

## INFLUENCE DU TENEUR DU CALCIUM SUR LES PROPRIETES DE TEXTURE DE FROMAGE

<sup>1</sup>Panainte C., <sup>2</sup>Perez-Quintans A., <sup>1</sup>Chirsanova A., <sup>1</sup>Reșitca V.

<sup>1</sup>Technical University of Moldova, Chisinau, Republic of Moldova

<sup>2</sup>Aula de Productos Lácteos y Tecnologías Alimentarias, USC, Lugo, Spain

Panainte Cristina: [cpanainte2393@yahoo.com](mailto:cpanainte2393@yahoo.com)

**Abstract:** The effect of pH using different concentrations of Glucono- $\beta$ -lactone (GDL) and the addition of calcium chloride on the textural and rheological properties of rennet-induced casein gels from ultrafiltered milk was investigated. Addition of  $\text{CaCl}_2$  and a decrease of pH between the values  $\sim 6,8$  and 6, resulted a denser, stronger curd. As pH decreased under 6 to  $\sim 5,5$ , the level of colloidal calcium phosphate decreased concomitantly, giving less cross-links in the casein networks, less values of hardness of the gels and so explaining the textural changes in the structure of casein gel that also attest a little process of syneresis. So, a higher concentration of GDL resulted soft gel with large pores, presumably because some of the strands in the gel network were weak enough to break. No conclusive explanation could be given for the effects of  $\text{CaCl}_2$  concentration and pH on the properties of acid casein gels.

**Mots clés:** glucono- $\beta$ -lactone, fromage frais, pH, phosphate de calcium colloïdal, texture, fermenté.

### Introduction

L'influence de la teneur en calcium dans la technologie fromagère est depuis longtemps reconnue: elle se manifeste sur le temps de coagulation et sur la fermeté du gel. Les fromagers ont fait beaucoup de recherches sur l'emploi de chlorure de calcium en fromagerie tout en constatant son effet positif sur le caillage du fromage. Pour qu'un fromage soit bien fait il faut maintenir le contenu minéraux du lait pour faire possible la précipitation des micelles de caséines.

Les micelles de caséines dans le lait contiennent quatre principaux types de caséines (( $\alpha_{s1}$ -,  $\alpha_{s2}$ -,  $\beta$ - and  $\kappa$ -caséine) entre lesquelles il y a certaines liaisons de phosphate de calcium colloïdal (PCC). PCC permet la réticulation entre les caséines et contribue à la structure de la micelle. Étant donné que les micelles de caséine constituent les éléments de base de gels de caséine induites par présure, PCC est également important de la structure du réseau de gel et de ses propriétés rhéologiques (Lucey, 2002). Diminuant la teneur de PCC, tout en gardant le pH constant dans les gels à base de caséine induites par présure à base de lait dialysé a abouti à un module élastique inférieur (Zoon, van Vliet, & Walstra, 1988).

Ainsi, la fraction minérale du lait joue un rôle important en technologie fromagère (coagulation, synérèse, texture). En effet, toute modification dans la répartition minérale se répercute sur le comportement technologique des laits et les propriétés rhéologiques des coagulums (Roefs et al, 1985; van Hooydonk et al, 1986a; Zoon et al, 1989; Walstra, 1990).

L'équilibre minéral entre la phase colloïdale et la phase soluble dépend à la fois de plusieurs facteurs: du pH, de la force ionique, de la température, etc. Le pH influence le temps de coagulation, la vitesse de raffermissement du gel et sa fermeté maximale: la coagulation est plus rapide, le gel se raffermi plus vite et sa fermeté est plus grande lorsque le pH s'abaisse dans l'intervalle 6,7-6,0 (Ramet et Weber, 1980). L'incidence du

pH originel sur le comportement du lait vis-à-vis de la présure a été bien mise en évidence dans plusieurs études récentes portant sur des laits individuels ou des laits de troupeau (eg Storry et al, 1983; Grandison et al, 1984a,b; Okigbo et al, 1985a, b).

Il existe de nombreux résultats concernant la solubilisation des minéraux en fonction de ces divers facteurs et l'action du pH, utilisant glucono-delta-lactone (GDL) fait l'objet du présent travail, ainsi que l'utilisation du chlorure de calcium comme méthode classique utilisé dans la technologie fromagère, qui apporte des ions de  $\text{Ca}^{2+}$  qui participent directement à la structure du réseau caséinique.

L'objectif de cette étude est de quantifier l'influence de la teneur en calcium du lait sur les caractéristiques physico-chimiques en fabrication des fromages frais produits 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.

### **Matériels et méthodes**

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 effectués avec de 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.

Dans le cadre de cette étude nous avons réalisé 4 échantillons 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. Le processus a été effectué avec trois types de présures. Le premier échantillon a été fabriqué avec du lait normal au pH de 6,8, le deuxième a été additionné avec de  $\text{CaCl}_2$  et pour les suivantes deux échantillons en préconisant une solubilisation de calcium on a induit avant la fabrication 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, les échantillons ont été emprésurés, mélangés est versés dans des potes 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.

### **L'analyse de Profil de Texture TPA**

Un échantillon de fromage est découpé selon une forme standardisé 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 déterminé la Dureté (N), Elasticité (mm), Cohésion (adimensionnel) et Gommeux (adimensionnel).

### Résultats et discussions

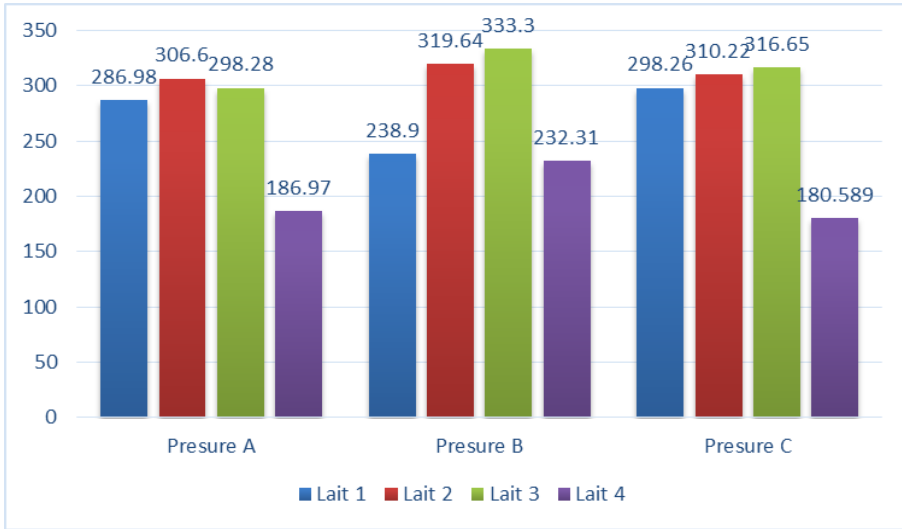
Les essais des fromages analysés par la méthode d'analyse de Profil de texture ont donné des résultats qui peuvent être considérés comme satisfaisants et qui correspondent avec des autres études antérieures (Tableau 1).

**Tableau 1** Moyenne des paramètres d'analyse TPA utilisant la présure A, B et C pour les laits: 1- lait normal, 2- lait enrichi en calcium, 3- lait pH 6,03 et 4 -lait ph 5.43)

Echantillon	Dureté (g)	Elasticité	Cohésion	Gommeux
A_1	318,49 <sup>bc</sup>	0,96 <sup>ab</sup>	0,86 <sup>e</sup>	277,39 <sup>b</sup>
A_2	364,77 <sup>c</sup>	0,96 <sup>ab</sup>	0,86 <sup>e</sup>	314,94 <sup>b</sup>
A_3	338,05 <sup>bc</sup>	0,95 <sup>a</sup>	0,84 <sup>cd</sup>	282,84 <sup>b</sup>
A_4	232,93 <sup>a</sup>	0,96 <sup>ab</sup>	0,82 <sup>a</sup>	190,79 <sup>a</sup>
B_1	307,72 <sup>b</sup>	0,96 <sup>ab</sup>	0,86 <sup>e</sup>	264,07 <sup>b</sup>
B_2	340,62 <sup>bc</sup>	0,96 <sup>ab</sup>	0,86 <sup>e</sup>	293,28 <sup>b</sup>
B_3	357,13 <sup>c</sup>	0,95 <sup>a</sup>	0,84 <sup>d</sup>	300,26 <sup>b</sup>
B_4	255,60 <sup>a</sup>	0,96 <sup>a</sup>	0,83 <sup>ab</sup>	210,90 <sup>a</sup>
C_1	327,59 <sup>bc</sup>	0,97 <sup>b</sup>	0,86 <sup>e</sup>	281,86 <sup>b</sup>
C_2	332,40 <sup>bc</sup>	0,97 <sup>ab</sup>	0,86 <sup>e</sup>	284,89 <sup>b</sup>
C_3	339,28 <sup>bc</sup>	0,96 <sup>ab</sup>	0,84 <sup>d</sup>	285,92 <sup>b</sup>
C_4	318,49 <sup>bc</sup>	0,96 <sup>ab</sup>	0,86 <sup>e</sup>	277,39 <sup>b</sup>

Dans un intervalle de pH de 6,8 jusqu'à 5,5, la fermeté maximale et la structure plus compacte de gel est donnée par les laits qui ont un pH plus haut de 6, au-dessous de cette valeur la texture est faible, friable et qui est plus sensible aux déformations. Ces résultats sont en corrélation avec les travaux de Zoon et al. (1989) qui ont trouvé que entre pH 6,75 et 5,70, le module élastique  $G'$  des gels à base de caséine était la plus élevée à pH 6,15 (Zoon et al, 1989). Dans notre étude entre une échelle de 6,8 jusqu'à 5,5, la valeur maximale de la fermeté a été attesté à une valeur de pH de 6,03, suivi du lait additionné avec du chlorure de calcium qui grâce à sa force ionique diminue un peu le pH du lait, puis viens le gel produit avec du lait au pH 6,8 et finalement le lait avec pH 5,5 montre des valeurs beaucoup plus faible, présentant un gel sensible et qui présente une faible synérèse (Fig.1).

Les fromages fabriqués avec un faible pH de ~5,5 ont une texture plus facilement supposés à une déformation et moins friables. La réduction 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 une gommosité réduite. 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  $\text{pH} \geq 6$ . Quand on a abaissé le pH sous cette valeur a diminué profondément la dureté de gels et comme conséquence ils sont moins gommeux.



**Fig. 1.** Les valeurs de dureté de fromages préparés avec 3 présures pour les laits : 1 - lait normal, 2 - lait enrichi en calcium, 3 - lait pH 6,03 et 4 - lait pH 5,43.

Cet effet a pu être vu visible dans les échantillons de fromage, ou on a pu détecter au niveau sensoriel une superficie plus lisse et l'existence d'une faible distance entre le fromage et la paroi du pot dans le cas de gels produits au pH 5,5 au contraire avec le gel, par exemple, produit par le lait avec l'addition de calcium et au pH  $\geq 6$ .

Cet effet est du également à la perte de l'eau grâce au processus de synérèse survenu dans cet échantillon grâce aux multiples réarrangements.

De même, ces travaux sont en corrélation avec les travaux de Lucey et al, de 1997c; Van Vliet et al., 1997 que montrent que les gels à base de caséine induits par GDL peuvent subir de nombreux réarrangements au niveau des particules qui conduit à la formation de groupements denses au cours de l'étape d'agrégation (Lucey et al, de 1997c; Van Vliet et al., 1997). 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 (Lucey et al., 1997b, c). 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

Plus le gel est dur, plus il est plus gommeux et donc pour être désintégrer, il y a besoin d'une force plus grande d'appliquer pour être déformé avant d'être englouti.

Dans tous les cas de lait avec une degré haut de minéralisations s'atteste une plus grande cohésion qui signifie que la structure de fromage ne se désintégrer facilement, il y a besoin d'une énergie plus grande pour aboutir à un même degré de désintégration. Elle est liée à la résistance des liaisons internes dans une structure de fromage (Kiziloz, Cumhur, & Kilic, 2009).

Connaissant par ailleurs l'effet du pH sur la solubilisation du calcium du lait en l'absence d'apport de calcium (Brulé, 1981; Rajput et al., 1983; Van Hooydonk, 1986c), on a estimé la répartition Ca micellaire/Ca soluble à pH 6,00 dans la lait qui augmente.

Augmentation de la teneur en calcium 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. En abaissant le pH au-dessous de 6, il y a une déstabilisation grande de la micelle de caséine et une perte de calcium micellaire. Une grande jonction signifie une jonction forte, puisque de nombreuses liaisons protéine-protéine existent dans toute une jonction par l'intermédiaire de calcium. Grandes jonctions solides, formés à un stade précoce, empêcherait les nouveaux réarrangements des jonctions. Ainsi, à un pH 5,5, il y a des jonctions petits et plus faibles formés, qui ont une susceptibilité plus grande pour réarrangements et de la formation des gels moins fermes. Donc, avec l'effet de perméabilité nous pouvons expliquer pourquoi au pH bas produits par une concentration plus élevée de GDL la dureté et fermeté de gel et plus bas.

Cependant, l'effet de chlorure de calcium est visible dans l'augmentation de fermeté et dureté de gels produits par coagulation enzymatique, parce qu'elle a l'effet d'augmenter la minéralisation des caséines. Or, les caséines se précipitent d'autant plus complètement qu'elles sont plus minéralisées (M. L. Lindet, 1993). On sait que l'addition de calcium à pH constant n'a pas d'influence sur la réaction d'hydrolyse enzymatique, mais qu'elle accélère la réaction d'agrégation des micelles hydrolysées (Van Hooydonk et al., 1986c), probablement en provoquant spécifiquement une diminution du potentiel  $\zeta$  en valeur absolue (Dalglish, 1984), ce qui se traduit par une diminution du temps de latence (Van Hooydonk et al., 1986c).

En conclusion, les résultats de cette étude ont démontré que le degré de minéralisation influence de manière significative le rendement fromager qui est lié avec le degré de fermeté et dureté de gels de lait. Nous pouvons donc conclure que le chlorure de calcium a une influence très favorable dans la confection des fromages et que son emploi est à conseiller. Si son action est relativement sans effet sur le volume des fromages, on peut affirmer qu'elle est très avantageusement appréciable en ce qui concerne la tenue du caillé. Celui-ci est plus ferme, donc moins déformable, il a plus de cohésion. En ce qui concerne la solubilisation du pH, les études montrent que l'abaissement du pH jusqu'à ~6 donne des caillés plus fermes, plus rigide et moins déformables. Cependant, un abaissement plus fort jusqu'à ~5,5 et plus bas conduit aux grandes réarrangements et donc aux gels faibles.

#### Références bibliographiques

1. **Karlsson, A.O., Ipsen, R., Ardo, Y.** Influence of pH and NaCl on rheological properties of rennet-induced casein gels made from UF concentrated skim milk, *International Dairy Journal* 17, 2007, 1053-1062.
2. **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.
3. **Lucey, J.A., Tamehana, M., Singh, H., Munro, P.A.** A comparison of the formation, rheological properties and microstructure of acid skim milk gels made with a bacterial culture or glucono- $\delta$ -lactone. *Food Res. Int.* 1998;31:147-155.

4. **Remeuf, F., Cassin, V., Dervin, C., Lenoir, J., Tomassone, R.**, Relations entre les caractères physico-chimiques des laits et leur aptitude fromagère. *Lait* 71, 1991, 397-421.
5. **Vassal, L., Monnet, V., Le Bars, D., Colette Roux, Gripon, J.C.** Relation entre le pH, la composition chimique et la texture des fromages de type Camembert, *Le Lait* 66 (4), 1986, 341-351.
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.
7. **Y Le Graet, Brule, G.** Les équilibres minéraux du lait: influence du pH et de la force ionique, *Lait* 73, 1993, 51-60.