Effets de la concentration par évaporation et du séchage sur les équilibres minéraux dans le lait et les rétentats

par

Y. LE GRAET* et G. BRULÉ*

INTRODUCTION

Les problèmes d'ordre technologique rencontrés au cours de la transformation en fromage des laits reconstitués ou recombinaison à partir de poudre ou de concentrés [8] résultent d'une perte de l'aptitude à la coagulation consécutive aux modifications physicochimiques intervenant au cours de l'évaporation et du séchage. Ces traitements technologiques modifient les équilibres salins [16, 1] en favorisant le déplacement du calcium, magnésium et phosphate de la fraction soluble vers la fraction micellaire ce qui provoque l'aggrégation des micelles de caséine [7, 15] et réduit la teneur en calcium ionique. L'amplitude de ces altérations physicochimiques dépend à la fois des conditions de traitement (pression-température) et du taux de concentration atteint pendant l'évaporation.

La concentration des protéines par ultrafiltration avant évaporation et séchage semble présenter un certain nombre d'avantages ; selon Brulé et Fauquant [6], les modifications de structure des macromolécules, notamment des micelles de caséine consécutives au chauffage, seraient d'autant plus faibles que la teneur en protéines par rapport à la fraction minérale soluble est élevée. Le séchage du lait préalablement concentré par ultrafiltration présente, comme l'ont montré Maubois et Fauconneau [10], un intérêt économique par réduction des volumes à sécher, transporter et stocker. Les poudres de lait enrichies en protéines peuvent, comme nous l'avons décrit, servir de matière première dans la fabrication de fromages [9] suivant le procédé proposé par Maubois *et al.* [11]. La combinaison

* Laboratoire de Recherches de Technologie Laitière (I.N.R.A.), 65, rue de Saint-Brieuc - 35042 Rennes cedex.

de l'ultrafiltration et de l'évaporation a été proposée également par Pannetier [12] pour la préparation de concentré destiné à la congélation, afin d'assurer le report de lait de vache ou de chèvre.

Nous nous sommes proposé au cours de cette étude de déterminer les répercussions d'un enrichissement en protéines du lait par ultrafiltration sur la répartition des éléments minéraux dans les concentrés et produits reconstitués.

MATERIEL ET METHODES

Matières premières

Le lait cru provenait de la ferme I.N.R.A., il était écrémé à 35° C.

Le lait pasteurisé (72° C, 15 s) était un lait de grand mélange provenant d'une laiterie voisine du laboratoire.

Ultrafiltration

Le lait était ultrafiltré soit sur un module Amicon équipé de membranes Hollow Fiber H10 P50 de surface 0,9 m² (étude de la concentration) soit sur un module DDS équipé de membranes GR6P du surface 9 m² (étude du séchage). Dans les deux cas, la température de traitement était comprise entre 40 et 45° C.

Concentration par évaporation

Le lait et les rétentats crus étaient concentrés sur un évaporateur à flot montant Quickfit. Les températures d'évaporation étaient comprises entre 30 et 40° C.

Le lait et les rétentats thermisés étaient concentrés par évaporation sur un évaporateur Laguillarre à flot tombant à un effet (installation pilote I.N.R.A.). Les températures d'évaporation étaient comprises entre 46 et 51° C.

Séchage

Le séchage du lait et des rétentats était réalisé par atomisation dans une tour Anhydro ayant une capacité d'évaporation de 35 kg/h. La température d'entrée d'air était de 180° C et les températures de sortie d'air étaient comprises entre 69 et 96° C.

Reconstitution du lait et des rétentats

Le lait et les rétentats étaient reconstitués par dilution des concentrés et resolubilisation des poudres dans de l'eau distillée, à température ambiante. Des études préliminaires ont montré

qu'entre 20 et 40° C, les équilibres minéraux étaient atteints en une dizaine de minutes.

Déterminations analytiques

Matières sèches et azotées

La teneur en substance sèche des échantillons était déterminée par dessiccation à l'étuve à 102 - 105° C pendant 7 h.

La teneur en matières azotées ($N \times 6,38$) était déterminée à l'aide d'un autoanalyseur Technicon.

Teneur en minéraux

La détermination de la teneur en calcium était réalisée par absorption atomique sur un appareil Techtron suivant le protocole défini par BRULÉ *et al.* [4].

Le dosage du phosphore était effectué selon la méthode préconisée par la Fédération Internationale de Laiterie (norme 33).

Analyses chromatographiques

Les surnageants d'ultracentrifugation de lait et rétentats ont été chromatographiés sur colonne Sephadex S200 avec de l'ultrafiltrat de lait dilué au 1/4.

RESULTATS

1. Equilibres minéraux dans les concentrés de lait et de rétentats

Nous avons déterminé les teneurs en éléments minéraux solubles dans les concentrés de lait pasteurisé et de ses rétentats ayant des teneurs en M.A.T. comprises entre 160 et 177 g/kg. Les taux de concentration par évaporation étaient respectivement de 5, 2,7 et 1,9 pour le lait et les rétentats 2 et 3 dont les teneurs initiales en M.A.T. étaient de 32,8, 63,3 et 97,9 g/kg. Les concentrations en calcium et phosphore solubles n'augmentent pas proportionnellement aux taux de concentration (tab. 1). C'est ainsi que dans le lait évaporé concentré 5 fois, le déficit en calcium soluble est de 0,90 g/kg et celui du phosphore de 1,10 g/kg. Cette diminution des teneurs en éléments minéraux solubles est plus faible dans les rétentats évaporés puisque le taux de concentration de la fraction soluble est d'autant plus faible que le taux initial en M.A.T. est élevé. Les teneurs en calcium et phosphore insolubilisés par rapport aux matières azotées totales sont plus faibles dans les rétentats que dans le lait. Les quantités de calcium et de phosphore insolubilisés sont respectivement de 5,6 et 6,8 g/kg M.A.T. dans le lait, de 2 et 1,9 dans le rétentat 2, de 0,8 et 0,9 dans le rétentat 3 (fig. 1). Ces valeurs ne sont pas proportionnelles aux taux de concentration par évaporation qui sont

fig. 1

Teneurs en calcium et phosphore insolubilisés dans les concentrés de lait et de rétentats.

TABLEAU 1

Composition du lait et rétentats initiaux et concentrés (g/kg) par évaporation

		Lait	Rétentats	
			2	3
Matière sèche totale du produit initial		90,5	125,8	163,0
Matière azotée totale du produit initial		32,8	63,3	97,9
Facteur de concentration par évaporation		5,0	2,7	1,9
Matière sèche totale du concentré		451,4	343,3	309,6
Matière azotée totale du concentré		160,4	167,0	177,0
Calcium soluble	produit initial	0,33	0,33	0,32
	concentré	0,74	0,57	0,50
Phosphore soluble	produit initial	0,44	0,42	0,40
	concentré	1,09	0,80	0,60
Calcium soluble fixé		0,90	0,34	0,11
Phosphore soluble fixé		1,10	0,33	0,16

respectivement de 5, 2,7 et 1,9. Le déplacement du calcium et phosphore de la phase soluble vers la phase colloïdale est d'autant plus important que le taux de concentration par évaporation est élevé.

2. Equilibres salins dans le lait et rétentats reconstitués à partir de concentrés

Des concentrés de lait et rétentats dont les teneurs en M.A.T. oscillaient entre 160 et 170 g/kg ont été redilués à l'eau et analysés une heure après la reconstitution (tab. 2). Les différences entre les teneurs initiales et celles obtenues après reconstitution diminuent avec la teneur en M.A.T. Ces différences sont de 0,05 g/kg pour le calcium et le phosphore dans le cas des laits traités thermiquement alors qu'elles sont de 0,07 et 0,08 g/kg dans le cas de lait cru ; elles sont insignifiantes entre celles des rétentats initiaux et reconstitués sauf pour les rétentats préparés à partir de lait cru. Les quantités de calcium et phosphore insolubilisés par rapport à la matière azotée totale diminuent considérablement avec la teneur en M.A.T. du rétentat initial comme le montre la figure 2. Les teneurs en phosphore insolubilisé sont légèrement plus élevées que celles du calcium.

TABLEAU 2

Teneurs en calcium et phosphore solubles dans des laits et rétentats reconstitués à partir de concentrés (g/kg)

	M.A.T. (g/kg)	Calcium		Phosphore	
		initial	reconstitué	initial	reconstitué
a	Lait	32,8	0,33	0,28	0,43
	Rét. 2	63,3	0,33	0,32	0,41
	Rét. 3	98,0	0,32	0,32	0,39
b	Lait	30,0	0,33	0,28	0,39
	Rét. 2	55,0	0,33	0,30	0,39
	Rét. 3	80,0	0,33	0,33	0,39
c	Lait	29,0	0,36	0,29	0,42
	Rét. 2	60,0	0,36	0,32	0,42
	Rét. 3	94,0	0,36	0,31	0,42

a : Lait chauffé à 72° C pendant 15 s.

b : Lait chauffé à 80° C pendant 50 s.

c : Lait cru.

fig. 2

A : lait pasteurisé.

B : lait cru.

Teneurs en calcium et phosphore non resolubilisés dans le lait et rétentats reconstitués à partir de concentrés.

TABLEAU 3

Teneurs en calcium et phosphore solubles (g/kg) dans du lait et rétentats reconstitués à partir de poudres
(calcium initial du lait 0,33 et phosphore initial 0,39)

	M.A.T. (g/kg)	Calcium	Phosphore
Lait	30,0	0,27	0,33
R ₂	55,0	0,30	0,36
R ₃	80,0	0,33	0,40
R ₄	157,0	0,43	0,44

3. Equilibres salins dans les laits et rétentats reconstitués à partir de poudre

Teneurs en éléments minéraux solubles

Les teneurs en calcium et phosphore solubles dans les produits reconstitués à partir des poudres diffèrent de celles des produits initiaux. Comme nous le voyons dans le tableau 3, le lait reconstitué a un déficit de 0,060 g de calcium et 0,060 g de phosphore soluble, alors que le rétentat R₄ (M.A.T. : 157 g/kg) reconstitué a un excédent de 0,100 g de calcium et de 0,050 g de phosphore solubles. La différence entre produit initial et produit reconstitué n'est pas significative pour le rétentat R₃ (M.A.T. : 80 g/kg).

TABLEAU 4

Teneurs en calcium et phosphore (g/kg) solubles de lait et rétentats reconstitués à partir de poudres obtenues à différentes températures de sortie de tour

	t°C	Phosphore	Calcium
Lait M.A.T. : 30,5 g/kg	73	0,37	0,32
	79	0,37	0,32
	88	0,36	0,32
	96	0,38	0,32
R ₂ M.A.T. : 62,3 g/kg	71	0,41	0,41
	79	0,41	0,41
	91	0,40	0,40
R ₃ M.A.T. : 84,8 g/kg	69	0,47	0,50
	79	0,48	0,51
	92	0,50	0,54

fig. 3

Profils chromatographiques (S 200) de la fraction soluble de lait cru (A) de lait reconstitué (B) et de rétentat reconstitué (C) à partir de poudres.

L'effet de la température de l'air en sortie de la tour de séchage sur les teneurs en calcium et phosphore solubles du lait et des rétentats reconstitués est présenté dans le tableau 4 ; dans le cas du lait et du rétentat R₂ (M.A.T. : 62,3 g/kg), les différences ne sont pas significatives (< 1 p. 100). Par contre, dans le cas du rétentat R₃ (M.A.T. : 84,8 g/kg), on note une légère progression des teneurs en éléments solubles pour des températures de l'air comprises entre 69° C et 92° C. Cette élévation est de 6 p. 100 pour le phosphore et de 8 p. 100 pour le calcium.

Analyses chromatographiques de la fraction saline

La figure 3 représente le diagramme d'élution du calcium et phosphore solubles des surnageants obtenus par ultracentrifugation de lait frais et de lait et rétentat reconstitués à partir de poudres sur colonne Sephadex S200. Les profils sont très différents ; on note dans le lait reconstitué un déplacement du phosphore et surtout du calcium vers la fraction de poids moléculaire élevé. Le profil d'élution du surnageant du rétentat reconstitué à 157 g/kg de matières azotées totales est intermédiaire entre celui du lait frais et celui du lait reconstitué.

DISCUSSION

La concentration du lait par évaporation provoque un accroissement de la force ionique, un abaissement du pH et une augmentation de l'activité du calcium ionique. Les modifications des caractéristiques de la phase solvante ainsi que la faible solubilité du PO_4HCa favorisent le déplacement du calcium et phosphore vers la fraction micellaire. Ainsi, pour un facteur de concentration de l'ordre de 5, la teneur en calcium soluble n'est multipliée que par 2,2 et celle du phosphore soluble que par 2,5 : le taux de fixation du calcium est de 54 p. 100 et celui du phosphore de 50 p. 100, ce qui correspond respectivement à 4,5 mM et 7,1 mM par litre de lait. Ces résultats confirment ceux de Vujicic et Deman [16].

Les sels déplacés de la fraction soluble vers la fraction micellaire au cours de l'évaporation du lait correspondraient d'après les rapports molaires à un mélange de PO_4HCa et de $(\text{PO}_4\text{H})_2 = \text{Ca}$. La reconstitution du lait à partir du concentré s'accompagne d'une résolubilisation partielle du calcium et phosphore qui est respectivement de 3,25 mM et 5,16 mM. Le rapport molaire du calcium et phosphate non résolubilisés est du même ordre de grandeur que celui des sels fixés pendant l'évaporation, à savoir 0,64. Les teneurs en sels non résolubilisés dans le cas d'un lait cru sont légèrement plus importantes que dans le cas des laits pasteurisés mais le rapport molaire du calcium et phosphore est identique. Ainsi, au cours de la pas-

teurisation se produit un déplacement minéral de la même nature mais moins important que celui qui se réalise pendant l'évaporation. Cette évolution du phosphate et du calcium entre les phases micellaire et soluble, est étroitement liée à la solubilité du phosphate de calcium laquelle diminue avec la température [5, 13].

La concentration des protéines du lait par ultrafiltration ne modifie pas les caractéristiques physicochimiques de la phase solvante. Ainsi, lors du traitement de lait par ultrafiltration, les teneurs en calcium et phosphore solubles subissent très peu de variation comme l'ont signalé BRULÉ *et al.* [4]. Le taux de concentration de la phase soluble par évaporation sera d'autant plus faible que la teneur initiale en protéines sera élevée, sachant que le facteur limitant de la concentration est la teneur en protéines. Ainsi le déplacement du phosphate et du calcium au cours de l'évaporation est d'autant plus faible que la teneur initiale en protéines est élevée. Dans les phases aqueuses de R₂ (M.A.T. : 63,3 g/kg) et de R₃ (M.A.T. : 97,9 g/kg) concentrées par évaporation respectivement 2,7 et 1,9 fois, les déplacements du calcium sont de 3,15 mM et 1,44 mM et ceux du phosphore de 4,00 mM et 2,70 mM. La réversibilité de ces déplacements minéraux lors de la reconstitution est pratiquement totale lorsque la fixation du calcium et du phosphore est inférieure à 20 p. 100.

La complexation des éléments minéraux solubles observée au cours de l'évaporation s'accroît au cours du séchage du lait et la réversibilité des équilibres salins n'est pas totale dans le lait reconstitué à partir de poudre puisqu'on note un déficit de 0,060 g de calcium et de 0,060 g de phosphore soluble, soit respectivement 1,5 mM et 2 mM. Le déficit en éléments minéraux solubles diminue avec le taux initial en protéines ; il est de 0,030 g pour le calcium et le phosphore dans le rétentat 2 (M.A.T. : 55 g/kg) et nul dans le rétentat 3 (M.A.T. : 80 g/kg). Dans le rétentat 4 (M.A.T. : 157 g/kg), on note un excès de 0,100 g de calcium et de 0,050 g de phosphore, soit 2,5 mM et 1,5 mM. De tels résultats ne peuvent s'expliquer que par une légère solubilisation de sels minéraux de la fraction micellaire consécutive au séchage. Nous pensons que la répartition des éléments minéraux dans la phase soluble des produits reconstitués à partir de poudre est sous la dépendance de deux phénomènes : un transfert des sels phosphocalciques solubles vers la phase micellaire pendant la phase d'évaporation et une solubilisation de sels micellaires consécutive à une hydrolyse partielle des caséines pendant le séchage. Le premier de ces phénomènes serait d'autant plus important que le taux de concentration de la phase soluble est élevé alors que le second serait plus dépendant de la concentration en protéines. De tels résultats ont été observés par Aurouze [3] au cours d'une étude sur la stabilité thermique des laits et rétentats. La libération des matières azotées et phosphoriques non protéiques a été observée également par Alais *et al.* [2] dans les laits chauffés à 120° C. Cette libération se produirait à une température d'autant plus basse que la teneur

en protéines, ou le degré de pureté des protéines, serait élevée. En effet, lorsque nous regardons l'effet de la température de l'air de sortie de la tour de séchage sur les teneurs en éléments solubles, il n'est pas significatif dans le cas du lait et rétentat 2 (M.A.T. : 62,3 g/kg) alors qu'il l'est dans le cas du rétentat 3 (M.A.T. : 84,8 g/kg).

Le profil chromatographique de la fraction minérale soluble du lait cru et du lait et rétentat reconstitué met bien en évidence que le séchage a un effet non seulement sur les teneurs en calcium et phosphore mais également sur la nature des sels solubles. Dans le lait reconstitué on a un déplacement important du calcium vers les fractions de hauts poids moléculaires, ce qui résulte probablement de la formation de sels complexes par association de citrate et phosphate de calcium. Le profil du rétentat reconstitué est intermédiaire entre celui du lait cru et celui du lait reconstitué, ce qui confirme que les modifications résultant du transfert de la phase soluble vers la phase colloïdale sont moins importantes.

De l'ensemble de ces résultats nous pouvons conclure que l'effet de la concentration par évaporation et du séchage sur les équilibres salins est d'autant plus faible que la teneur initiale en protéines est élevée ; toutefois, il ne semble pas souhaitable d'atteindre des taux en protéines supérieurs à 8 p. 100, concentration à partir de laquelle se solubilisent des sels phosphocalciques micellaires. Compte tenu des répercussions de modifications des équilibres salins sur les caractéristiques physico-chimiques des micelles de caséines [14, 7], nous pouvons émettre l'hypothèse que le séchage de rétentats de lait dont la teneur en protéines est comprise entre 6 et 8 p. 100 devrait avoir moins de conséquences d'ordre technologique en fabrication fromagère que le séchage du lait.

Résumé

L'influence de la concentration par évaporation et du séchage sur les équilibres salins du lait et des rétentats obtenus par ultra-filtration est étudiée.

Les déplacements du calcium et phosphore de la phase soluble vers la phase colloïdale sont dépendants du taux de concentration des éléments non protéiques atteint pendant l'évaporation. Ils sont d'autant plus faibles et leur réversibilité est d'autant plus totale que le taux de concentration des solutés de la phase aqueuse est peu élevé. Les variations du degré de minéralisation des micelles au cours de l'évaporation seront plus faibles si le lait est préalablement ultra-filtré.

Le séchage de lait préalablement ultrafiltré met en évidence une altération de la fraction colloïdale ce qui se traduit par une solubilisation de phosphate et de calcium.

Summary

EFFECT OF CONCENTRATION AND DRYING ON MINERAL EQUILIBRIA OF SKIMMILK AND RETENTATES

Effect of concentration and drying on mineral equilibria in milk and milk retentates was studied.

Increase of soluble calcium and phosphorus is not proportionnal to protein concentration during evaporation. Complexation of soluble minerals by casein micelles is related to protein content; it is lower in retentates than in milk during evaporation. The more important the mineral exchange during concentration the lower the reversibility is after milk or retentate reconstitution.

During spray drying of milk retentates, solubilization of colloïdal calcium and phosphorus is observed.

Remerciements

Nous tenons à exprimer nos remerciements à M. Maubois pour l'aide et les précieux conseils qu'il nous a apportés dans la rédaction de cette publication.

Bibliographie

- [1] ALAIS (C.) and TARODO DE LA FUENTE (B.) (1970). — Effects of milk concentration on the salts equilibria and on properties of lactic curds. *Milchwissenschaft*, 25, 514-519.
- [2] ALAIS (C.), JOLLES (P.) et KIGER (N.) (1966). — Dégradation des protéines du lait au cours du chauffage : libération de substances azotées et phosphorées non protéiques. Proc. 17th Int. Dairy Congr. B 341.
- [3] AUROUZE (B.) (1978). — Stabilité thermique comparée des rétentats d'ultrafiltration et des laits concentrés par évaporation. Mémoire fin études E.N.S.A.R.
- [4] BRULÉ (G.), MAUBOIS (J. L.) et FAUQUANT (J.) (1974). — Etude de la teneur en minéraux des produits obtenus lors de l'ultrafiltration du lait sur membrane. *Le Lait*, 54, 600-615.
- [5] BRULÉ (G.), REAL DEL SOL (E.), FAUQUANT (J.) and FIAUD (C.) (1978). — Mineral salts stability in aqueous phase of milk: influence of heat treatment. *J. Dairy Sci.*, 61 (9), 1225-1232.
- [6] BRULÉ (G.) and FAUQUANT (J.) (1981). — Mineral balance in skim milk and milk retentate; effect of physicochemical characteristics of the aqueous phase. *J. Dairy Res.*, 48, 91-97.

- [7] CARROLL (J.), THOMPSON (M. P.) and MELNYCHY (N. P.) (1971). — Gelation of concentrated skimmilk. Electron microscopic study. *J. Dairy Sci.*, 54, 1245-1252.
 - [8] CHERREY (G.) (1977). — Les laits reconstitués dans la fabrication des fromages. *Tech. Lait.*, 912, 37-41.
 - [9] LE GRAET (Y.) et MAUBOIS (J. L.) (1979). — Fabrication de fromages à pâte fraîche à partir de poudres de rétentat ou de préfromage. *Rev. Lait. Fr.*, 373, 23-26.
 - [10] MAUBOIS (J. L.), MOCQUOT (G.) et VASSAL (L.) (1973). — Procédé de traitement du lait et de sous-produits laitiers. Brevet français n° 73 01 117.
 - [11] MAUBOIS (J. L.) et FAUCONNEAU (G.) (1977). — Les choix possibles dans le domaine de la technologie laitière pour résoudre les problèmes des excédents laitiers. C.R. Journées I.T.E.B., 141-150.
 - [12] PANNETIER (J.) (1978). — Procédé de fabrication de fromages, produits pour sa mise en œuvre et produits obtenus. Brevet français n° 2 379 257.
 - [13] PIERRE (A.) and BRULÉ (G.) (1981). — Mineral and protein equilibria between colloidal and soluble phase of milk at low temperature. *J. Dairy Res.*, 48, 417-428.
 - [14] RAMANAUSKAS (R.), URBENE (S.) and PASERPSKENE (M.) (1975). — Effect of concentration of milk suitability for cheese making. *Dairy Sci. Abstr.*, 37 (8), 492.
 - [15] SCHMIDT (D. G.) und BUCHHEIM (W.) (1968). — Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Kaseiteilchen in sterilisierter eingedickter Magermilch. *Milchwissenschaft*, 23, 505-509.
 - [16] VUJICIC (I.) and DEMAN (J. M.) (1966). — Soluble colloidal equilibria of constituents of concentrated milk. *Milchwissenschaft*, 21, 346-349.
-