

INFLUENCE DE DEGRE DE MINERALISATION ET DE L'AGENT COAGULANT SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES ET DE TEXTURE DE FROMAGE FRAIS

Cristina PANAINTE

Université Technique de Moldavie

Abstrait: *L'effet du degré de minéralisation par la modification du pH, utilisant différentes concentrations de Glucono-β-lactone (GDL) et l'addition de chlorure de calcium sur les propriétés texturales et rhéologiques de fromage frais produits par la méthode MMV a été déterminé en corrélation avec l'effet de trois types d'agents coagulants obtenus par l'extraction directe d'estomac de veau ou produits par fermentation (100% chymosine). L'étude a démontré que une faible diminution de pH par GDL jusqu'à 6,0 produisant une faible déstabilisation de la micelle de caséine par la solubilisation de calcium donne de caillé plus dense, plus forte à côté avec les fromages avec l'addition Ca^{2+} tandis que une diminution forte de pH jusqu'à 5,4 conduit à des grandes réarrangements, haute perméabilité, valeurs moins de la dureté des gels. En ce qui concerne l'agent coagulant, on n'a pas pu observer des différences significatives, cependant on atteste que les coagulants auxquels la composition est 100% chymosine se traduisent par la formation des gels plus fermes en comparaison avec la présure originaire de veau.*

Mots-clés: *glucono-β-lactone, fromage frais, agent coagulant, pH, phosphate de calcium colloïdal, coagulation enzymatique*

Introduction

La texture est un élément majeur de la qualité des fromages et les fromagers rencontrent des accidents par rapport à la texture : les pâtes peuvent être collantes, granuleuses. Tous ses effets dépendent de plusieurs facteurs, mais dans le présent travail on préconise l'étude des certaines différences entre les agents coagulants et le degré de minéralisation du lait pour un emploi plus efficace dans les fabrications fromagères.

Les agents coagulants ont des cinétiques différentes de coagulation et peuvent influencer le rendement et la structure finale de fromage. Dans ce contexte on étudie les caractéristiques des caillées utilisant trois types de présure : L'agent de coagulation d'origine animale, obtenu à partir de la caillette (quatrième estomac) des jeunes veaux et standardisé en quantité de chymosine-pepsine; Chymosine pure de 1^{er} génération produite par fermentation et exempte d'OGM; Chymosine de 2^{ième} génération, de même produite par fermentation et exempte d'OGM et avec une meilleure spécifié de clivage de la caséine k.

En même temps, une variable importante de la coagulation du lait est la teneur en phosphate de calcium colloïdal (PCC) qui semble d'être un facteur primordial de l'aptitude du lait à la coagulation par la présure qui diminue le temps de prise et augmente la fermeté de gel. En effet, toute modification dans la répartition minérale se répercute sur le comportement technologique des laits et les propriétés rhéologiques des coagulums [5].

La modification de teneur de calcium a été réalisée par **l'addition de $CaCl_2$** qui apporte des ions de Ca^{2+} qui participent directement à la structure du réseau caséinique, réduit le temps de coagulation de la présure, améliore la rétention de ce minéral dans les fromages, améliore le taux de poids et la rétention sec de protéines et de graisses [4] et par des **changements de pH** simulé par l'utilisation de la **glucono-δ-Lactone (GDL)**, où l'hydrolyse de GDL en acide gluconique résulte une diminution du pH. La diminution de pH contribue à la solubilisation de calcium. Un abaissement avant fabrication modifie les équilibres minéraux et donc les propriétés rhéologiques du coagulum et de texture du fromage. L'objectif de cette étude est de 2 ordres :

- d'une part, quantifier l'influence de la teneur en calcium du lait sur les caractéristiques physico-chimiques en fabrication de type fromages frais produite par la méthode MMV. Le degré de minéralisation tend à son côté d'être analysé en dépendance de l'abaissement de pH par différentes concentrations de GDL et par l'addition de chlorure de calcium
- d'autre part, expliquer le pouvoir coagulant des différents types de présures dans le lait concentré de vache et comparer les prédictions établies à partir des critères de composition de 100% de chymosine et un mélange de chymosine-pepsine (80% chymosine et 20% pepsine) en corrélation avec les paramètres de la coagulation.

2. Matériel et méthodes

2.1. Plan d'expérience

Le processus d'élaboration et de l'analyse de texture et caractéristiques du produit obtenu a eu lieu dans les locaux du laboratoire des produits laitiers d'Aula de Productos Lacteos de l'Université de Santiago de Compostela, siège Lugo. Les expériences ont été effectuées avec du lait qui provient de la région de Galicia, utilisant trois types d'agents coagulants : d'origine animale - CHYMAX Naturen Premium et produite par fermentation - CHYMAX Plus et CHYMAX M 200. Il a été réalisé 12 fabrications en parallèle de fromage frais par la coagulation enzymatique, utilisant du lait écrémé, pasteurisé 75°C et concentré en 12% de matière protéique (MP) par ultrafiltration par une membrane organique spirale. Pour deux échantillons en préconisant une solubilisation de calcium on a induit avant une acidification avec GDL en concentrations de 1,33% pour aboutir à pH 6,0 et 4% pour pH 5,5. Après la pasteurisation de 1000 l du lait, un échantillon a été additionné avec de CaCl₂ et les autres trois au pH différents (6,8, 6,0 et 5,43) ont été emprésurés, mélangés et versés dans des pots et maintenues pour une période d'une demi-heure dans la chambre à chaud à 32°C et après pour une période de 3-4 jours dans le frigo à une température 7-8°C.

2.2. Les mesures de texture

2.2.1. L'analyse de Profil de Texture TPA

Un échantillon de fromage est découpé selon une forme standardisée puis compressé à deux reprises par un mobile plat métallique de 4 cm de diamètre, dans un texturomètre de type TA-XT Plus. Les propriétés texturales ont été mesurées avec un analyseur de texture modèle Micro Systems TA-XT Plus, avec Texture Expert Exceed logiciels. L'adaptation de la méthode TPA aux fromages frais s'est faite à 3 niveaux : la forme de l'échantillon, la vitesse et le pourcentage de compression. Les paramètres retenues pour l'étude ont été une vitesse de 1 mm/s, un taux de compression de 35% et une forme d'échantillon correspondant à un cube de 20×20×20 mm. Il y a été déterminé la Dureté (N), Elasticité (mm), Cohésion (adimensionnel) et Gommeux (adimensionnel).

2.2.2. L'analyse de Pénétration

Les échantillons de fromage ont été soumis à la compression uniaxiale utilisant une sonde sphérique de diamètre 3 mm avec des paramètres de fonctionnement suivants montrés dans le tableau suivant.

Tableau 2. Les paramètres d'opération pour le test de pénétration avec une sonde sphérique

Test	Distance	Vit. de pre-essai (mm/s)	Vit. d'essai (mm/s)	Vit. post-essai (mm/s)	Force de déclenchement, G
Pénétration	25,0 mm	2,00	1,00	5,00	5,0

Les tests de pénétrométrie étaient effectués sur l'échantillon perpendiculairement au pote, à la température de réfrigération de 4-8° C. Autant pour l'analyse du profil de texture, tant pour la pénétration la valeur de dureté du produit a été obtenue à partir de l'information graphique de la force par rapport à la déformation, dont les valeurs ont été traitées en utilisant le logiciel Texture Expert Exceed, Version 5.00.

3. Résultats et discussions

En général, plusieurs paramètres rhéologiques caractérisant les gels à base de caséine dépendent du nombre et force des liaisons entre les particules de caséine, de la structure de ce dernier et la distribution spatiale des brins constituant ces particules.

L'augmentation de la teneur en calcium par l'addition de CaCl₂ et un faible abaissement de pH par GDL entraîne une augmentation du nombre ou de la force des liaisons hydrophobes, entraînant les particules des micelles à se rétrécir, il en résulte des zones de contact plus grandes (jonctions) entre les particules et des interactions plus fortes entre celles-ci. Par conséquent, on obtient des gels plus fermes avec des valeurs de dureté de gel plus hauts (Tableau 3.1 et 3.2).

La diminution de pH par GDL a montré un gel plus visqueux avec l'augmentation de la concentration de GDL. Cependant, le gel moins ferme est attesté avec une dose de GDL qui diminue le pH jusqu'à 5,43, mais en diminuant le pH également par GDL mais à une valeur de pH 6,03 les gels sont plus fermes, même plus que dans le cas d'utilisation de chlorure de calcium. Ces résultats sont en corrélation avec les travaux de Zoon [6] qui a montré que au-dessous de pH 5,8 diminué par GDL les gels sont moins fermes, tandis que la diminution jusqu'à ce valeur les gels sont plus fermes que au pH normal 6,8. De même, ces travaux sont en corrélation avec les travaux de Lucey et van Vliet [3] que montrent que les gels à base de caséine induits par

GDL peuvent subir de nombreuses réarrangements au niveau des particules qui conduit à la formation de groupements denses au cours de l'étape d'agrégation [3]. Grand réarrangement des particules d'agrégation devrait conduire à une plus grande perméabilité, des pores plus larges, G' bas et faible contrainte d'écoulement et de tension [3]. Comme conséquence, à une forte déminéralisation on détecte une très faible synérèse et des gels plus mous. Avec la diminution du pH par une concentration croissante de GDL la synérèse augmente au cours de stockage.

Le taux d'agrégation et de la rigidité des gels sont renforcés par l'addition de calcium, par conséquent, ainsi l'addition de calcium produit des gels ayant des propriétés viscoélastiques différentes. L'intégrité de la micelle n'est également pas affectée lorsque le calcium est ajouté, soit directement, soit par dialyse. L'effet du calcium a été attribuée à la réduction de ζ potentiel global de micelles de caséine, d'où la réduction de la répulsion électrostatique et une augmentation des liaisons entre les micelles de caséines [1].

Tableau 3.1. Moyenne des paramètres d'analyse TPA pour douze échantillons de fromage (le premier nombre de code correspond à la présure : numéro 1- la présure de première génération, numéro 2 – présure de deuxième génération, 3- présure animale ; le 2^{ème} numéro correspond au type de lait : 1- lait normal, 2- lait enrichi en calcium, 3- lait pH 6,03 et 4 –lait ph 5.43)

Echant.	Dureté (g)	Elasticité	Cohésion	Gommeux
A_1_1	318,49 ^{bc}	0,96 ^{ab}	0,86 ^e	277,39 ^b
A_1_2	364,77 ^c	0,96 ^{ab}	0,86 ^e	314,94 ^b
A_1_3	338,05 ^{bc}	0,95 ^a	0,84 ^{cd}	282,84 ^b
A_1_4	232,93 ^a	0,96 ^{ab}	0,82 ^a	190,79 ^a
A_2_1	307,72 ^b	0,96 ^{ab}	0,86 ^e	264,07 ^b
A_2_2	340,62 ^{bc}	0,96 ^{ab}	0,86 ^e	293,28 ^b
A_2_3	357,13 ^c	0,95 ^a	0,84 ^d	300,26 ^b
A_2_4	255,60 ^a	0,96 ^a	0,83 ^{ab}	210,90 ^a
A_3_1	327,59 ^{bc}	0,97 ^b	0,86 ^e	281,86 ^b
A_3_2	332,40 ^{bc}	0,97 ^{ab}	0,86 ^e	284,89 ^b
A_3_3	339,28 ^{bc}	0,96 ^{ab}	0,84 ^d	285,92 ^b
A_3_4	318,49 ^{bc}	0,96 ^{ab}	0,86 ^e	277,39 ^b

Tableau 3.2. Moyenne des paramètres de test de pénétration pour les échantillons. (le premier nombre de code correspond à la présure : numéro 1- la présure de première génération, numéro 2 – présure de deuxième génération, 3- présure animale ; le 2^{ème} numéro correspond au type de lait : 1- lait normal, 2- lait enrichi en calcium, 3- lait pH 6,03 et 4 –lait ph 5.43)

	Fract. Penet (g)	Dureté (g)	Gradiente pénét. (g/s)
A_1_1	27,68 ^{cb}	41,87 ^{bcdef}	6,21 ^b
A_1_2	32,48 ^{def}	49,87 ^{ef}	7,07 ^{cd}
A_1_3	33,77 ^{def}	46,58 ^{def}	7,37 ^d
A_1_4	19,06 ^a	30,93 ^{abc}	4,25 ^a
A_2_1	29,82 ^{cd}	39,63 ^{bcde}	6,19 ^b
A_2_2	35,77 ^{ef}	52,47 ^f	7,45 ^d
A_2_3	36,68 ^f	44,19 ^{cdef}	7,33 ^{cd}
A_2_4	23,42 ^{ab}	33,05 ^{ab}	4,33 ^a
A_3_1	32,06 ^{cde}	35,80 ^{bcd}	6,67 ^{bc}
A_3_2	32,32 ^{def}	43,11 ^{cdef}	6,92 ^{cd}
A_3_3	34,53 ^{ef}	43,89 ^{cdef}	6,91 ^{cd}
A_3_4	19,92 ^a	24,03 ^a	4,04 ^a

Les fromages fabriqués avec un faible pH ont une texture plus facilement supposés à une déformation et moins friables. La réduction forte de pH conduit à une plus grande protéolyse et élasticité réduite, la variation de la texture est due à la teneur en calcium inférieure du fromage à un pH plus faible. D'autre part, la réduction de pH s'accompagne par une cohésion base et donc un gommeux réduit. Cependant, on n'atteste pas des différences grandes entre les valeurs de l'élasticité et cohésion entre les différents fromages. Statistiquement tous les gels sont pratiquement égaux dans la caractéristique de gommeux dans le cas d'utilisation du lait au pH ≥ 6 .

Concernant l'agent coagulant utilisé, on n'a pas des différences statistiques entre toutes les trois présures utilisées, seulement dans le cas de fromages produits avec de lait acidifié au pH 5,43, d'après l'étude statistique il est visible que les fromages avec de la présure de deuxième générations forme un gel plus ferme, suivi par la présure de première génération, les gels moins fermes sont produite par les enzymes animales. Dans ce cas nous pouvons dire que le choix d'un certain coagulant dans les conditionnes de travail utilisées n'a pas d'autant importance. D'après les analyses de texture on peut voir des différences entre les agents coagulants qui ont une composition 100% de la chymosine et un degré de purifications plus hautes

(Présure 1 et Présure 2) et le coagulant d'origine animale ou la composition est mélangé avec des autres enzymes telles que la pepsine [2]. En effet, la chymosine animale présente une activité protéolytique générale modérée mais hydrolyse spécifiquement la liaison Phe105-Met106 de la caséine κ du lait.

Conclusion

Les résultats de cette étude ont démontré que le degré de minéralisation et la présure utilisée pour coaguler le lait influence de manière significative le rendement fromager qui est lié avec le degré de fermeté et dureté de gels de lait. En ce qui concerne la texture et la rhéologie des fromages, l'évaluation instrumentale a montré que l'addition de calcium et la diminution de pH par GDL à 6.03 augmente la dureté de fromages, cependant, cette modification de la dureté de fromages fabriqués avec différentes valeurs de pH plus haut (6,79) ou plus bas (5,43) montre des fromages avec une dureté et fermeté plus bas. En même temps, pour obtenir des gels fermes il est mieux d'utiliser de présures produites par fermentation qui sont de la chymosine 100% en comparaison avec la chymosine animale.

Bibliographie

1. Choi, J., Horne, D.S., Lucey, J.A. *Effect of insoluble calcium concentration on rennet coagulation properties of milk*. J. Dairy Sci. 2007; 90:2612–2623.
2. Delgado D.¹ et Gallego M.². *Efecto de diferentes enzimas coagulantes sobre la cinetica de coagulation, desuerado y rendimiento de cuajadas enzimáticas de vaca en la elaboración de queso fresco*. ILE, 2013;
3. Lucey, J. A., van Vliet, T., Grolle, K., Geurts, T. and Walstra, P. (1997) *Properties of acid gels made from Na caseinate with gluconod-lactone. 2. Syneresis, permeability and microstructural properties*. International Dairy Journal, 7,389-397.
4. Santos B.N.C.¹; Silva C.C.C. V.¹; Dominguez J.R.¹; Cortez M.A.S.¹; Freitas D.DG.C.²; Chiappini C.C.J.¹; Araujo K.G.L.¹. *Effect of calcium addition and pH on yield and texture of Minas cured cheese*. Arq. Bras. Med. Vet. Zootec. vol.65 no.2 Belo Horizonte Apr. 2013.
5. y Le Graet, G Brulé. *Les équilibres minéraux du lait : influence du pH et de la force ionique*. Le Lait, 1993, 73 (1), pp.51-60.
6. Zoon P., van Vliet, T., & Walstra, P. (1989). *Rheological properties of rennet-induced skim milk gels. 4. The effect of pH and NaCl*. Netherlands Milk and Dairy Journal, 43, 17-34.