, la réduction des modules était plus prononcée et  $\delta$  atteignait les valeurs de 70° d'angle. La perte de structure était très nette et le fromage fondu à 85 °C avait un caractère nettement visqueux.
- De 85 à 90 °C, on assistait à une diminution de  $\delta$ . Une structure de type réseau semblait se maintenir malgré l'augmentation de la température. Cette dernière phase n'était pas mesurée par Horne et al. [13]. Par contre dans Horne et al. [13], les fromages de Cheddar enrichis en protéines sériques dénaturées



**Figure 4.** Évolution des modules élastiques  $G'$  et visqueux  $G''$  et de l'angle de déphasage au cours du balayage de température de 40 à 90 °C à 1 °C·min<sup>-1</sup> lors d'un essai dynamique à 0,6 Hz avec une déformation de 2 %. Une tranche d'emmental de 5 mm d'épaisseur et 4 cm de diamètre était déposée sur le plan revêtu de sable du CSL 50. La courbe du fromage de Cheddar (---) provient de Horne et al. [13]. Fromage A (—), B (---) et C (.....).

**Figure 4.** Kinetics of elastic modulus  $G'$  and loss modulus  $G''$  and loss angle during a temperature sweep from 40 to 90 °C at 1 °C·min<sup>-1</sup> at 0.6 Hz and 2% strain. A slice of Emmental cheese of 5 mm thickness and 4 cm diameter was placed on the plate of CSL50 covered with sand. Curve of Cheddar cheese (---) is from Horne et al. [13]. Cheese A (—), B (---) and C (.....).

présentent un maximum de  $\delta$  vers 60 °C. La diminution de  $\delta$  au delà de 85 °C s'expliquerait par une diminution du  $G''$  non accompagnée d'une diminution de  $G'$ , comme si une structure de type réseau subsistait qui ne serait pas détruite par l'augmentation de température.

Parfois un épaulement est visible entre les 2 premières phases, surtout pour l'évolution du  $G''$  dans les fromages A et C. Dans les mesures de Horne et al. [13], les modules  $G'$  et  $G''$  diminuaient continuellement avec l'augmentation de la température. Dans le cas de l'emmental, la diminution des modules n'est pas aussi continue et l'épaulement observé laisse penser que les fromages A et C gardent leur structure initiale à plus haute température que le fromage B, ou que le fromage Cheddar [13], par exemple.

La répétabilité des mesures de module est bien meilleure à 90 °C qu'à 40 °C. Même si un fromage présente des caractéristiques rhéologiques hétérogènes à 40 °C, il forme un fondu assez homogène. L'hétérogénéité à 40 °C peut aussi provenir de la découpe des échantillons et de leur mise en place. Une faible variation de hauteur de l'échantillon peut en effet entraîner une importante variation des modules. C'est plus l'allure des courbes et les caractéristiques après la fonte qui peuvent être analysées.

Il est apparu (Tab. III) que le fromage C à 90 °C est significativement différent. Ses valeurs de module sont supérieures aux modules des autres fromages et ses valeurs de  $\delta$  et de  $\delta_{\max}$  sont inférieures aux valeurs des autres fromages, tandis que les températures de fonte ne sont pas significativement différentes.

**Tableau III.** Propriétés rhéologiques des fromages en compression uniaxiale et en cisaillement dynamique sous gradient de température.

**Table III.** Rheological properties of cheeses by uniaxial compression and dynamic shear during a temperature sweep.

	A		B		C	
	moy	CV %	moy	CV %	moy	CV %
Module d'Young (kPa)	674,8 <sup>a</sup>	17,2	348,1 <sup>b</sup>	11,2	306,5 <sup>b</sup>	7,6
Déformation à la rupture	0,870 <sup>a</sup>	3,9	1,134 <sup>b</sup>	5,8	1,565 <sup>c</sup>	3,2
Contrainte à la rupture (kPa)	171,8 <sup>a</sup>	11,1	111,5 <sup>b</sup>	11,3	185,0 <sup>a</sup>	5,3
$G'$ à 40 °C (kPa)	5,7 <sup>a</sup>	39,5	13,3 <sup>b</sup>	29,9	12,6 <sup>b</sup>	41,5
$G'$ à 90 °C (kPa)	0,2 <sup>a</sup>	6,9	0,2 <sup>ab</sup>	43,5	0,4 <sup>b</sup>	5,6
$G''$ à 40 °C (kPa)	2,3 <sup>a</sup>	42,5	6,2 <sup>b</sup>	23,8	5,2 <sup>ab</sup>	49,2
$G''$ à 90 °C (kPa)	0,4 <sup>a</sup>	6,6	0,4 <sup>a</sup>	41,8	0,66 <sup>a</sup>	1,1
$\delta^*$ à 40 °C (° d'angle)	21,9 <sup>a</sup>	10,1	25,4 <sup>a</sup>	7,1	22,1 <sup>a</sup>	7,7
$\delta$ à 90 °C (° d'angle)	64,7 <sup>a</sup>	0,9	63,7 <sup>ab</sup>	2,6	59,0 <sup>b</sup>	2,3
$\delta_{\max}$ (° d'angle)	66,4 <sup>a</sup>	0,7	70,4 <sup>b</sup>	1,5	63,9 <sup>c</sup>	1,8
Température du $\delta_{\max}$ (°C)	81,9 <sup>a</sup>	3,0	74,1 <sup>b</sup>	3,0	77,0 <sup>ab</sup>	0,0
Température $\delta = 45^\circ$ d'angle (°C)	59,5 <sup>a</sup>	1,1	55,1 <sup>b</sup>	3,1	58,1 <sup>ab</sup>	1,2
Force d'extrusion (kg)	4,7	-	3,9	-	4,4	-

\*  $\delta$  : angle de déphasage entre déformation et contrainte.

\*  $\delta$  : loss angle between stress and strain.

### 4.6.3. Force d'extrusion

Les mesures de force d'extrusion permettent de classer les fromages par ordre décroissant en  $A > C > B$ , donc dans le même ordre que le  $G'$  mesuré par cisaillement harmonique à 40 °C.

### 4.7. Fonte suivie par analyse enthalpique différentielle

Les résultats sont apparus répétables pour les 3 répétitions pratiquées. La fonte des fromages suivie par analyse enthalpique différentielle (DSC) montrait 2 pics endothermiques majeurs provenant de la fusion de la matière grasse, l'un entre 15 et 30 °C et l'autre entre 30 et 40 °C et un massif endothermique faible mais non nul au-delà de 40 °C (Fig. 5). Ce dernier signal était visible sur les fromages mais pas sur les matières grasses extraites (Fig. 5 b). Le suivi de la fonte des matières grasses extraites des fromages a montré qu'au-delà de 40 °C, celles-ci étaient entièrement fondues. Ce signal non nul au-delà de 40 °C proviendrait donc de la fonte du réseau fromager. Il est à noter que le signal DSC de la matière grasse extraite n'est pas superposé à celui du fromage. Un décalage était noté entre 20 et 40 °C, la matière grasse extraite ayant tendance à fondre à température plus basse que le fromage. De plus, les proportions des deux pics sont différentes dans les matières grasses extraites et dans les fromages. Le second pic est beaucoup plus faible dans la matière grasse, ce qui laisse penser qu'une partie de l'énergie de ce second pic correspond en fait à la fonte du réseau caséique.

Le fromage C a montré une fusion du fromage un peu différente des autres fromages de 20 à 35 °C, avec 2 pics à 23,1 et 27,8 °C, tandis que les 2 autres fromages présentent un seul pic, beaucoup plus grand à 23,1 °C. Pourtant, l'allure de la courbe de fusion de la matière grasse extraite de ce fromage ne le distingue pas des autres. Sur la courbe du signal (fromage - matière grasse), le fromage C présente un massif

endothermique entre 25 et 40 °C beaucoup plus important que les 2 autres fromages.

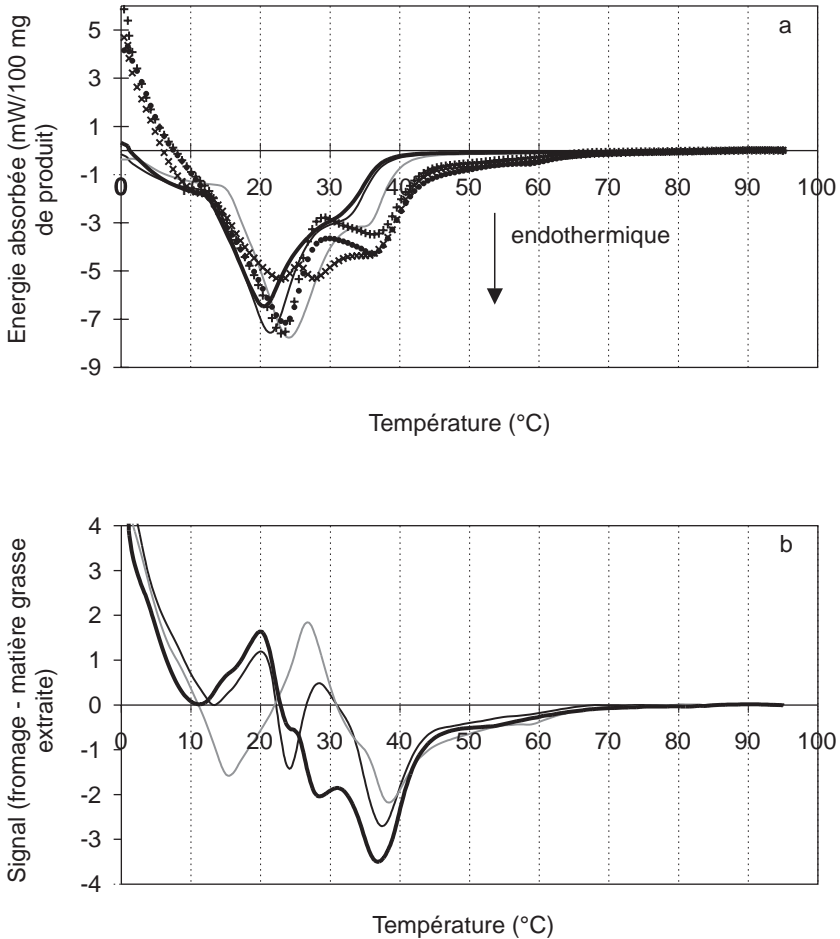
### 4.8. Microscopie électronique à balayage

Les fromages apparaissaient sous forme d'une matrice protéique continue au sein de laquelle on retrouve des globules gras intacts après la préparation, sphériques et bien isolés (Fig. 6, flèches fines) ou des empreintes de globules gras arrachés lors de la fracture du fromage congelé qui témoignent de la présence de globules (Fig. 6, flèches épaisses). La structure du réseau protéique et la répartition des globules gras apparaissaient semblables aux observations conduites sur du Beaufort par une technique de séchage conventionnel [25]. Les globules apparaissaient décollés de la matrice protéique, comme dans le cas du Saint-Paulin [39] ou de l'emmental [40], comme si l'un ou l'autre des composants s'étaient contractés séparément. Sur certaines photos (Fig. 6, droite), la matrice protéique présentait des zones linéaires d'environ 10 µm de large lisses et dépourvues de globules gras. Il doit s'agir de zones de joints entre les grains de caillé. De telles zones de 4 µm de large, dépourvues de globules gras, ont été mises en évidence dans du fromage Brick [17] et dans la Mozzarella [16]. Au moment de la cuisson, l'agitation en cuve doit laver les globules gras en surface des grains et la fusion des grains par des zones plus riches en protéines donne cet aspect au fromage [10]. La distribution de taille des globules gras (Fig. 7) montre que le fromage C a des globules gras plus gros que les 2 autres fromages.

## 5. DISCUSSION

### 5.1. Différences entre les 3 fromages

Les méthodes mises en œuvre dans cette étude ont permis de montrer que le fromage C présentait les plus faibles propriétés



**Figure 5. (a)** Thermogrammes de fusion enregistrés au cours d'un balayage en température de 0 à 100 °C à 3 °C·min<sup>-1</sup>. Chaque courbe est une moyenne de 3 échantillons. Fromage A (+), B (●), C (×) ; Matière grasse extraite du fromage A (—), B (—) et C (—).

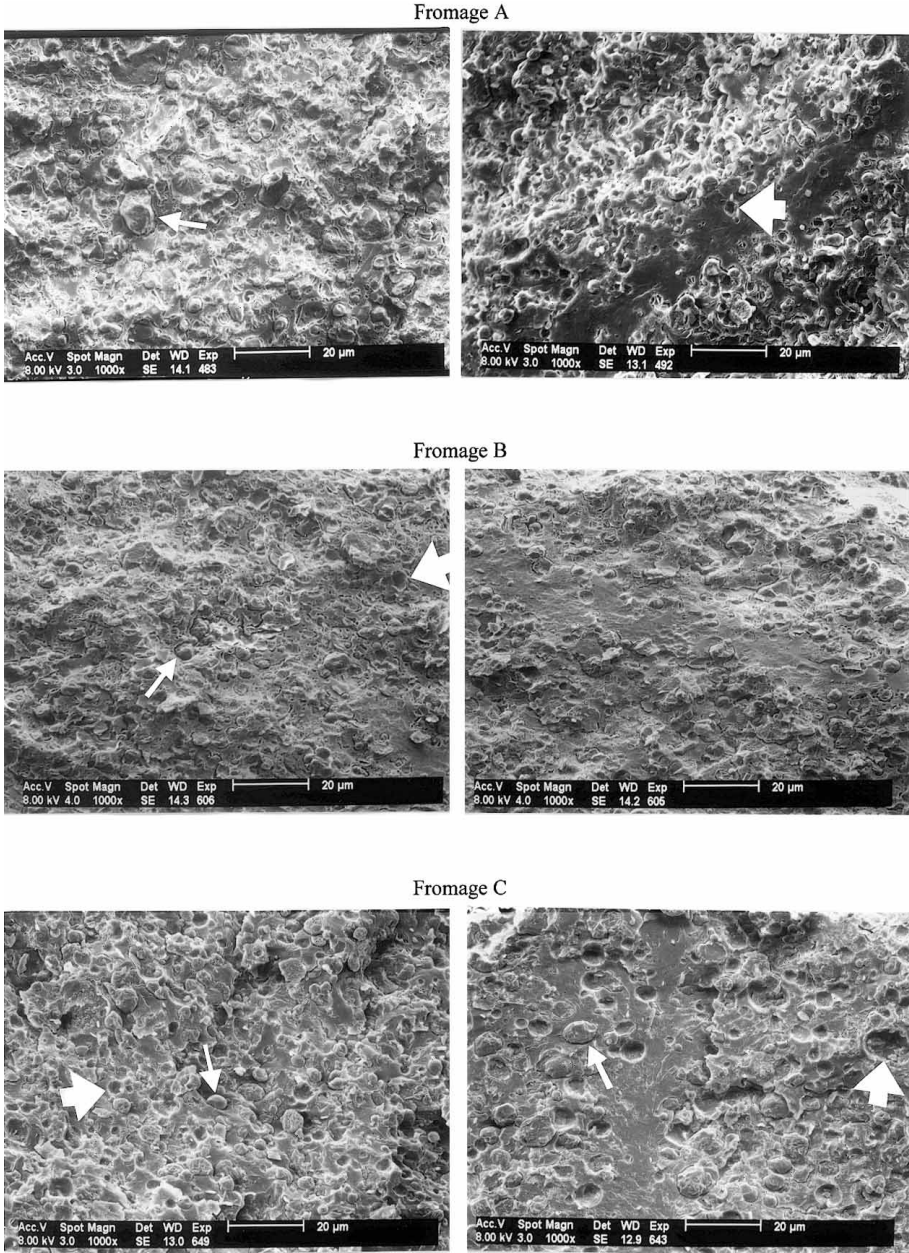
**(b)** Signal du thermogramme du fromage moins celui de la matière grasse pour le fromage A (—), B (—) et C (—).

**Figure 5. (a)** Thermograms of fusion recorded during the temperature sweep from 0 to 100 °C at 3 °C·min<sup>-1</sup>. Each curve is the mean of 3 samples. Cheese A (+), B (●), C (×) ; extracted fat cheese A (—), B (—) and C (—).

**(b)** Signal of thermogram of cheese minus that of extracted fat for cheese A (—), B (—) and C (—).

culinaires. Il s'étalait moins, il filait moins et s'écoulait moins. C'est le fromage qui a le plus fort extrait sec et qui présente la plus faible concentration en phosphore ultrafiltrable du jus. Ceci peut indiquer que ce fromage a une concentration plus faible en

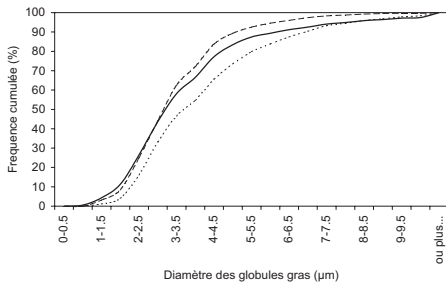
phosphopeptides que les autres fromages. Le fromage C est aussi le moins acide des 3. Le test de l'écoulement dans le tube de verre a permis de distinguer les 3 fromages, avec par ordre d'écoulement décroissant B > A > C.



**Figure 6.** Fromage d'emmental en microscopie électronique à balayage sur platine cryo après sublimation. Globules gras intacts (flèches fines) et empreintes de globules gras (flèches épaisses). A droite, zones lisses de la matrice dépourvues de globules gras.

**Figure 6.** Emmental cheese in cold-stage scanning electron microscopy after sublimation. Intact fat globules (small arrows) and fingerprints of fat globules (large arrows). In right, smooth parts of the protein network without fat globules.





**Figure 7.** Distribution en fréquences cumulées de la taille des globules gras. Fromage A (—), B (---) et C (.....). Les diamètres de 100 globules gras par photographie étaient mesurés et dix photographies par fromage étaient réalisées. Plus de 1000 globules sont donc utilisés pour une distribution.

**Figure 7.** Size distribution of fat globules as cumulated frequencies. Cheese A (—), B (---) and C (.....). The diameter of 100 fat globules was measured by photograph and 10 photographs per cheese were realised. So, distributions are based on more than 1000 fat globule measurements.

Lorsqu'on appliquait un chauffage progressif au fromage C, il apparaissait plus ferme que les 2 autres à 90 °C et plus élastique. Ceci est certainement à relier aux mesures des propriétés fonctionnelles à cette température.

La mesure de la déformation à la rupture a également permis de distinguer les 3 fromages qui se rangent par ordre de souplesse décroissante en  $C > B > A$ . Le fromage C est donc apparu comme le plus souple à température ambiante.

Le thermogramme de fusion du fromage C de 20 à 50 °C était un peu différent des autres fromages, mais ces différences n'étaient pas dues à des différences de fusion de la matière grasse. Ces différences proviennent probablement du réseau protéique et correspondent à l'énergie consommée au cours de la fusion du réseau protéique. Cette énergie, plus forte pour le fromage C, correspond à la rupture de liaisons qui assureraient la structure du réseau. Ces liaisons sont rompues à relativement faible tempé-

rature, il s'agit probablement de liaisons hydrogènes. Le fromage C présentait également des globules gras plus gros que les 2 autres fromages.

## 5.2. Les méthodes d'appréciation de la fonctionnalité

Deux méthodes semblent séduisantes pour caractériser les propriétés culinaires des fromages. La mesure du temps d'écoulement du fromage chaud dans un tube et la caractérisation rhéologique en cisaillement harmonique au cours du chauffage du fromage.

La première méthode a l'avantage d'être simple mais ne fournit qu'un temps. La mesure de l'écoulement dans le tube de verre a permis en effet de distinguer les 3 fromages. Dans ce test, l'effet de la séparation de l'huile du fromage est pris en compte dans le comportement global de l'écoulement du fromage fondu. Ce test est très simple à mettre en œuvre, ne nécessite aucun matériel coûteux et apparaît comme le plus puissant des 3 tests de mesures des propriétés fonctionnelles, malgré des coefficients de variation beaucoup plus élevés que pour les autres méthodes.

La seconde méthode nécessite un appareillage plus sophistiqué, mais permet d'accéder aux modules dynamiques et à l'angle de déphasage. Ces caractéristiques mesurées à 90 °C, ainsi que l'angle de déphasage maximum se sont en effet révélés corrélés aux aptitudes culinaires. La température pour laquelle  $\delta = 45^\circ$  d'angle indique l'instant où les propriétés visqueuses deviennent majoritaires et où une augmentation de température entraîne essentiellement l'écoulement du fromage fondu. Dans le cas du Cheddar, cette température est de 70 °C [13], tandis que dans l'emmental elle est de 55 à 60 °C. L'emmental s'écoule donc à une température plus faible que le Cheddar. Cette méthode a donc montré les différences entre la fonte du fromage emmental et celle du fromage Cheddar. Une température

de 55 à 60 °C amorce la fonte de l'emmental, tandis que cette température est de 70 °C dans le cas du Cheddar. À 80 °C, les modules  $G'$  et  $G''$  sont respectivement 5 fois plus faibles et 3 fois plus faibles que ceux du Cheddar. L'emmental fondu présente un caractère de « type liquide » plus prononcé que le fromage Cheddar. Ces différences peuvent provenir de l'état du réseau ou de la composition des fromages.

La méthode de mesure du filant a permis de distinguer statistiquement le fromage C, mais pas les fromages A et B. C'est pourtant selon ce critère que ces 3 fromages avaient été sélectionnés. Ceci est en partie dû à des coefficients de variation importants. C'est en effet une méthode délicate à mettre en œuvre car elle est sensible à de nombreux paramètres, comme le positionnement du harpon dans le fromage rapé et la longueur des fils du râpé. De plus, cette méthode nécessite un appareillage assez coûteux, puisqu'il doit appliquer une traction à vitesse constante.

### 5.3. Relations entre variables

Malgré le nombre limité de fromages analysés, des relations entre les caractéristiques rhéologiques, les aptitudes fonctionnelles et la composition des fromages ont été mises en évidence.

Le module d'Young ou rigidité augmentait lorsque la concentration en caséine augmentait et la concentration en NPN diminuait, c'est-à-dire lorsque la protéolyse diminuait. Les fortes valeurs de rigidité étaient observées pour des fromages moins jaunes, ce qui peut être relié à une maturation plus réduite. De nombreux auteurs rapportent une diminution de fermeté et de rigidité lors de l'augmentation de la protéolyse [1, 8, 19, 30, 37]. La relation entre la rigidité du fromage A, B ou C et la teneur en caséine peut être également comparée à celle observée dans la littérature entre la fermeté de l'emmental et la teneur en azote total [42], tandis que la plupart des travaux

rapportent une corrélation négative entre fermeté et teneur en eau [5, 19, 23, 36]. Par ailleurs, le fromage à forte rigidité (fromage A) présentait un pH tampon du jus plus élevé. Le pH tampon du jus reflète les espèces dissoutes comme les lactates et autres acides organiques produits au cours de la fermentation propionique. Sa valeur passe de pH 4 en entrée de cave chaude, à pH 4,2 en sortie de cave chaude et à pH 5,0 pour un fromage en fin d'affinage [22]. Donc les fortes rigidités seraient associées à des fromages plus affinés, ce qui est en contradiction avec les relations observées de la rigidité avec le NPN.

La contrainte à la rupture ou fermeté augmentait lorsque la teneur en NaCl et la teneur en cendres du fromage augmentaient. Sur du Gouda, l'augmentation de la teneur en NaCl conduit à une augmentation importante de la fermeté du fromage [23]. Également, les fortes valeurs de fermeté des fromages A, B ou C étaient observées pour des fromages de  $\delta$  max plus bas, c'est-à-dire pour des fondus qui s'écoulaient moins bien. Il faut remarquer que l'augmentation de NaCl dans les fromages s'est accompagnée d'une diminution des teneurs en calcium dans les jus, ce qui est défavorable aux propriétés culinaires.

La déformation à la rupture ou souplesse du fromage augmentait lorsque le phosphore du jus diminuait, lorsque  $\delta$  à 90 °C diminuait, c'est-à-dire pour un fondu plus élastique et pour un pH tampon du fromage dans le sens de l'alcalinisation plus faible. Pourtant, Lucey et al. ont trouvé peu d'évolution du pH tampon du fromage dans le sens de l'alcalinisation [22].

Il n'existe pas de travaux sur les relations entre la composition ou les caractéristiques rhéologiques et les propriétés fonctionnelles des fromages autres que la mozzarella, hormis quelques travaux sur les fromages à raclette. Des corrélations positives ont été montrées entre ces propriétés culinaires et la teneur en eau, en matière grasse et en NPN des fromages, ainsi que

négatives, avec la teneur en NaCl, en calcium et en azote soluble dans l'eau [9]. Le pH n'apparaît pas comme le facteur majeur des propriétés culinaires [30]. La fonte serait augmentée pour des pH moins acides dans le cas du Cheddar [30] et du fromage à raclette [9]. Ces observations vont dans le même sens que les observations rhéologiques sur le Gouda où les fromages moins acides ont un comportement de type liquide plus marqué, avec des modules plus faibles et seraient donc plus favorables à la fusion [23].

Dans l'étude présente, les propriétés fonctionnelles étaient modifiées dans le sens ou la longueur des fils formés augmentait, le fromage s'étalait davantage et le temps d'écoulement diminuait lorsque la concentration en calcium dans le jus de fromage augmentait, lorsque le pH et les modules dynamiques mesurés à 90 °C diminuaient, lorsque  $\delta$  mesuré à 90 °C et  $\delta$  maximum augmentaient et lorsque le pH tampon du fromage dans le sens de l'acidification diminuait. Le fromage s'écoule mieux et file mieux si le fondu à 90 °C présente des résistances moindres à la déformation et lorsque le fromage est plus acide et que la répartition en calcium entre la matrice et la phase aqueuse est en faveur de la phase aqueuse. Les propriétés culinaires ne semblaient pas dépendre des caractéristiques rhéologiques des fromages mesurées à 20 °C par compression uniaxiale ou mesurée à 40 °C par cisaillement harmonique. Pourtant, selon une étude sur le fromage à raclette, les fromages qui fondaient mal étaient plus durs à froid [9].

## REMERCIEMENTS

Nous remercions V. Briard (INRA, Laboratoire de Recherches de Technologie Laitière), Unicopa (Service R et D, 85 rue de St Briec, 35000 Rennes, France) et le Laboratoire d'Analyses Alimentaires et de Recherche fromagère (ITG-ENIL, Mamirolles) pour leur participation aux analyses et J. Berrier

(INRA, UMR sol-Agronomie) pour son aide en microscopie électronique.

## RÉFÉRENCES

- [1] Bachmann H.P., Bütikofer U., Meyer J., Prediction of flavour and texture development in Swiss-type cheeses, *Lebensm. Wissens. - Technol.* 32 (2001) 284–289.
- [2] Bego L., Analyse de la texture des emmentals avec une machine de compression-traction, *Rev. Enil* 172 (1993) 5–9.
- [3] Berdagué J.L., Grappin R., Delacroix-Buchet A., Chaillet B., Caractérisation de l'Emmental français « grand cru » I. Composition physico-chimique, *Lait* 70 (1990) 1–14.
- [4] Bosset J.O., Collomb M., Eberhard P., Grand M., Lavanchy P., Kaufmann E., Kreuter U., Application de méthodes d'analyse statistique univariée et multivariée à l'étude parallèle de critères chimiques, biochimiques, rhéologiques, microbiologiques et sensoriels du fromage d'emmental au moment de sa taxation Partie I : Analyse de quelques profils de distribution, *Chimia* 46 (1992) 406–415.
- [5] Bosset J.O., Collomb M., Eberhard P., Grand M., Lavanchy P., Kaufmann E., Kreuter U., Application de méthodes d'analyse statistique univariée et multivariée à l'étude parallèle de critères chimiques, biochimiques, rhéologiques, microbiologiques et sensoriels du fromage d'emmental au moment de sa taxation Partie II : Analyse de corrélation, *Lebensm. Technol.* 26 (1993) 111–116.
- [6] Bouton Y., Guyot P., Dasen A., Influence des interactions entre le lait et le levain lactique sur l'affinage et la qualité du fromage de Comté, *Int. Dairy J.* 6 (1996) 997–1013.
- [7] Brulé G., Étude de la teneur en éléments minéraux des produits obtenus lors de l'ultrafiltration du lait sur membrane, *Lait* 54 (1974) 600–615.
- [8] Creamer L.K., Olson N.F., Rheological evaluation of maturing Cheddar cheese, *J. Food Sci.* 47 (1982) 631–636, 646.
- [9] Eberhard P., Moor U., Rüegg M., Composition et propriétés physiques de fromages à raclette de bonne qualité et de qualité de fonte insuffisante, Rapport FAM 172W, Station de Recherches Laitières, CH-3097, Liebefeld (1988) pp. 32.
- [10] Emmons D.B., Kalab M., Larmond E., Milk gel structure. X. Texture and microstructure in Cheddar cheese made from whole milk and from homogenized low-fat milk, *J. Text. Stud.* 11 (1980) 15–34.
- [11] Gripon J.C., Desmazeaud M.J., le Bars D., Bergère J.L., Étude du rôle des micro-organismes et des enzymes au cours de la maturation des fromages. II. – Influence de la présure commerciale, *Lait* 55 (1975) 502–516.

- [12] Guinee T.P., Harrington D., Corcoran M.O., Mulholland E.O., Mullins C., The compositional and functional properties of commercial Mozzarella, Cheddar and analogue pizza cheeses, *Int. J. Dairy Technol.* 53 (2000) 51–56.
- [13] Horne D.S., Banks J.M., Leaver J., Law A.J.R., Dynamic mechanical spectroscopy of Cheddar cheese, *Int. Dairy Congr. IDF seminar, Cork, Ireland*, (1993) 507–512.
- [14] Institut Technique du Gruyère, Les mesures instrumentales appliquées à l'évaluation des textures de fromages à pâte dure, étude ITG SS 1996/06/D, Institut Technique du Gruyère (1996) pp. 76.
- [15] IDF, Cheese and processed cheese – Determination of total phosphorus content (Photometric method), Standard 33C, *Int. Dairy Fed. Brussels, Belgium* (1987).
- [16] Kalab M., Milk gel structure. VI. Cheese texture and microstructure, *Milchwissenschaft* 32 (1977) 449–458.
- [17] Kalab M., Scanning electron microscopy of dairy products: An overview, *Scan. Electr. Microsc.* 3 (1979) 261–272.
- [18] Kerjean J.-R., Richoux R., Famelart M.H., Valembos S., Jabot M., Measure of stretchability of Emmental cheese, *Poster Congres. FIL. 1998 Aarhus, Danemark*, n° 190 (1998).
- [19] Kfoury M., Mpagana M., Hardy J., Influence de l'affinage sur les propriétés rhéologiques du camembert et du Saint-Paulin, *Lait* 69 (1989) 137–149.
- [20] Kindstedt P.S., Mozzarella and Pizza Cheese, in: Fox P. F. (Ed.), *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology*, Vol. 2, Major cheese groups, Chap. 12, 2nd ed., Chapman and Hall, London, UK, 1993, pp. 337–362.
- [21] Kneifel W., Ulberth F., Schaffer E., Tristimulus colour reflectance measurement of milk and dairy products, *Lait* 72 (1992) 383–391.
- [22] Lucey J.A., Gorry C., Fox P.F., Changes in the acid-base buffering curves during the ripening of Emmental cheese, *Milchwissenschaft* 48 (1993) 183–186.
- [23] Luyten H., The rheological and fracture properties of gouda cheese, Ph.D. thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands, 1988, pp. 223.
- [24] Luyten H., van Vliet T., Walstra P., Characterization of the consistency of gouda cheese: rheological properties, *Neth. Milk Dairy J.* 45 (1991) 33–53.
- [25] Marie C., Delacroix-Buchet A., Comparaison des variants A et C de la caséine  $\beta$  des laits de vaches Tarentaises en modèle fromager de type Beaufort. II. Protéolyse et qualité des fromages, *Lait* 74 (1994) 443–459.
- [26] Noël Y., Zannoni M., Hunter E.A., Texture of Parmigiano Reggiano cheese: Statistical relationships between rheological and sensory variates, *Lait* 76 (1996) 243–254.
- [27] Noël Y., Boyaval P., Thierry A., Eye formation and Swiss-type cheeses, in: Law B. A. (Ed.), *Technology of cheesemaking*, Chap. 8, 1st ed., Sheffield Academic Press, Reading, UK, 1999, pp. 222–250.
- [28] Notz E., Influence de la variation quantitative et qualitative de la matière grasse sur la qualité des fromages à pâte pressée cuite de type Comté, Étude ITG DC 1997/07/ABC, Délégation centre de l'ITG, 39800 Poligny, France, 1997, pp. 67.
- [29] Olson N.F., Price W.V., A melting test for pasteurized process cheese spreads, *J. Dairy Sci.* 41 (1958) 999–1000.
- [30] Olson N.F., Gunasekaran S., Bogenrief D.D., Chemical and physical properties of cheese and their interactions, *Neth. Milk Dairy J.* 50 (1996) 279–294.
- [31] Pierre A., Michel F., Le Graet Y., Berrier J., Soft goat cheese at different ripening stages: cheese structure, composition and non solvent water, *Lait* 79 (1999) 489–501.
- [32] Riberolles A., L'extrudeur ITG INSA, *Process* 1046 (1989) 53–55.
- [33] Robinson R., Building better cheese, *Dairy Field* 181 (1998) 39–41.
- [34] Rohm H., Jaros D., Colour of hard cheese. 1. Description of colour properties and effects of maturation, *Z. Lebensm.-Untersuch. Forsch.* 203 (1996) 241–244.
- [35] Rohm H., Lederer H., Uniaxial compression of Swiss-type cheese at different strain rates, *Int. Dairy J.* 2 (1992) 331–343.
- [36] Rohm H., Lederer H., Ginzinger W., Relationship between rheological properties and composition of Emmental cheese. 1. Multiple regression analysis, *Lebensm. Wissens.-Technol.* 25 (1992) 253–260.
- [37] Rohm H., Lederer H., Ginzinger W., Relationship between rheological properties and composition of Emmental cheese. 2. Principal component regression, *Milchwissenschaft* 47 (1992) 620–624.
- [38] Rohm H., Ginzinger W., Jaros D., Tschager E., Composition and fracture properties of Emmental cheese as affected by seasonal variations, *Milchwissenschaft* 51 (1996) 680–683.
- [39] Rousseau M., Changes in the microstructure of Saint Paulin cheese during manufacture studied by scanning electron microscopy, *Food Microstr.* 7 (1988) 105–113.
- [40] Rousseau M., Étude de la structure de l'emmental au cours de la fabrication, par la technique de microscopie électronique à balayage, *Lait* 70 (1990) 55–66.
- [41] Salvat-Brunaud D., Maubois J.L., Le Graet Y., Piot M., Maillard M.B., Corre C., Thierry A., Extraction et analyse de la phase aqueuse de

- l'emmental à 4 stades d'affinage, *Lait* 75 (1995) 239–249.
- [42] Steffen C., Eberhard P., Bosset J.O., Rüeegg M., Swiss-type varieties, in: Fox P.F. (Ed.), *Cheeses: Chemistry, physics and microbiology*. Vol. 2, Major cheese groups, Chap. 3, 2nd ed., Chapman et Hall, London, UK, 1993, pp. 83–110.
- [43] Thierry A., Salvat-Brunaud D., Madec M.N., Michel F., Maubois J.L., Affinage de l'emmental : dynamique des populations bactériennes et évolution de la composition de la phase aqueuse, *Lait* 78 (1998) 521–542.
- [44] van Slyke D.B., On the measurement of buffer values and on the relationship of buffer value to the dissociation constant of the buffer and the concentration and reaction of the buffer solution, *J. Biol. Chem.* 52 (1922) 525–571.
- [45] Wolff R.L., Castera-Rossignol A., Mise au point et évaluation d'une méthode d'extraction de la matière grasse de fromage de type emmental, *Rev. Fr. Corps Gras* 34 (1987) 123–132.