



HAL
open science

Coagulation présure du lait et des rétentats d'ultrafiltration. Effets de divers traitements thermiques

C Ferron-Baomy, Jl Maubois, G Garric, Jp Quiblier

► **To cite this version:**

C Ferron-Baomy, Jl Maubois, G Garric, Jp Quiblier. Coagulation présure du lait et des rétentats d'ultrafiltration. Effets de divers traitements thermiques. *Le Lait*, 1991, 71 (4), pp.423-434. hal-00929256

HAL Id: hal-00929256

<https://hal.science/hal-00929256>

Submitted on 11 May 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Coagulation présure du lait et des retentats d'ultrafiltration. Effets de divers traitements thermiques

C Ferron-Baumy¹, JL Maubois^{2*}, G Garric¹, JP Quiblier²

¹ Union laitière normande, laboratoire de recherches, 50890 Condé-sur-Vire;

² INRA, laboratoire de recherches de technologie laitière, 65 rue de St-Brieuc,
35042 Rennes Cedex, France

(Reçu le 4 janvier 1991; accepté le 29 mars 1991)

Résumé — Les effets d'une large gamme de traitements thermiques (70 °C – 1 min à 160 °C – 0,1 s) sur la dénaturation des protéines solubles du lait et sur les conséquences de cette dénaturation sur les deux phases de la coagulation par la présure ont été étudiés. Le suivi de la libération du caséinomacropéptide (CMPt) à l'aide d'une nouvelle méthodologie chromatographique a permis de confirmer et de préciser la diminution de la vitesse initiale d'hydrolyse et de la teneur finale en CMPt, en fonction de l'intensité des traitements thermiques. Ces observations, jointes à celles réalisées sur les cinétiques de formation et de raffermissement du gel présure, sont en bonne concordance avec l'hypothèse avancée récemment par plusieurs auteurs à propos du rôle primordial des mécanismes électrochimiques dans la formation de ce gel. Si la concentration par ultrafiltration des laits chauffés ne modifie pas la phase primaire de l'action de la présure, il semblerait qu'elle conduise à l'abaissement du potentiel électronégatif des micelles, ce qui a pour conséquence de rétablir partiellement l'aptitude à la coagulation des laits UHT.

coagulation présure / traitement thermique / caséinomacropéptide / lait / ultrafiltration / dénaturation

Summary — Milk and retentate rennet coagulation. Effects of several heat treatments. Effects of a wide range of heat treatments (70 °C – 1 min; 160 °C – 0.1 s) on whey protein denaturation and consequently on the 2 phases of rennet coagulation were studied. Release of caseinomacropéptide (CMPt) was followed with a new chromatographic method which allowed determination of the decrease in the initial hydrolytic rate and final content of CMPt according to the intensity of the heat treatment. These data combined with those on kinetics of clotting and increase in curd firmness agreed well with the hypothesis recently developed by several authors regarding to the major role of electrochemical mechanisms in rennet milk coagulation. Although concentration of heated milks by ultrafiltration did not modify the primary phase of rennet action, it seems that it could decrease electronegative micellar potential and so partially restore rennet coagulation in UHT milks.

rennet coagulation / heat treatment / caseinomacropéptide / milk / ultrafiltration / denaturation

* Correspondance et tirés à part

INTRODUCTION

Le traitement thermique du lait permet, en fonction de son intensité, de détruire les flores banale, pathogène ou sporulée contaminantes et donc de répondre à divers critères d'épuration d'ordres hygiénique ou technologique. Il a été aussi proposé pour accroître le rendement fromager (Marshall, 1986; Van Hooydonk *et al*, 1987).

Mais le chauffage du lait conduit à un allongement des temps de coagulation par la présure et à un coagulum moins ferme que celui obtenu avec le même lait non chauffé (Powell et Palmer, 1935; Kannan et Jenness, 1961). Il est maintenant bien établi que ces deux phénomènes sont la conséquence de la formation d'un complexe thermo-induit entre la caséine κ et la β -lactoglobuline, complexe réduisant l'accessibilité des liaisons Phe₁₀₅-Met₁₀₆ de la caséine κ à la chymosine, en nombre proportionnel à l'intensité du chauffage (Dalglish, 1990; Reddy et Kinsella, 1990). Toutefois, les études réalisées par ces derniers auteurs n'ont porté que sur des laits chauffés à des températures inférieures à 100 °C, ne permettant pas la destruction des formes sporulées des microorganismes.

La restauration de l'aptitude à la transformation fromagère des laits traités thermiquement a fait l'objet de nombreuses propositions parmi lesquelles on peut citer :

- le réajustement de la teneur en calcium soluble et ionisé par addition de chlorure de calcium (Dill et Roberts, 1959; Kannan et Jenness, 1961; Schultz et Ashworth, 1974; Amram *et al*, 1982), ou bien par acidification à pH 5,6, suivie d'une neutralisation à pH 6,6 (Singh *et al*, 1988);
- la concentration en protéines par ultrafiltration (Maubois *et al*, 1972).

L'objectif de la présente étude a été d'établir, dans un premier temps, les effets d'une large gamme de traitements thermiques (70 à 160 °C) sur la dénaturation des protéines solubles contenues dans des laits soumis ultérieurement à une opération de concentration par ultrafiltration, puis, dans un second temps, de préciser les conséquences de cette dénaturation sur les deux phases de l'action de la présure : phase primaire appréhendée par le suivi de la libération du caséinomacropéptide à l'aide d'une nouvelle méthodologie (Léonil et Mollé, 1991), et phase secondaire appréhendée à l'aide de l'équipement Formagraph.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Laits et rétentats utilisés

Environ 100 l de lait entier cru de grand mélange, provenant de la laiterie Bridel (L'Hermitage 35590, France) étaient totalement écrémés à 50 °C, à l'aide d'une écrémeuse Westfalia DD 100Z.

Les traitements thermiques inférieurs à 100 °C étaient réalisés à l'aide d'un pasteurisateur Stoutz Actini ayant un débit de 200 l·h⁻¹. Les traitements de type UHT étaient réalisés dans un stérilisateur UHT direct (Laguilharre, Rueil-Malmaison, France) ayant un débit de 150 l·h⁻¹. Le chauffage du lait à 160 °C – 0,1 s dit type HHT (Esnouf et Abou Mansour, 1990) était réalisé sur une installation expérimentale pilote ayant un débit de 100 l·h⁻¹. Après traitements thermiques, les laits étaient refroidis et stockés une nuit à 4 °C.

Les rétentats d'ultrafiltration (facteur de concentration variant de 1 à 4) étaient obtenus, à partir des laits écrémés traités thermiquement, par ultrafiltration en batch, sur une installation Romicon (Woburn, États-Unis) équipée d'une cartouche PM 50 de 1,3 m². La température d'ultrafiltration était de 50 °C. Les pressions d'entrée et de sortie étaient respectivement de 1,9 et 0,6 bars, la vitesse de recirculation de 1,7 m·s⁻¹. Les rétentats étaient refroidis et conservés une nuit à 4°C.

Déterminations analytiques

Dosage de la matière azotée totale (MAT)

Les teneurs en matières azotées totales (Nt x 6,38) étaient déterminées par la méthode macro-kjeldhal, à l'aide du système Técator (Humeau, Nantes, France).

Dosage de l'azote non caséinique (NCN)

La détermination de l'azote non caséinique était effectuée par dosage de l'azote total dans le surnageant obtenu après précipitation isoélectrique des caséines, selon la méthode de Aschaffenburg et Drewry (1959).

Dosage de l'azote non protéique (NPN)

Les teneurs en azote non protéique étaient déterminées par dosage de l'azote total dans le surnageant obtenu après précipitation de la totalité des protéines en présence d'acide trichloracétique à 12%, selon la méthode de Aschaffenburg et Drewry (1959).

Dosage des protéines de lactosérum

Les teneurs en β -lactoglobuline et en α -lactalbumine non dénaturées étaient déterminées par chromatographie HPLC, comme indiqué par Fauquant *et al* (1985). La précision des résultats obtenus par cette méthode de dosage est de l'ordre de 10%.

Dosage du calcium

Les teneurs en calcium total et soluble étaient déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique, comme indiqué par Brulé *et al* (1974). Avant dosage, les échantillons étaient réchauffés à 30 °C et maintenus 1 h à cette température.

Dosage du caséinomacropéptide total (CMPt)

La teneur en CMPt des laits et des retentats soumis à l'action de 50 μ l d'extrait de présure à

520 mg de chymosine par litre pour 100 ml d'échantillon était déterminée en fonction du temps d'empréurage, au pH initial du lait, comme indiqué par Léonil et Mollé (1991). Pour chaque cinétique effectuée, on déterminait le temps de prise du lait à l'aide du Formagraph.

Appréciation de l'aptitude à la coagulation

L'aptitude à la coagulation présure des laits était appréciée à l'aide du Formagraph (Foss Electric, France) par la mesure du temps de prise (R), de la vitesse d'organisation du coagulum (K_{20}) et de la fermeté du coagulum, après un temps de durcissement équivalent à une fois le temps de prise (aR) (Zannoni et Annibaldi, 1981; Mc Mahon et Brown, 1982).

Les échantillons de lait étaient maintenus à 30 °C pendant 1 h afin de rétablir les équilibres minéraux et micellaires. Dix ml de lait étaient empréurés, à la température de 30 °C, à l'aide de 200 μ l d'une solution de présure commerciale diluée comme précédemment. L'aptitude à la coagulation était déterminée, soit au pH initial des laits, soit après une standardisation à pH 6,50, à l'aide d'acide chlorhydrique N/10.

La dénaturation des protéines solubles était calculée comme suit :

$$\frac{(\text{NCN}_{\text{lait cru}} - \text{NPN}_{\text{lait cru}}) - (\text{NCN}_{\text{lait chauffé}} - \text{NPN}_{\text{lait chauffé}})}{\text{NCN}_{\text{lait cru}} - \text{NPN}_{\text{lait cru}}} \times 100$$

Celle de la β -lactoglobuline et le α -lactalbumine était calculée comme suit :

$$\frac{\beta\text{-lactoglobuline}_{\text{lait cru}} - \beta\text{-lactoglobuline}_{\text{lait chauffé}}}{\beta\text{-lactoglobuline}_{\text{lait cru}}} \times 100$$

Traitement statistique des résultats

L'exploitation statistique des données a été effectuée à l'aide du logiciel STATITCF (ITCF, Paris). L'étude des relations entre les variables mesurant l'aptitude à la coagulation et les caractéristiques

téristiques physico-chimiques des laits traités thermiquement a porté sur la recherche systématique des relations linéaires significatives à $\alpha = 0,05$, à partir des matrices des corrélations linéaires simples.

RÉSULTATS

Dénaturation des protéines solubles

L'effet des différents traitements thermiques étudiés sur la dénaturation des protéines du lactosérum est illustré par la figure 1. Un traitement thermique de 70 °C pendant 1 min entraîne une dénaturation de l'ordre de 5% alors que le maintien du lait à 90 °C – 1 min conduit à une insolubilisation de 42% des protéines solubles. Ces valeurs sont en bon accord avec celles observées par Harland *et al* (1952), Larson et Roller (1955), Hillier et Lyster (1979), Dannenberg et Kessler (1988).

Comme attendu, le mode de chauffage utilisé (injection directe de vapeur) pour les traitements à température supérieure à 100 °C n'induit qu'une dénaturation modérée, variant entre 48% (117 °C – 15 s) et 24% (160 °C – 0,1 s). Ces valeurs sont également en accord avec celles de Burton *et al* (1959), Cerf et Hermier (1973), Esnouf et Abou Mansour (1990).

Sur la figure 1, est aussi représentée l'évolution du taux de dénaturation de la β -lactoglobuline et de l' α -lactalbumine, en fonction des différents traitements thermiques étudiés, évolution appréhendée par l'analyse HPLC des lactosérums. Les valeurs observées confirment la plus grande thermosensibilité, au pH du lait, de la β -lactoglobuline par rapport à l' α -lactalbumine (Renner, 1974; Bernal et Jelen, 1985). Le rôle déterminant joué par la β -lactoglobuline dans les mécanismes de dénaturation thermique est également traduit par la valeur du coefficient de corré-

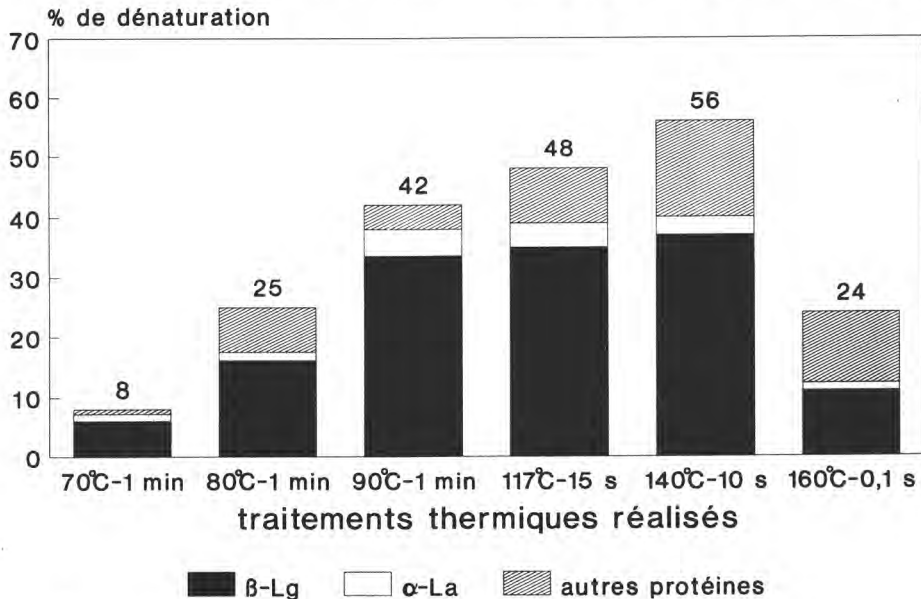


Fig 1. Taux de dénaturation des protéines sériques.
Whey protein denaturation rate.

lation ($r = 0,92$) entre les quantités de β -lactoglobuline dénaturée et le taux de dénaturation de l'ensemble des protéines du lactosérum (tableau I).

Modifications des formes salines du calcium

Aucun effet significatif des traitements thermiques étudiés n'a été trouvé sur le rapport Ca soluble sur Ca total. Ceci est probablement à relier avec le protocole méthodologique mis en place. Les déterminations étaient en effet effectuées après refroidissement à 4 °C pendant 16 h, ce qui conduit à une resolubilisation quasi totale du calcium ayant migré vers la micelle durant le chauffage (Alais, 1984).

Cinétique de libération du caséinomacropéptide (CMPt)

La figure 2 illustre les cinétiques de libération du CMPt dosé, selon Léonil et Mollé (1991), après action de la présure sur les

laits ayant subi différents traitements thermiques. L'accroissement de l'intensité du traitement thermique n'influence pas l'allure générale des courbes, mais diminue la vitesse initiale et la teneur finale en CMPt (tableau II). La réduction des vitesses initiales d'hydrolyse de la caséine κ dans les laits chauffés est de l'ordre de 25% par rapport à celle du lait cru. Exprimée en $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, la concentration finale en CMPt chute de plus de 18,0% pour le lait UHT (140 °C – 10 s) et de 6,7% pour les traitements de 80 °C – 1 min ou de 160 °C – 0,1 s.

La figure 3 illustre les cinétiques de libération du CMPt des rétentats (FCV 1:1,8) de laits cru et chauffé à 117 °C – 15 s, comparativement aux laits dont ils sont issus; les teneurs en CMPt ont été divisées par le facteur de concentration volumique, pour permettre la comparaison avec les déterminations réalisées sur les laits. De ce fait, les vitesses initiales d'hydrolyse de la caséine κ observées sur les rétentats de laits cru et UHT sont du même ordre de grandeur que celles observées sur les laits d'origine. Il en est de même pour les teneurs finales en CMPt. À l'ex-

Tableau I. Matrice des coefficients de corrélations linéaires significatifs au seuil $\alpha = 0,05$ ($n = 10$). NS : non significatif.

Significant relationships between variables ($P > 0.05$). NS: non significant.

| | PS | β -Lg | α -La | Vi | CMPt Max |
|---------------------------|-------|-------------|--------------|-------|----------|
| PS ^a | | 0,92 | 0,65 | -0,91 | -0,90 |
| β -Lg ^b | | | 0,83 | -0,81 | -0,76 |
| α -La ^c | | | | NS | NS |
| Vi ^d | | | | | 0,94 |
| CMPt Max ^e | | | | | |
| Temps prise (R) | 0,64 | 0,58 | NS | -0,64 | -0,66 |
| K ₂₀ | 0,61 | 0,58 | NS | NS | NS |
| Fermeté aR | -0,84 | -0,77 | -0,63 | 0,70 | 0,78 |

^a Protéines solubles dénaturées; ^b β -Lg dénaturée; ^c α -La dénaturée; ^d Vitesse initiale; ^e Caséinomacropéptide max.

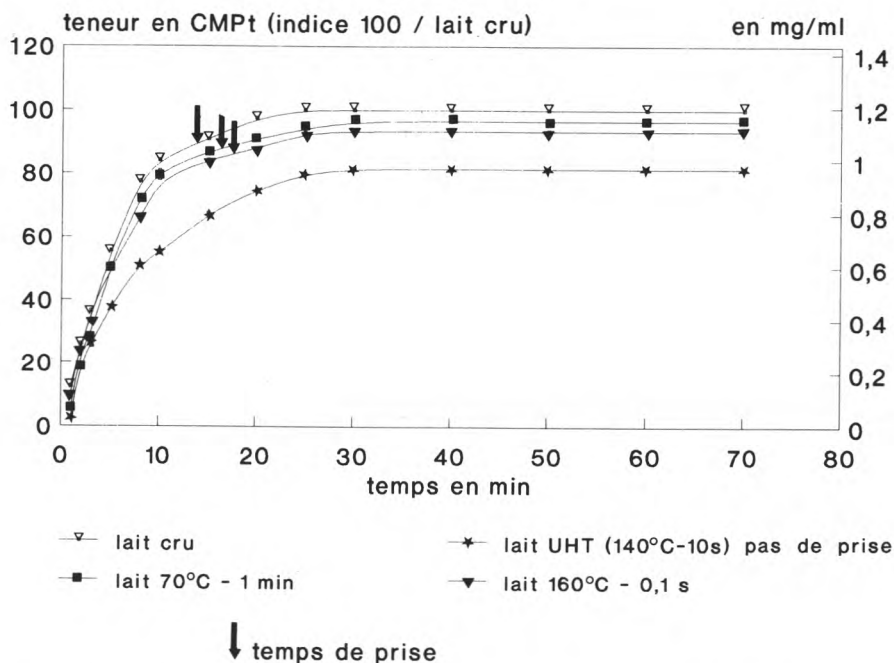


Fig 2. Cinétique de libération du caséinomacropeptide dans les laits crus et chauffés.
Kinetics of caseinomacropeptide release in raw and heated skim milks.

Tableau II. Vitesse initiale de la réaction d'hydrolyse de la caséine κ par la présure, et teneur finale en caséinomacropeptide total libéré.
Initial hydrolytic rate of the primary phase of rennet coagulation and final content of released caseinomacropeptide.

| Type | Vitesse initiale en $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ | Teneur finale en CMPt en $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ | |
|------------------------|---|---|-----|
| Lait cru | $8,0\cdot 10^{-2}$ | 1,19 | 163 |
| Lait 70 °C-1 min | $7,3\cdot 10^{-2}$ | 1,16 | 159 |
| Lait 80 °C-1 min | $7,0\cdot 10^{-2}$ | 1,11 | 152 |
| Lait 90 °C-1min | $7,1\cdot 10^{-2}$ | 1,06 | 145 |
| Lait 117 °C-15 s | $6,0\cdot 10^{-2}$ | 0,99 | 135 |
| Lait 140 °C-10 s | $6,0\cdot 10^{-2}$ | 0,97 | 133 |
| Lait 160 °C-0,1 s | $7,5\cdot 10^{-2}$ | 1,11 | 152 |
| Rétentat cru (FCV 1,8) | $14,6\cdot 10^{-2}$ | 2,40 | 328 |
| Rétentat UHT (FCV 1,8) | $11,6\cdot 10^{-2}$ | 2,00 | 274 |

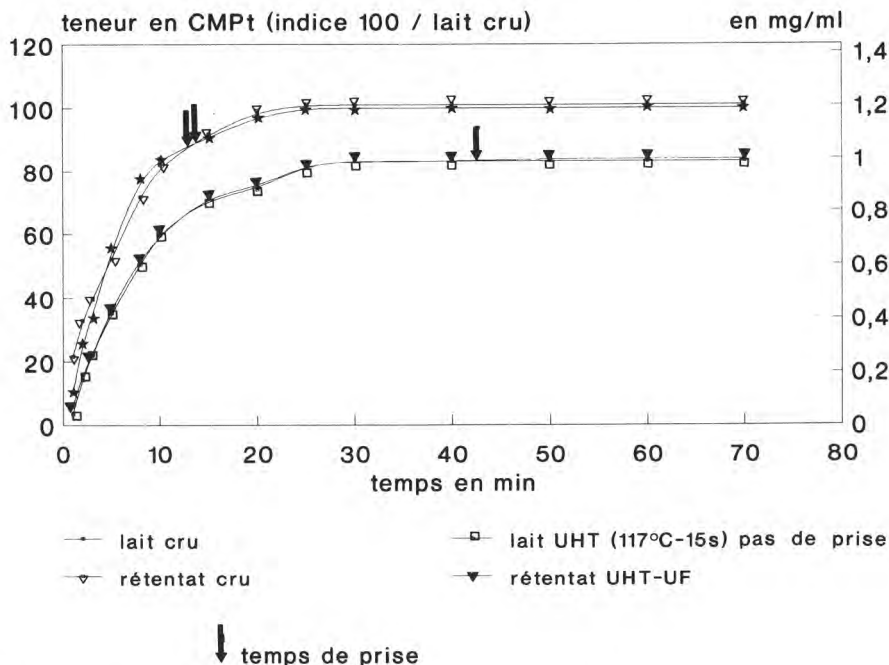


Fig 3. Cinétique de libération du caséinomacropeptide dans les laits et rétentats.
Kinetics of caseinomacropeptide release in milks and retentates.

ception des laits ayant subi un traitement UHT, qui ne coagulent plus sous l'action de la présure, la position des flèches indiquant le moment de la prise sur les courbes de libération du CMPt montre que la coagulation intervient pour un taux d'hydrolyse de 80 à 85% pour les laits, et de 82% pour les rétentats d'ultrafiltration, ce qui est en bon accord avec les résultats de Dalgleish (1979) et de Garnot et Corre (1980).

Organisation des gels et fermeté des coagulums présure

Le temps de prise, la vitesse d'organisation du gel et la fermeté du coagulum présure des laits ayant subi des traitements

thermiques inférieurs ou égaux à 70 °C – 1 min, et ramenés à pH 6,5, ne sont pas modifiés par rapport à ce qui est observé pour le lait cru (fig 4). En revanche, l'accroissement de l'intensité du traitement thermique conduit à une augmentation du temps de prise (+ 10 à 15% pour 80 °C – 1 min et 160 °C – 0,1 s, + 53% pour 90 °C – 1 min, + 216% pour 117 °C – 15 s), à un ralentissement de la vitesse d'organisation du gel, et à une diminution notable de la fermeté, des coagulums. Comme attendu, le lait chauffé à 140 °C – 10 s n'avait pas coagulé 1 h après l'emprésurage. Il en était de même pour l'échantillon de ce même lait, emprésuré à son pH initial. La vitesse d'organisation du gel issu du lait traité à 117 °C – 15 s est très lente (la valeur du K_{20} ne pouvait être appréciée en 70 min).

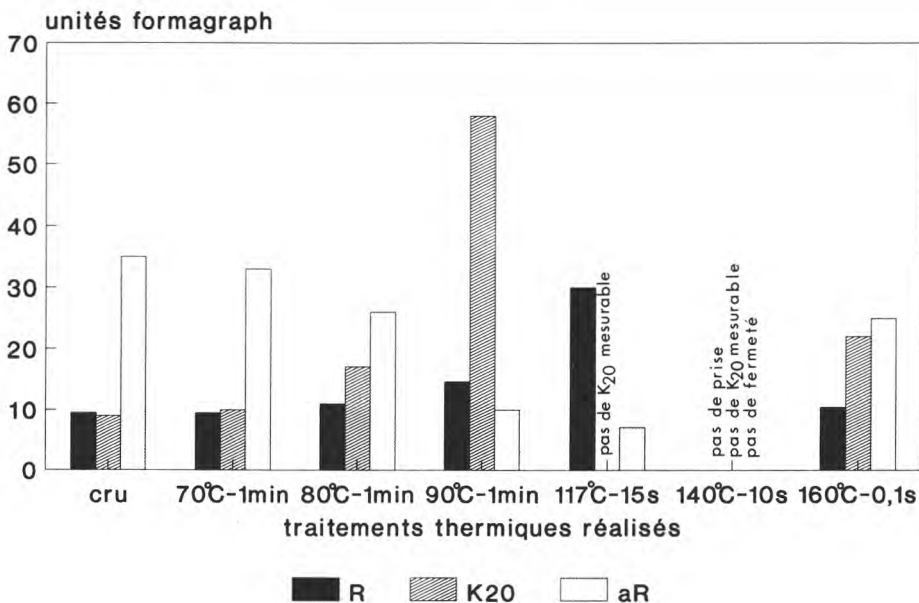


Fig 4. Temps de prise du lait, temps d'organisation et fermeté du coagulum en fonction des traitements thermiques.

Rennet clotting time, aggregation time and curd firmness in function of heat treatments.

La concentration des protéines des laits crus par ultrafiltration sur membrane ne modifie pas le temps de prise, mais accroît la fermeté des coagulums dans une proportion identique à l'accroissement de la teneur en protéines. Elle rétablit également, en grande partie, l'aptitude à la coagulation des laits traités thermiquement à 117 °C – 15 s et 140 °C – 10 s (fig 5). Le temps de prise du rétentat de lait 140 °C – 10 s devient voisin de celui du lait cru dont il est issu, lorsque le facteur de concentration est de l'ordre de 2,4. Une concentration plus poussée n'entraîne qu'une légère diminution du temps de prise du lait traité thermiquement, ce temps restant toujours supérieur au temps de prise du lait cru (fig 6). Sur la figure 6, sont également indiquées les évolutions de fermeté mesurées

avec l'appareillage Formagraph. La fermeté du coagulum présure du lait cru est retrouvée avec le rétentat de lait traité par UHT lorsque le facteur de concentration atteint 2,2. L'évolution des fermetés des coagulums présure, au-delà de 2 fois celle du coagulum du lait cru, n'a pas été représentée, car elle dépasse les limites de mesure de l'équipement utilisé.

DISCUSSION

La dénaturation thermique des protéines du lactosérum entraîne une diminution de la vitesse d'hydrolyse de la caséine par la présure ($r = -0,91$) et de la teneur finale en caséinomacropéptide glycosylé ou non ($r =$

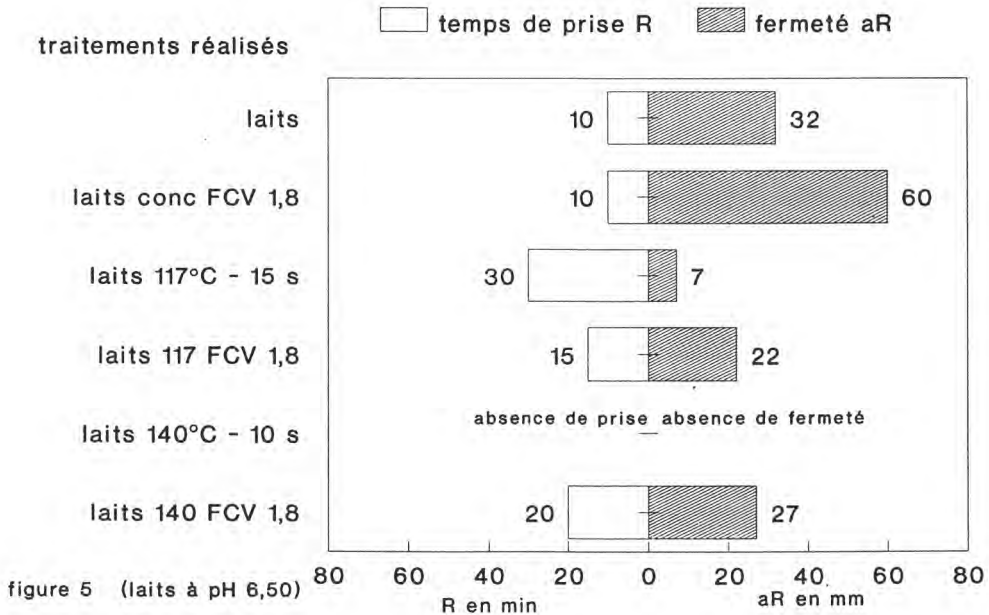


Fig 5. Temps de prise et fermeté des coagulums issus des laits et rétentats crus et chauffés.
Rennet clotting time and curd firmness in raw and heated milks and retentates.

-0,90) (tableau I). Ces effets sont principalement dus à la dénaturation de la β -lactoglobuline, qui influence à plus de 65% l'abaissement de la vitesse initiale, et à 58% la diminution de la teneur finale en CMPt. Ces résultats confirment et précisent les observations faites par Van Hooydonk *et al* (1987), Singh et Fox (1989), Dalgleish (1990), Reddy et Kinsella (1990), relatives à une plus faible hydrolyse de la caséine κ dans les laits traités thermiquement.

La comparaison des évolutions des vitesses initiales d'hydrolyse et des teneurs finales en CMPt découlant de l'action de la présure sur des laits soumis à divers traitements thermiques conduit à penser, comme Dalgleish (1990) et Reddy et Kinsella (1990), que la formation du complexe

caséine κ - β -lactoglobuline *via* les résidus cystéinyles 11 et 88 de la caséine entraîne une modification de la conformation tridimensionnelle autour de la liaison Phe₁₀₅ - Met₁₀₆. Cette modification a deux types de conséquences : d'une part, le degré d'affinité entre le site actif de la chymosine et la liaison 105-106 est abaissé (vitesse initiale d'hydrolyse en décroissance), probablement en raison de l'élévation de l'électronégativité de la molécule de caséine κ , due à la fixation de la β -lactoglobuline (Reddy et Kinsella, 1990); d'autre part, l'accessibilité stérique d'un nombre de liaisons Phe-Met, croissant avec l'intensité du chauffage devient nulle, ce qui entraîne la baisse de la teneur finale en CMPt.

Tenant compte à la fois des conclusions de Haque et Kinsella (1988) sur le rapport

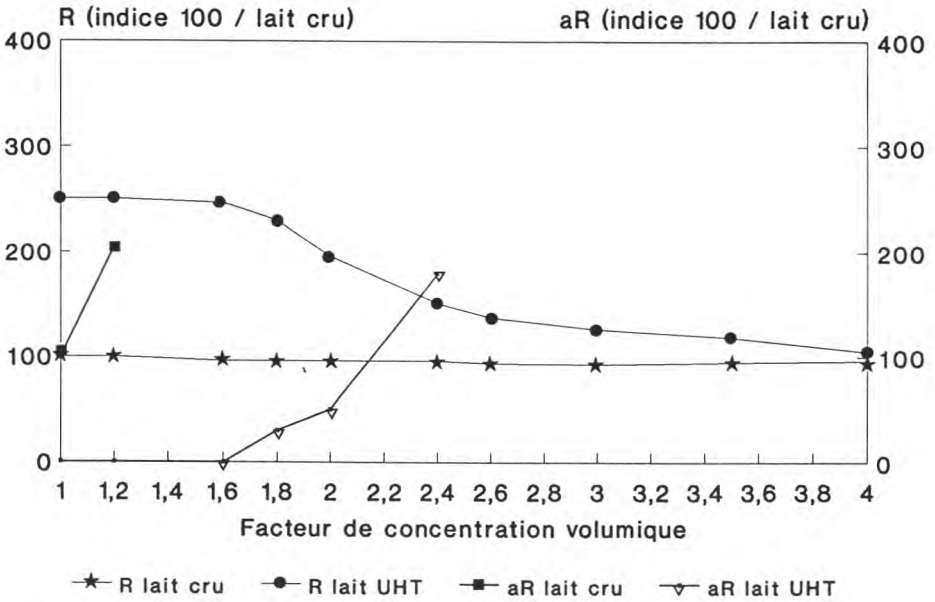


Fig 6. Évolution du temps de prise et de la fermeté du coagulum en fonction du facteur de concentration.

Evolution of rennet clotting time and curd firmness in function of concentration factor.

molaire (1:3) existant entre caséine κ et β -lactoglobuline dans le complexe thermique, et des teneurs moyennes en β -lactoglobuline des laits de cette étude ($150 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$), il apparaît que la plus grande partie de la β -lactoglobuline dénaturée est engagée dans ce complexe. Ainsi, pour le traitement $140^\circ\text{C} - 10 \text{ s}$, $30 \mu\text{mol}$ de caséine κ étant inaccessibles à la chymosine, il en découle que $90 \mu\text{mol}$ de β -lactoglobuline participent au complexe, soit 60% de la teneur du lait cru en cette protéine. L'imprécision relative de la méthode chromatographique utilisée pour appréhender la dénaturation ne permet pas de préciser si la part de la β -lactoglobuline dénaturée engagée dans le complexe est une constante, ou si elle varie en fonction de l'intensité du traitement thermique. Elle ne permet pas non plus d'appréhender si

la β -lactoglobuline dénaturée non engagée dans le complexe avec la caséine κ est associée totalement ou non avec l' α -lactalbumine dénaturée, comme suggéré par Elfagm et Wheelock (1978).

L'effet du traitement thermique des laits sur la phase primaire de l'action de la présure sur leurs rétentats d'ultrafiltration n'apparaît pas différent de celui constaté sur les laits.

Dans le lait cru, le relargage du CMPt sous l'effet de la chymosine conduit à une diminution de l'électronégativité des micelles de caséine. De ce fait, le potentiel électrocinétique de ces particules devient inférieur à la valeur seuil de -5 mV (Carlson *et al*, 1987) qui caractérise le début de l'agrégation des particules micellaires et de la formation du coagulum présure. En se

fixant sur la caséine κ sous l'effet du traitement thermique, la β -lactoglobuline diminuerait la capacité d'agrégation des particules micellaires, par augmentation de l'électronégativité, et donc des forces de répulsion électrostatique; augmentation à l'origine de l'accroissement des temps de prise et de la réduction des vitesses de raffermissement dans les laits chauffés (Dalglish, 1990). Lorsque 30 μmol de caséine κ ne sont plus hydrolysables par la chymosine, ce qui correspond à une complexation de 60% de la β -lactoglobuline initialement présente dans le lait, il n'y a plus de coagulation. Ces valeurs confirment totalement l'hypothèse émise par Dalglish (1990) entre la valeur seuil de 50% de dénaturation des protéines solubles et la non coagulabilité du lait chauffé.

La concentration par ultrafiltration des laits chauffés restaure leurs propriétés de coagulabilité par la présure, comme indiqué par Maubois *et al* (1972). Tout se passe donc comme si le rapprochement des particules micellaires dans le rétentat d'ultrafiltration diminuait les forces électrostatiques répulsives entre les molécules, et conduisait à une meilleure capacité d'agrégation des micelles caséiniques déstabilisées par la présure. Une telle hypothèse, qui se doit d'être vérifiée, est appuyée par la formation d'un coagulum dans les rétentats de lait cru à un niveau de libération du CMPt d'autant plus bas que le facteur de concentration par ultrafiltration est plus élevé (Garnot et Corre, 1980). L'abaissement des forces de répulsions électrostatiques entre molécules, qui serait dû à l'ultrafiltration des laits chauffés, permettrait la formation d'un gel par la présure; il serait détectable lorsque combiné avec celui dû au relargage du CMPt dans le milieu, il conduirait à une valeur globale inférieure aux -5 mV, avancés par Carlson *et al* (1987) comme nécessaires à la coagulation. Cette diminution des répulsions électrostatiques nous apparaît beaucoup plus

plausible que l'hypothèse avancée par Sharma *et al* (1990) selon laquelle une plus forte teneur en calcium ionisé dans les laits ultrafiltrés, serait à l'origine de la restauration de l'aptitude à la coagulation des laits chauffés. En effet, à un pH donné, la concentration par ultrafiltration ne modifie pas la répartition des formes solubles et ionisées du calcium (Brulé *et al*, 1974).

RÉFÉRENCES

- Alais C (1984) *Sciences du lait. Principe des techniques laitières*. 4^e éd Sepaic, Paris
- Amram Y, Delespaul G, Vandeweghe J, Schneid N, Lenoir J (1982) Le refroidissement du lait et son comportement en fromagerie. II. Efficacité de divers traitements de correction. *Rev Lait Fr* 404, 53-57
- Aschaffenburg R, Drewry J (1959) New procedure for the routine determination of the various non casein proteins of milk. *Int Dairy Congr* 3, 1631-1637
- Bernal V, Jelen P (1985) Thermal stability of whey proteins. A calorimetric study. *J Dairy Sci* 68, 2847-2852
- Brulé G, Maubois JL, Fauquant J (1974) Étude de la teneur en éléments minéraux des produits obtenus lors de l'ultrafiltration du lait sur membrane. *Lait* 54, 600-615
- Burton H, Franklin JG, Williams DJ, Chapman HR, Harrison AJW, Clegg LFL (1959) An analysis of the performance of an ultra high temperature milk sterilizing plant. IV. Comparison of experimental and calculated sporidial effects for a strain of *Bacillus stearothermophilus*. *J Dairy Res* 26, 221-226
- Carlson A, Hill CG, Olson NF (1987) Kinetics of milk coagulation. II. Kinetics of the secondary phase: micelle flocculation. *Biotechnol Bioeng* 29, 590-600
- Cerf O, Hermier J (1973) Thermorésistance anormale de spores bactériennes chauffées par injection directe de vapeur. *Lait* 53, 23-39
- Dalglish DG (1979) Proteolysis and aggregation of casein micelles treated with immobilized or soluble chymosin. *J Dairy Res* 46, 653-661

- Dalgleish DG (1990) The effect of denaturation of β -lactoglobulin on renneting. A quantitative study. *Milchwissenschaft* 45, 491-494
- Dannenbergh F, Kessler HG (1988) Thermodynamic approach to kinetics of β -lactoglobulin denaturation in heated skim milk and sweet whey. *Milchwissenschaft* 43, 139-142
- Dill CW, Roberts WM (1959) Relationships of heat treatment, solids-non-fat and calcium chloride to the curd tension of skim milk. *J Dairy Sci* 42, 1792-1799
- Eifagm AA, Wheelock JV (1978) Heat interaction between α -lactalbumin, β -lactoglobulin and casein in bovine milk. *J Dairy Sci* 61, 28-32
- Esnouf C, Abou Mansour E (1990) Un nouveau procédé d'injection de vapeur : application à la mise au point d'un nouveau traitement thermique du lait. *Lait* 70, 233-254
- Fauquant J, Vieco E, Brulé G, Maubois JL (1985) Clarification des lactosérums doux par agrégation thermocalcique de la matière grasse résiduelle. *Lait* 65, 1-20
- Garnot P, Corre C (1980) Influence of milk protein concentration on the gelling activity of chymosin and bovin pepsin. *J Dairy Res* 47, 103-111
- Haque Z, Kinsella JE (1988) Interaction between heated κ -casein and β -lactoglobulin: predominance of hydrophobic interactions in the initial stages of complex formation. *J Dairy Res* 55, 67-80
- Harland HA, Coulter SI, Jenness R (1952) The effect of the various steps in the manufacture on the extent of serum protein denaturation in nonfat dry milk solids. *J Dairy Sci* 35, 363-368
- Hillier RM, Lyster RLJ (1979) Whey protein denaturation in heated milk and cheese whey. *J Dairy Res* 46, 95-102
- Kannan A, Jenness R (1961) Relation of milk serum proteins and milk salts to the effects of heat treatment on rennet clotting. *J Dairy Sci* 44, 808-822
- Larson BL, Roller GG (1955) Heat denaturation of the specific serum proteins in milk. *J Dairy Sci* 38, 351-360
- Léonil J, Mollé D (1991) A method for the determination of glycomacropeptide by cation-exchange fast performance liquid chromatography and its use for following the action of chymosin in milk. *J Dairy Res* (A paraître)
- Mc Mahon DJ, Brown RJ (1982) Evaluation of Formagraph for comparing rennet solutions. *J Dairy Sci* 65, 1639-1642
- Marshall RJ (1986) Increasing cheese yields by high heat treatment of milk. *J Dairy Sci* 53, 313-322
- Maubois JL, Mocquot G, Vassal L (1972) Procédé de traitement du lait et de sous-produits laitiers. Brevet Fr n°72 00507
- Powell ME, Palmer LS (1935) Behavior of caseinate sols in a study of a hysteresis like phenomenon in the rennet coagulation of heated milk. *J Dairy Sci* 18, 401-414
- Reddy IM, Kinsella JE (1990) Interaction of β -lactoglobulin with κ -casein in micelles as assessed by chymosin hydrolysis: Effect of temperature, heating time, β -lactoglobulin concentration and pH. *J Agric Food Chem* 38, 50-58
- Renner E (1974) *Milch und Milchprodukte in der Ernährung des Menschen*. Kempten Volkswirtschafts Verlag
- Schultz DL, Ashworth US (1974) Effect of pH, calcium and heat treatment on curd tension of casein fraction fortified skim milk. *J Dairy Sci* 57, 992-997
- Sharma SK, Hill AR, Goff HD (1990) The effect of heat treatment of ultrafiltered milk on its coagulation properties. *Milchwissenschaft* 45, 432-435
- Singh H, Fox PF (1989) Heat-induced changes in casein. *Bull IDF* 238, 24-30
- Singh H, Shalabi SI, Fox PF, Flynn A, Barry A (1988) Rennet coagulation of heated milk: influence of pH adjustment before or after heating. *J Dairy Sci* 55, 205-215
- Van Hooydonk ACM, de Koster PG, Boerrigter IJ (1987) The renneting properties on heated milk. *Neth Milk Dairy J* 41, 3-18
- Zannoni M, Anibaldi S (1981) Standardization of the renneting ability of milk by Formagraph. I. *Sci Tech Latt-Casearia* 32, 79-94