



**HAL**  
open science

# **Influence des traitements thermiques sur les propriétés physicochimiques des rétentats obtenus par ultrafiltration de lait de vache et de lait de chèvre. II. Modifications des propriétés rhéologiques du lait de vache**

Alice Pierre, G. Brule, j. Fauquant

## **► To cite this version:**

Alice Pierre, G. Brule, j. Fauquant. Influence des traitements thermiques sur les propriétés physicochimiques des rétentats obtenus par ultrafiltration de lait de vache et de lait de chèvre. II. Modifications des propriétés rhéologiques du lait de vache. *Le Lait*, 1978, 58 (579\_580), pp.575-594. <hal-00928808>

**HAL Id: hal-00928808**

**<https://hal.science/hal-00928808v1>**

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.



HAL Authorization

# **Influence des traitements thermiques sur les propriétés physicochimiques des rétentats obtenus par ultrafiltration de lait de vache et de lait de chèvre**

## **II. Modifications des propriétés rhéologiques du lait de vache**

par

Alice PIERRE, G. BRULE et J. FAUQUANT

La dénaturation thermique des protéines solubles des rétentats de lait a fait l'objet d'une précédente publication (Pierre *et al.*, 1977). Le présent travail est une étude des propriétés rhéologiques des rétentats après chauffage. L'influence de la composition des rétentats (teneur en protéines, teneur en matière sèche, addition de matière grasse) sur leur viscosité a été étudiée par Culioli *et al.* (1974) et Randhahn (1976), par contre, celle des facteurs physico-chimiques (pH, température) n'a été que peu abordée. Les résultats obtenus sur le comportement rhéologique des laits concentrés sont plus nombreux, notamment en ce qui concerne l'application des températures élevées : influence d'un préchauffage du lait (Greenbank, 1927 ; Baucke, 1970), d'un chauffage du concentré (Beeby, 1966), de la durée de conservation (Baucke, 1970) ; cependant, ils ne sont pas extrapolables aux rétentats d'ultrafiltration en raison de la différence de composition des produits.

Nous avons donc étudié les modifications des propriétés rhéologiques des rétentats sous l'action de traitements thermiques effectués dans différentes conditions. Puis, nous avons essayé d'expliquer les phénomènes observés en précisant quelles espèces moléculaires étaient en jeu et quels types de réactions chimiques se produisaient ; de plus, nous avons cherché à déduire de nos résultats quelle était la microstructure des différents constituants du lait dans les rétentats.

### **MATERIEL ET METHODES**

Les conditions expérimentales relatives à l'origine du lait, la conduite de l'ultrafiltration et des traitements thermiques étaient identiques à celles que nous avons déjà décrites (Pierre *et al.*, 1977).

Les protéines solubles ont été préparées par ultrafiltration d'un lactosérum provenant de la coagulation par la présure d'un lait écrémé de grand mélange, puis lavées et lyophilisées ; la poudre obtenue contenait 74 p. 100 de protéines et 70 p. 100 de protéines non précipitables à pH 4,6.

Le phosphocasinat de calcium était obtenu par ultracentrifugation d'un rétentat de lait cru (100 g de protéines par kg) pendant 1 h 30 à 22 000 g à la température de 30° C ; le culot était lavé à deux reprises avec de l'ultrafiltrat dans les mêmes conditions d'ultracentrifugation et enfin dispersé dans ce même milieu pour obtenir la teneur en protéines souhaitée. Il était préparé au moment de l'utilisation.

La séparation de la phase soluble des rétentats a été réalisée par ultracentrifugation à 78 000 g pendant 1 h à la température de 50° C.

La teneur en protéines des laits et des rétentats a été déterminée à partir du dosage de l'azote à l'autoanalyseur Technicon (N x 6,38). Le dosage des groupements -SH libres totaux a été fait selon la méthode de Beveridge (1974). Le blocage des -SH était réalisé en additionnant 0,3 mM de N-éthylmaléimide (N.E.M.) par gramme de protéine.

Les mesures de viscosité étaient réalisées par détermination directe des contraintes de cisaillement à l'aide d'un viscosimètre à cylindres coaxiaux de type Couette (Rhéotest II). Les mesures ont été faites à 25° C à une vitesse de déformation de 1 312 s<sup>-1</sup>, sauf mention contraire.

## RESULTATS

### 1. Influence de l'intensité du traitement thermique

Des rétentats à différentes teneurs en protéines, obtenus par ultrafiltration d'un même lait cru, ont été séparés en parties aliquotes, l'une d'elles étant conservée sans traitement, les autres chauffées pendant 30 mn à des températures comprises entre 55° C et 90° C. Après refroidissement à 25° C (30 mn environ), la viscosité de chaque échantillon a été déterminée (fig. 1). Dans les produits chauffés à 55° C, il se produit une diminution de la viscosité par rapport à celle des échantillons non traités : la différence est faible dans le cas du lait et des rétentats ayant moins de 100 g de protéines par kg, mais apparaît sur la figure pour les rétentats plus concentrés ; elle augmente avec la teneur en protéines : — 9 p. 100, — 14 p. 100, — 29 p. 100 de la valeur initiale pour des rétentats contenant respectivement 104,0, 149,6, 170,7 de protéines par kg. Aux températures comprises entre 65° C et 75° C se produit une brusque augmentation de la viscosité dont l'amplitude est fonction de la teneur en protéines (fig. 1). Dans le lait, la viscosité passe de 1,5 à 1,6 centipoise, dans le rétentat à 170,7 g de protéines par kg, de 37,2 à 319 cP ; dans les rétentats

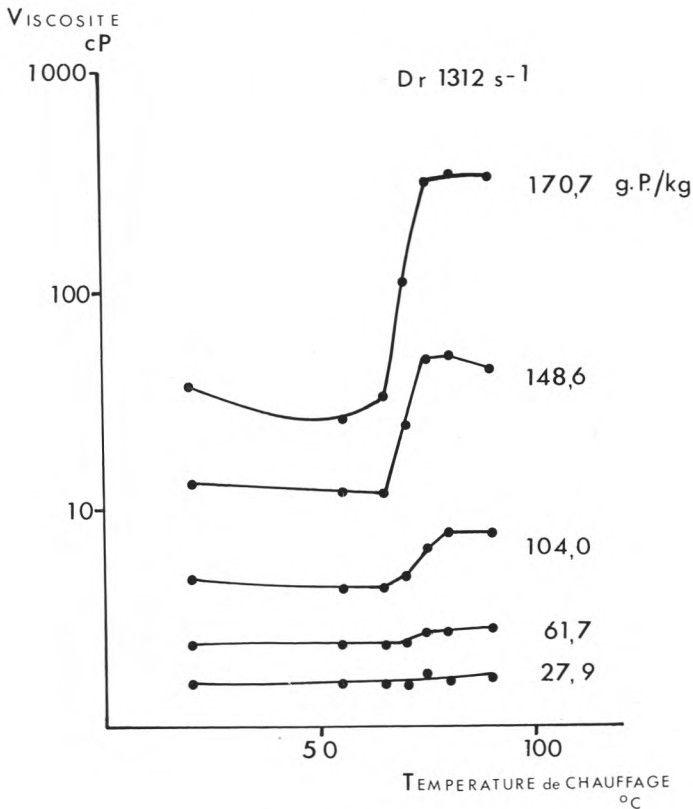


fig. 1

Evolution de la viscosité de rétentats à différentes teneurs en protéines en fonction de l'intensité du traitement thermique.

les plus concentrés, l'augmentation s'amorce à une température plus faible.

L'augmentation de la viscosité est progressive dans le temps et fonction de la durée du chauffage : la figure 2 montre l'évolution de la viscosité d'un rétentat (176,5 g P/kg), mesurée à la température du chauffage (75° C) en fonction du temps. Elle passe de 7 cP à 31 cP après 30 mn à 75° C (fig. 2).

## 2. Comparaison de l'effet des traitements thermiques effectués avant ou après ultrafiltration

Nous avons préparé deux rétentats ayant sensiblement la même teneur en protéines (162 g/kg), l'un à partir de lait cru (L) l'autre à

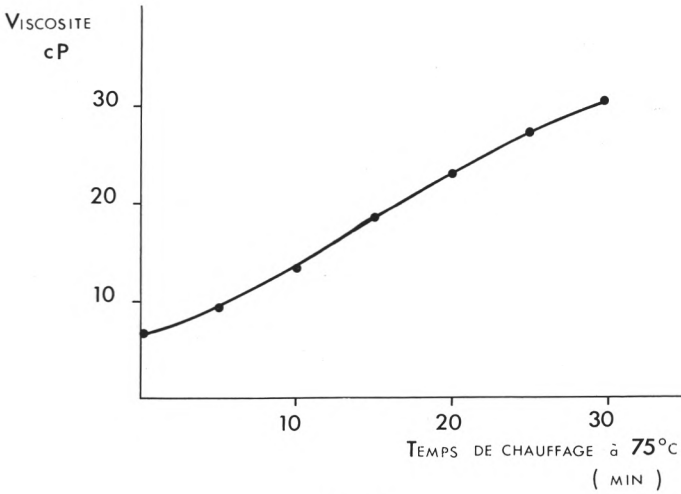


fig. 2

Evolution au cours du temps de la viscosité d'un rétentat (176,5 g de protéines par kg) maintenu à 75° C. Mesure effectuée à la température du chauffage.

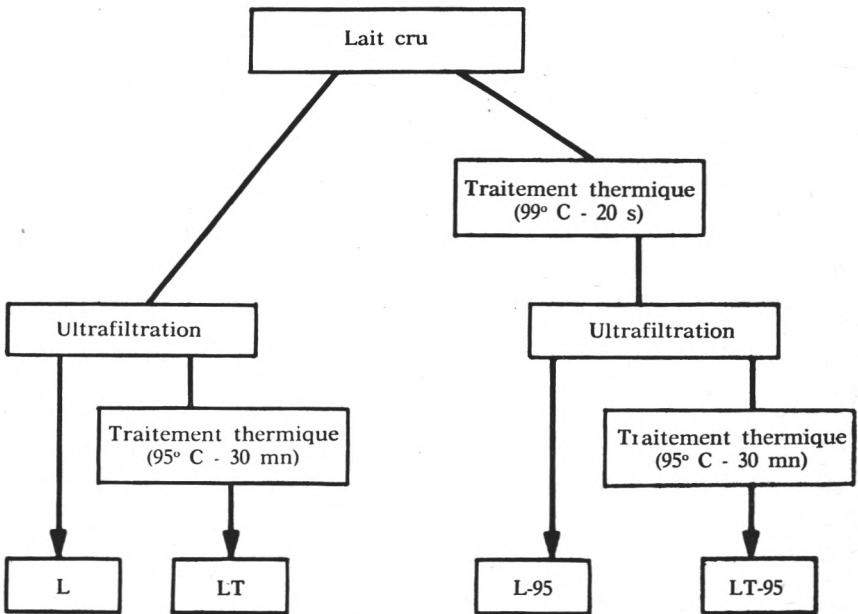


TABLEAU 1

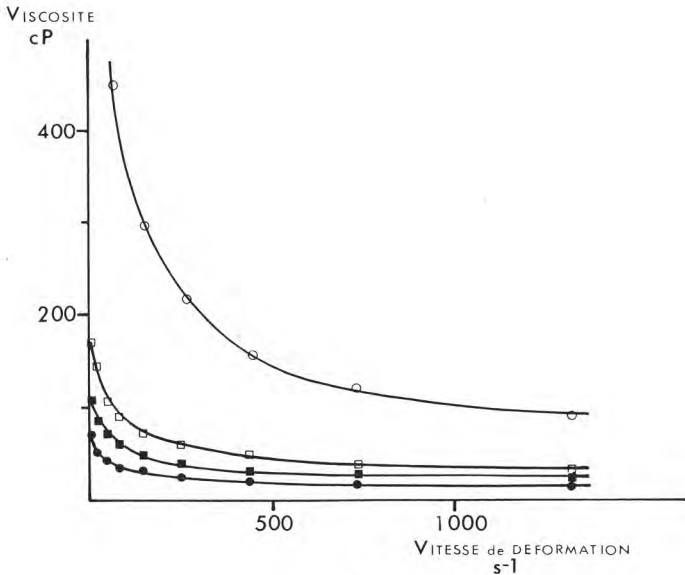


fig. 3

Effet de différents traitements thermiques du lait ultrafiltré sur la viscosité des rétentats (162 g de protéines par kg). Rétentat de lait cru (L) ●, de lait chauffé (LT) ■ ; rétentat chauffé de lait cru (L-95) ○ et de lait chauffé (LT-95) □.

partir de lait ayant subi un traitement thermique (LT) de manière à obtenir une dénaturation totale des protéines solubles, soit deux passages successifs dans un pasteurisateur à 99° C pendant 20 s. Une fraction de chacun de ces rétentats a été chauffée à 95° C pendant 30 mn, puis refroidie à 25° C (L-95, LT-95) ; les traitements sont résumés sur le tableau 1. La viscosité des quatre rétentats a été mesurée à plusieurs vitesses de déformation (fig. 3). On remarque que le comportement non newtonien des rétentats à cette teneur en protéines, est accentué par les traitements thermiques. Le rétentat de lait cru (L) a la viscosité la plus faible à toutes les vitesses de déformation utilisées. Le rétentat de lait chauffé (LT) a une viscosité 1,5 fois plus forte aux vitesses de déformation élevées, et l'écart s'accroît aux vitesses de déformation inférieures. Le traitement thermique effectué sur le lait cru (L-95) augmente considérablement sa viscosité à toutes les vitesses de déformation (x 5 pour  $Dr = 1312 \text{ s}^{-1}$ ) ; la viscosité du rétentat de lait chauffé n'augmente que légèrement (x 1,3) après un chauffage du rétentat (LT-95).

Plus la vitesse de déformation est faible, plus est accentuée la différence entre les quatre échantillons. La différence entre les échan-

tillons de rétentat aux vitesses de déformation faibles apparaît mieux si on compare les contraintes de cisaillement  $\tau$  ( $\tau = \eta Dr$ , produit de la viscosité  $\eta$  par la vitesse de déformation  $Dr$ ) (fig. 4).

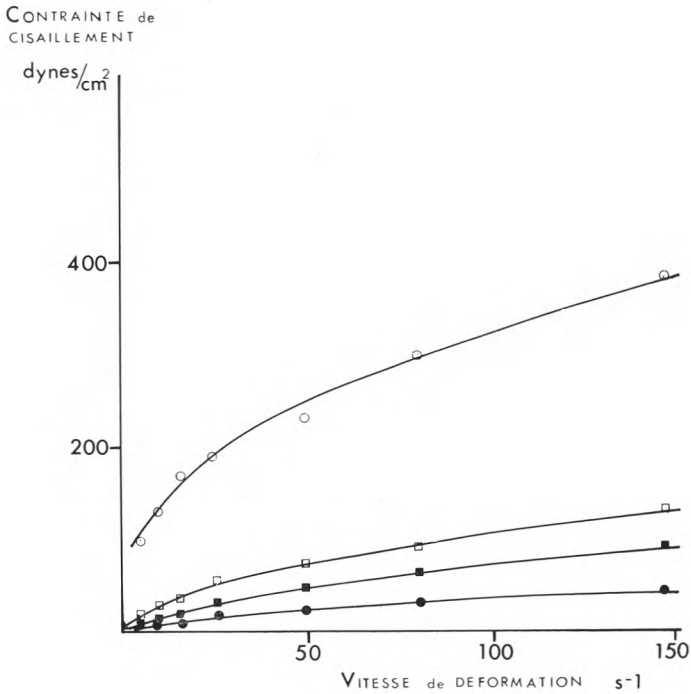


fig. 4

Relation entre contrainte de cisaillement et vitesse de déformation dans le lait ultrafiltré après différents traitements thermiques. Teneur en protéines des rétentats 162 g/kg. (L) ●, (LT) ■ ; (L-95) ○, (LT-95) □.

Dans une expérience ultérieure, nous avons étudié l'influence de la teneur en protéines totales des rétentats sur les différences de propriétés rhéologiques observées après application des quatre types de traitement. La teneur en protéines des rétentats a une incidence sur l'amplitude des différences observées ; on voit sur la figure 5 que pour des teneurs en protéines inférieures à 155 g/kg, seul le rétentat de lait cru chauffé après ultrafiltration (L-95) a une contrainte de

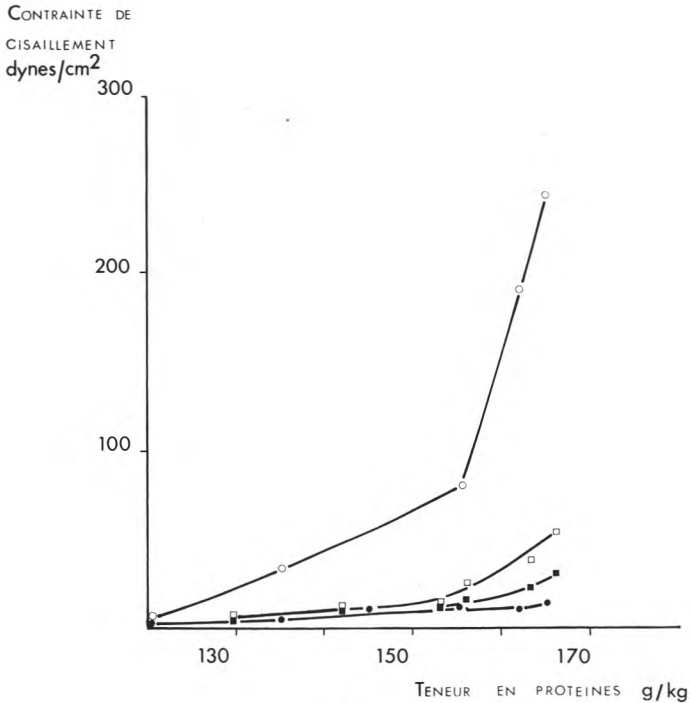


fig. 5

Influence des traitements thermiques sur la contrainte de cisaillement des rétentats à différentes teneurs en protéines. (L) ●, (LT) ■ ; (L-95) ○, (LT-95) □.  $Dr = 27 \text{ s}^{-1}$ .

cisaillement supérieure aux trois autres (x 4 environ). Au-delà de la valeur de 155 g/P kg, la contrainte de cisaillement du (L-95) augmente brutalement indiquant une gélification du produit. Pour les autres rétentats, on note seulement au-delà de cette valeur une augmentation lente de la contrainte de cisaillement avec la teneur en protéines.

### 3. Dilution des rétentats chauffés

Le gel obtenu par chauffage des rétentats a été refroidi à la température de 25° C, puis dilué avec de l'ultrafiltrat à pH 6,7 jusqu'à obtention d'une teneur en protéines correspondant à celle de rétentats moins concentrés. Ainsi, à partir de rétentats contenant 83,9 - 130,1 - 164,4 g de protéines par kg et chauffés 30 mn à 95° C, nous avons préparé des rétentats contenant 57,5 - 83,9 - 130,1 g P/kg. La viscosité de ces rétentats a été mesurée et comparée à celle de réten-

tats obtenus directement par ultrafiltration puis chauffés. Les rétentats redilués ont une viscosité plus élevée que celle des rétentats normaux (tab. 2), d'autant plus que le rétentat ayant servi à la préparation était plus riche en protéines. Si on effectue des dilutions à partir d'un rétentat non chauffé et que l'on compare comme précé-

TABLEAU 2

Influence de la teneur en protéines d'un rétentat au moment du chauffage sur la viscosité de ses dilutions à même teneur en matières azotées

Teneur en protéines totales du rétentat obtenus (g/kg)	Viscosité (cp, 25° C, Dr 1312 s <sup>-1</sup> ) de rétentats obtenus			
	directement par ultrafiltration puis chauffés (1)	par dilution d'un rétentat chauffé (1) ayant une teneur en protéines (g/kg) de		
		83,9	130,1	164,4
57,5	2,5	2,8	3,1	3,7
83,9	5,0	—	5,0	6,0
130,1	15,0	—	—	21,0

(1) 95° C 30 mn.

demment la viscosité des produits obtenus à celle des rétentats crus normaux, on observe (tab. 3) une viscosité légèrement supérieure dans les rétentats redilués. La différence de viscosité entre rétentat redilué et rétentat normal est beaucoup plus faible lorsqu'on compare des rétentats crus que chauffés.

#### 4. Effet du chauffage sur les différents constituants protéiques du lait

Dans le but de comprendre les phénomènes qui se produisent lors du chauffage des rétentats, il était intéressant de connaître les modifications subies par chaque fraction protéique du lait, protéines solubles et caséine, lorsqu'elle se trouve seule en solution.

TABLEAU 3

Comparaison de la viscosité de rétentats obtenus par dilution avec celle des rétentats témoins

Teneur en protéines totales du rétentat obtenu (g/kg)	Viscosité (cp, 25° C, Dr : 1312 s <sup>-1</sup> ) d'un rétentat obtenu			
	directement par ultrafiltration		par dilution	
	cru	chauffé (1)	d'un rétentat cru (176,5 gP)	d'un rétentat chauffé (1) (176,5 gP)
176,5	35,0	210,0	—	—
149,8	12,8	46,0	15,3	88,0
114,2	5,9	9,9	6,8	22,0
91,1	4,0	5,5	4,6	10,5
57,0	2,7	3,2	3,1	4,6
29,8	2,1	2,3	2,3	3,0

(1) 95° C 30 mn.

Nous avons déterminé la concentration de gel pour des protéines solubles dissoutes dans de l'ultrafiltrat ; des solutions contenant de 5 à 60 g de protéines par kg étaient portées à 95° C pendant 30 mn, puis refroidies ; pour des teneurs comprises entre 25 et 40 g, la solution présente des agrégats protéiques répartis dans une phase liquide ; les solutions contenant 45 g de protéines ou plus se transformaient sous l'action du chauffage en gel ferme et homogène. Ces résultats sont en accord avec ceux de Schmidt (1978) qui a étudié l'action de traitements thermiques sur des solutions aqueuses de protéines solubles et observé une gélification pour des concentrations supérieures ou égales à 50 g P/kg.

La viscosité d'une solution de caséinate (189 g/kg) a été étudiée à l'état cru puis après un chauffage à 70° C ou 90° C pendant 30 mn. Les mesures ont été effectuées à 25° C et à plusieurs vitesses de déformation. On observe (fig. 6) une importante diminution de la viscosité sous l'action du chauffage : un traitement du caséinate à 90° C réduit

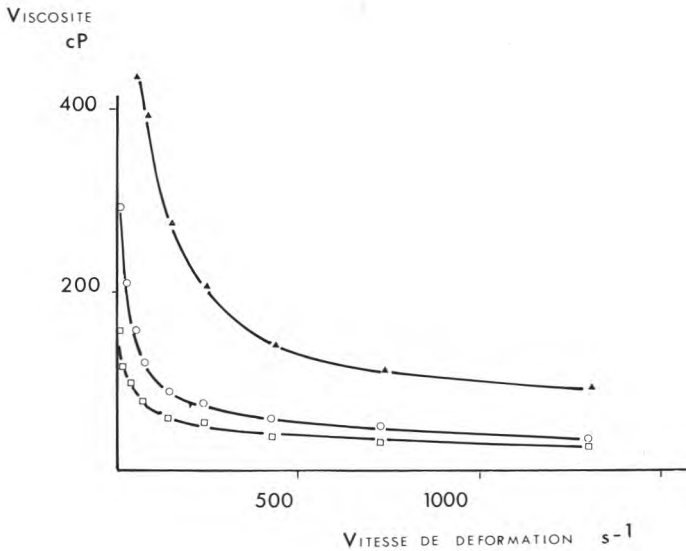


fig. 6

Effet des traitements thermiques sur la viscosité d'une solution de caséinate à 189 g de caséine par kg (cru ▲, 70° C ○, 90° C ◻).

la viscosité de 70 p. 100 environ à la vitesse de déformation de  $1\,312\text{ s}^{-1}$  ; aux vitesses plus faibles, la différence est encore plus importante (fig. 7) : la solution passe d'un état à caractéristique plastique à un état proche des liquides newtoniens. Dans des solutions de caséinate moins concentrées (121 et 103 g P/kg), la viscosité mesurée à la vitesse de déformation  $1\,312\text{ s}^{-1}$  passe de 12,2 et 7,8 cP respectivement avant chauffage, à 7,6 et 4,8 cP après chauffage à 90° C, soit une diminution de 37 p. 100 dans les deux cas, par rapport au produit cru.

## 5. Analyse chimique de laits ultrafiltrés

Afin de déterminer si le chauffage des rétentats provoquait la formation de liaisons de haute énergie de type S-S entre les différentes protéines, nous avons étudié en particulier la teneur en groupements SH avant et après chauffage, et l'incidence d'un blocage des SH sur l'évolution de la viscosité au cours du chauffage. Les analyses concernant l'influence des traitements thermiques sur les groupements SH ont été réalisées sur des solutions de protéines solubles dans de l'ultrafiltrat, à des concentrations proches de celles où elles se trouvent dans les rétentats ; on n'observe pas de modification dans la teneur en SH après un chauffage à 95° C pendant 30 mn

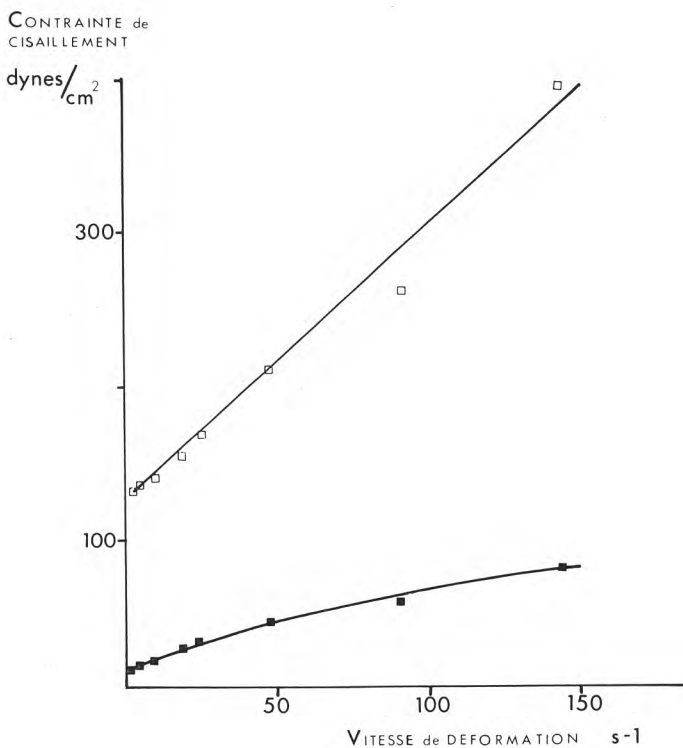


fig. 7

Relation entre contrainte de cisaillement et vitesse de déformation dans une solution de caséinate crue (□) ou chauffée (■).

(tab. 4). Dans un rétentat, la teneur en groupements SH n'est que peu modifiée par le traitement thermique.

Nous avons réalisé un blocage des SH dans les rétentats de lait cru, puis ces rétentats ont été chauffés 30 mn à 95° C. Nous avons observé dans tous les rétentats ayant une teneur en protéines égale ou supérieure à 90 g/kg, la formation d'un gel de type « protéines solubles », c'est-à-dire, une structure non réversible, solide même à 95° C. Par contre, les rétentats témoins, non traités par la NEM subissaient une augmentation de viscosité, mais restaient fluides à 95° C.

Nous avons étudié la répartition des protéines des rétentats entre le culot et le surnageant lors d'une ultracentrifugation pour déterminer quel était le volume de la phase aqueuse solvante pour les protéines solubles dans les rétentats et pré-

TABLEAU 4

Influence d'un chauffage (95° C 30 mn) sur la teneur en SH totaux des protéines solubles

	Teneur en protéines (g/kg)		Teneur en SH ( $\mu$ M p. g. PS)	
	solubles 4,6	totales	avant chauff.	après chauff.
Solution de protéines solubles	25	25	29,1	30,4
	45	45	27,4	29,6
Rétentat de lait	32,9	164,4	26,4	25,4

ciser la microstructure des laits ultrafiltrés. Dans le tableau 5 sont rassemblés les résultats relatifs à un lait et à cinq rétentats ayant différentes teneurs en matières azotées. La teneur en protéines solubles du surnageant (tab. 5, dernière colonne « (3) - (2) »), est une évaluation de la concentration réelle de protéines solubles dans la phase solvante des rétentats. Il est possible de comparer cette valeur expérimentale à la concentration théorique calculée à partir de la teneur en protéines solubles du rétentat de départ et d'une évaluation du volume de la phase aqueuse solvante dans le rétentat. La teneur en protéines solubles des rétentats utilisés dans le calcul doit être diminuée de la fraction des protéines solubles qui sont éliminées par la centrifugation (vraisemblablement les immunoglobulines). L'évaluation de cette fraction a été faite d'après les résultats obtenus sur le lait (tab. 5) en faisant la différence entre teneur en protéines solubles dans le lait et dans son surnageant de centrifugation, soit  $5,5 - 4,6 = 0,9$  g/kg et en négligeant, dans ce cas, le volume des micelles ; pour les rétentats d'ultrafiltration, la teneur en protéines solubles centrifugeables est évaluée à partir de la valeur obtenue pour le lait, compte tenu du facteur de concentration (tab. 6).

Le volume de la phase aqueuse solvante du rétentat peut être calculé, en adoptant, soit l'hypothèse d'une perméabilité des micelles aux protéines solubles (hypothèse 1), soit celle de leur exclusion (hypothèse 2). Dans le premier cas, la phase aqueuse solvante sera donnée par la quantité d'eau totale (1 000 - extrait sec total) diminuée de la quantité d'eau non solvante liée à la caséine ; l'eau liée à la

TABLEAU 5

Répartition des fractions azotées dans les laits ultrafiltrés avant et après centrifugation (g/kg)

Echantillon	Facteur de concentration	Composition avant centrifugation				Composition du surnageant		
		protéines totales	azote non caséine x 6,38 (1)	azote non protéique x 6,38 (2)	protéines solubles (1) - (2)	protéines totales	azote non caséine x 6,38 (3)	protéines solubles (3) - (2)
1	1	29,0	7,0	1,5	5,5	6,5	6,1	4,6
2	2,6	75,0	15,6	1,5	14,1	15,7	15,0	13,5
3	4,0	117,7	23,2	1,5	21,7	29,3	24,8	23,3
4	4,9	141,4	27,0	1,5	25,5	39,2	31,7	30,2
5	6,2	179,5	33,1	1,5	31,6	52,3	42,1	40,6

caséine a été évaluée à 0,55 g/g de caséine (Geurts, 1974). La teneur en caséine peut être exprimée à partir de la teneur en protéines totales  $x$ , dont elle représente 80 p.100 ; par ailleurs, l'extrait sec total est peu différent de  $x + 50$  (où 50 représente l'extrait sec de l'ultrafiltrat). Ainsi la phase aqueuse solvante ( $\gamma_1$ ) dans l'hypothèse 1 sera donnée par :

$$(1) \quad \begin{aligned} \gamma_1 &= 1000 - (x + 50) - (0,55 \times 0,8 x) \\ \text{soit } \gamma_1 &= 950 - 1,44 x \end{aligned}$$

Dans la deuxième hypothèse, si l'hydratation de la caséine est de 3,4 g/g de caséine (Dewan, 1972), la phase aqueuse solvante  $\gamma_2$  sera :

$$(2) \quad \begin{aligned} \gamma_2 &= 1000 - (x + 50) - (3,4 \times 0,8 x) \\ \text{soit } \gamma_2 &= 950 - 3,7 x \end{aligned}$$

TABLEAU 6

Calcul de la teneur en protéines solubles non centrifugeables des laits ultrafiltrés

Echantillon	Facteur de concentration FC	Teneur en protéines solubles totales g/kg (a)	Teneur en protéines solubles centrifugeables g/kg (b = 0,9* FC)	Teneur en protéines solubles non centrifugeables g/kg (a)-(b)
1	1	5,5	0,9	4,6
2	2,6	14,1	2,3	11,8
3	4,0	21,7	3,6	18,1
4	4,9	25,5	4,4	21,1
5	6,2	31,6	5,6	26,0

\* Teneur en protéines solubles non centrifugeables du lait.

Dans le tableau 7, sont comparées les teneurs en protéines solubles théoriques calculées selon les deux hypothèses décrites, et la teneur en protéines solubles des surnageants de centrifugation. Il apparaît que l'expérience vérifie l'hypothèse 1. La phase aqueuse d'imbibition des micelles est donc accessible aux protéines solubles.

TABLEAU 7. — Calcul de la teneur en protéines solubles dans la phase aqueuse des rétentats

Echantillon	Teneur en P.S. non centrifug. des rétentats g/kg (a-b)	Teneur en eau solvante du rétentat (g/kg)		Teneur théorique en P.S. dans l'eau solvante (g/kg)		Teneur en P.S. du surnageant de centrifugation g/kg (3) - (2)
		Hyp. 1 $\gamma_1$	Hyp. 2 $\gamma_2$	Hyp. 1 (a-b)/ $\gamma_1$	Hyp. 2 (a-b)/ $\gamma_2$	
1	4,6	909	841	5,1	5,5	4,6
2	11,8	845	673	13,9	17,5	13,5
3	18,1	785	515	23,0	35,1	23,3
4	21,1	752	427	28,0	49,4	30,2
5	26	599	286	43,4	90,9	40,6

## DISCUSSION

L'effet d'un traitement thermique sur la viscosité des rétentats est différent selon la température choisie pour le chauffage : après 30 mn à 55° C, la viscosité est plus faible que dans le rétentat cru, à 65° C et pour les températures supérieures, elle augmente fortement ; les variations sont d'autant plus importantes que la teneur en protéines totales est grande. Si on rapproche ces résultats de ceux que nous avons obtenus d'une part sur la dénaturation des protéines solubles dans les rétentats (Pierre *et al.*, 1977), d'autre part sur la viscosité des solutions de caséinate ou de protéines solubles, il semble que l'évolution de la viscosité dans les rétentats serait la résultante de deux phénomènes. A 55° C, la diminution de viscosité serait due au caséinate ; aux températures supérieures, l'influence de la dénaturation des protéines solubles serait prépondérante.

Si le lait est chauffé préalablement à l'ultrafiltration, les rétentats obtenus sont légèrement plus visqueux que ceux du lait cru, mais un chauffage ultérieur des rétentats ne modifie que peu leur viscosité. Une augmentation importante de la viscosité ne se produit que si sont réunies deux conditions : teneur en protéines élevée et protéines solubles à l'état natif dans le rétentat avant le chauffage. Beeby (1966) avait montré l'influence d'un préchauffage du lait sur l'évolution de la viscosité d'un lait concentré et il avait observé que les laits fortement préchauffés donnent des laits concentrés à viscosité élevée mais peu susceptibles de modification lors de chauffages ultérieurs ; par contre, les laits n'ayant subi qu'un léger préchauffage donnent des laits concentrés plus fluides mais dont la viscosité augmente beaucoup sous l'action des traitements thermiques. Les observations que nous avons faites sur les rétentats sont similaires à celles de Beeby sur les laits concentrés.

Hostettler (1965) a mis en évidence une augmentation de la viscosité du lait après traitement thermique et il a étudié la taille des micelles de caséine dans les laits crus ou chauffés, grâce à la microscopie électronique. Il a montré que la stérilisation (117° C - 15 mn) provoque une augmentation de la taille des micelles ; à une température plus basse (95° C quelques secondes), il n'observe que peu de différence avec le lait cru. Les résultats de Kalab (1976) le conduisent aux mêmes conclusions ; Smietana (1977) cependant, étudiant un lait chauffé à 92° C pendant 15 s, met en évidence une augmentation nette des tailles micellaires. Dans les solutions de caséinate, chauffées en l'absence de protéines solubles, nous observons une diminution de la viscosité, qu'il est possible d'interpréter, à la suite de Whitnah (1959), comme une diminution du volume particulaire, due à une réduction de l'hydratation. L'effet des traitements thermiques sur la taille des micelles serait donc différent dans le lait en présence des protéines solubles et dans les solutions de caséinate.

Nous pensons qu'il se produit dans le lait et les rétentats sous l'action de la chaleur une « matérialisation » des protéines solubles, passant de la forme soluble à l'état d'agrégats particuliers, augmentant le volume de la phase dispersée. Ces agrégats seraient soit libres, soit, pour certains, fixés sur les micelles dont ils augmentent la taille. Ils seraient responsables de la différence de viscosité observée entre rétentats de lait cru (L) et rétentats de lait chauffé avant l'ultrafiltration (LT).

Pour interpréter ces résultats, nous avons été amenés à formuler une hypothèse sur la répartition stérique des protéines du rétentat au niveau moléculaire. La micelle de caséine est une structure lâche dans laquelle sont capables de pénétrer des protéines de taille importante (Ribadeau-Dumas, 1970 b) : la myoglobine ( $M = 17\ 000$ ), la carboxypeptidase A ( $M = 34\ 660$ ) ; nous pensons que c'est également le cas pour l' $\alpha$ -lactalbumine ( $M = 14\ 100$ ) et la  $\beta$ -lactoglobuline ( $M = 18\ 000$ ) lorsqu'elles sont à l'état natif dans le lait. Lors de la concentration par ultrafiltration, la phase de dispersion des micelles de caséines s'enrichirait de plus en plus en protéines solubles et une plus grande partie d'entre elles serait incluse dans les micelles, ou au contact de leur surface. Une partie de l'eau d'hydratation des micelles (à l'exclusion de l'eau non solvante liée aux protéines) serait ainsi disponible pour solubiliser les protéines. Lors d'un chauffage des rétentats, la dénaturation des protéines solubles les immobiliserait à l'intérieur de la micelle et, par leur encombrement mécanique, elles empêcheraient son affaissement, d'autant plus efficacement que leur concentration est grande, donc que l'ultrafiltration a été plus poussée ; de même, à la surface de la micelle, les protéines solubles dénaturées resteraient en plus grand nombre au contact de la micelle (Davies, 1978). Ainsi, bien que la taille des micelles de caséine du lait ne soit pas modifiée au cours de l'ultrafiltration (Bucheim, 1976), la taille des particules micellaires dans les rétentats chauffés, serait d'autant plus grande que le chauffage a été réalisé à une teneur en protéines élevée. En conséquence, les rétentats chauffés redilués à une même teneur en protéines auraient une viscosité d'autant plus élevée que le chauffage a été effectué sur un produit plus concentré. Les résultats obtenus lors de l'ultracentrifugation des rétentats (tab. 5) apportent une confirmation à cette hypothèse.

La contrainte de cisaillement des rétentats de lait cru, mesurée après chauffage du rétentat, augmente brusquement pour les teneurs en protéines totales supérieures à 155 g/kg (fig. 5). Nos résultats montrent que les protéines solubles sont capables d'induire la formation d'un gel sous l'action du chauffage à partir de la concentration de 45 g/kg. Elles pourraient être à l'origine de la modification de contrainte de cisaillement observée, si leur concentration réelle dans la phase aqueuse solvante du rétentat est suffisante. En utilisant la formule (1), il est possible de calculer que  $\gamma_1$  est égal à 727 g pour ce rétentat ; la teneur en protéines solubles étant de 19 p. 100 des pro-

téines totales, soit 29 g, on peut évaluer la teneur réelle en protéines solubles à 40 g/kg. Cette valeur correspond bien à la concentration-seuil capable d'induire la gélification.

Cependant, nous avons observé une différence importante entre les gels de protéines solubles (structures de gel même à température élevée, impossible à disperser dans de l'ultrafiltrat) et les rétentats chauffés dont la viscosité varie avec la température et qu'il est possible de rediluer. Il semble plus probable, compte tenu de ces propriétés particulières des rétentats chauffés, qu'à partir de la concentration de 155 g/kg de protéines, l'augmentation de taille due à la fixation des protéines solubles au cours du traitement thermique soit suffisante pour atteindre le seuil de contact entre micelles. Selon Ribadeau-Dumas (1970), dans l'hypothèse des particules sphériques et rigides, cet état est atteint pour une teneur résiduelle en phase dispersante de 1/4 du volume total. Il est possible de calculer en utilisant la formule (2) que cette limite sera atteinte pour la teneur en protéines totales de 190 g/kg, soit 250 g à 270 g d'extrait sec. Cette valeur correspond à la concentration limite donnée par Randhahn (1976) pour l'ultrafiltration du lait, d'après l'étude de la viscosité des rétentats. Dans le cas des rétentats chauffés, il faudrait admettre que, par le jeu de la dénaturation des protéines et de l'augmentation de taille micellaire, on arrive à cette limite pour une teneur en protéines de 165 g/kg environ.

Sur le plan technologique, nos résultats montrent que l'ultrafiltration, dont l'efficacité varie en sens inverse de la viscosité du produit en circulation, aura des débits meilleurs avec le lait cru qu'avec des laits chauffés ; il sera très certainement possible d'atteindre des concentrations en protéines plus élevées avec les laits crus ; une augmentation de la température de filtration, dans l'intervalle 2 à 60° C, où l'on observe une diminution de la viscosité, augmente les performances. La pasteurisation des rétentats qui exige un traitement thermique équivalent à 63° C pendant 30 mn pourra être réalisée sur les rétentats à toutes les concentrations sans augmentation importante de la viscosité ; cependant, comme ces conditions sont proches de la zone critique d'augmentation brutale de la viscosité, il sera risqué d'utiliser pour des rétentats de lait cru, des combinaisons températures élevées / temps courts, conditions dans lesquelles la moindre variation dans la durée du traitement conduirait à une forte augmentation de viscosité.

## Résumé

L'application d'un traitement thermique au lait avant ultrafiltration sur membrane et/ou au rétentat obtenu à partir de lait cru ou de lait chauffé entraîne une modification des propriétés rhéologiques de ces rétentats. L'accroissement de viscosité observé est propor-

tionnel à l'intensité du traitement thermique et à la teneur en protéines du lactosérum. Les accroissements de viscosité les plus prononcés, pouvant aller jusqu'à la gélification, étaient observés avec un maintien à 75° C pendant 30 mn des rétentats de lait cru (teneur en protéines égale à 17 p. 100). Au contraire, l'application d'un traitement thermique aux rétentats de lait chauffé entraîne une faible augmentation de la viscosité.

Les résultats obtenus au cours de cette étude confirment l'hypothèse d'une structure « lâche et ouverte » de la micelle de caséine dans laquelle les protéines du lactosérum peuvent pénétrer librement.

### Summary

Heat treatment of the milk before membrane ultrafiltration and/or of the UF retentates leads to a modification of the rheological properties of the resulting products. The observed increase of the viscosity is directly related to the intensity of the heat treatment and to the whey protein content. The major increase (gelification) was observed with an heat treatment of 75° C / 30 mn of raw milk retentates (17 p. 100 of proteins). On the other hand, heat treatment of UF retentates obtained from previously heat treated milk leads to the lower increase of the viscosity.

The obtained results are confirming the hypothesis of a weak structure of the casein micelle in which whey protein molecules can penetrate freely. According to this conclusion, an explanation of the gelification of the UF retentates is proposed.

### Remerciements

*Nous remercions M. MAUBOIS et M. HERMIER des conseils qu'ils ont bien voulu nous donner lors de la rédaction du manuscrit.*

*Reçu pour publication en juin 1978.*

### Bibliographie

- BAUCKE (A. G.) et SANDERSON (W. A.) (1970). — Une étude sur l'augmentation de la viscosité dans le lait écrémé concentré. XVIII<sup>e</sup> Congrès International de Laiterie, Sydney A.4.3. 262.
- BEEBY (R.) (1966). — Heat induced changes in the viscosity of concentrated skim-milk. XVII<sup>e</sup> Congrès International de Laiterie, Munich E., 115-121.
- BEVERIDGE (T.), TOMA (S. J.) and NAKAI (S.) (1974). — Determination of SH- and SS-groups in some food proteins using Ellman's reagent. *J. Food Sci.*, 39, 49-51.

- BUCHEIM (W.) and PROKOPEK (D.) (1976). — Electron microscopical studies of ultrafiltration concentrates of skim-milk and cheese made there from. I. Behaviour of the casein micelles during ultrafiltration. *Milchw.*, 31, (8), 462-465.
- CULIOLI (J.), BON (J. P.) et MAUBOIS (J. L.) (1974). — Etude de la viscosité des « rétentats » et des « préfromages » obtenus après traitement du lait par ultrafiltration sur membrane. *Le Lait*, 538, 481-500.
- DAVIES (F. L.), SHANKAR (P. A.), BROOKER (B. E.) and HOBBS (D. G.) (1978). — A heat-induced change in the ultrastructure of milk and its effect on gel formation in yoghurt. *J. Dairy Res.*, 45, 53-58.
- DEWAN (R. K.), BLOOMFIELD (V. A.), CHUDGAR (A.) and MORR (C. V.) (1972). — Viscosity and voluminosity of bovine milk casein micelles. *J. Dairy Sci.*, 56, 699-705.
- DE WIT (J. N.) and DE BOER (R.) (1975). — Ultrafiltration of cheese whey and some functional properties of the resulting whey protein concentrate. *Neth. Milk Dairy J.*, 29, 198-211.
- GEURTS (T. J.), WALSTRA (P.) and MULDER (H.) (1974). — Water binding to milk protein, with particular reference to cheese. *Neth. Milk Dairy J.*, 28, 46-72.
- GREENBANK (G. R.), STEINBARGER (M. E.), DEYSHAR (E. F.) and HOLM (G. E.) (1927). — *J. Dairy Sci.*, 10, 335-342.
- VON HOSTETTLER (H.), IMHOF (K.) und STEIN (J.) (1965). — Über den Einfluß der Wärmebehandlung und der Lyophilisation auf den Verteilungszustand and die physiologischen Eigenschaften, mit besonderer Berücksichtigung der bei der Uperisation angewandten Thermik. Teil I. Der Einfluß auf den Verteilungszustand der Milchproteine. *Milchwissenschaft*, 20, 189-198.
- KALAB (M.), EMMONS (D. B.) and SARGANT (A. G.) (1976). — Milk gel structure. V. Microstructure of yoghurt as related to the heating of milk. *Milchwissenschaft*, 31, 402-408.
- PIERRE (A.), BRULE (G.), FAUQUANT (J.) et PIOT (M.) (1977). — Influence des traitements thermiques sur les propriétés physico-chimiques des rétentats obtenus par ultrafiltration de lait de vache et de lait de chèvre. I. Dénaturation des protéines solubles. *Le Lait*, 569-570, 646-662.
- RANDHAHN-HORST (1976). — The flow properties of skim milk concentrates obtained by ultrafiltration. *J. of texture studies*, 7, 205-217.
- RIBADEAU-DUMAS (B.) and GARNIER (J.) (1970 a). — Structure of the casein micelle. The accessibility of the submits to various reagents. *J. Dairy Res.*, 37, 269-278.
- RIBADEAU-DUMAS (B.) (1978 b). — Eléments de structure des micelles de caséine. Proposition d'un modèle. Thèse de Doctorat, Faculté de Paris.
- SMIETANA (Z.), JAKUBOWSKI (J.), POSNANSKI, ZURAN (J.), HOSAJA (M.) (1977). — The influence of calcium ions and heat on size changes of casein micelles in milk. *Milchwissenschaft*, 32, 464-467.
- SCHMIDT (R. H.), ILLINGWORTH (B. L.) and AHMED (E. M.) (1978). — Heat induced gelation of peanut protein/whey protein blends. *J. of Food Sci.*, 43, 613-621.
- WHITNAH (C. H.) and RUTZ (W. D.) (1959). — Some physical properties of milk. IV. The voluminosity of caseinate complex in milk and reconstituted sediments. *J. Dairy Sci.*, 42, 227-231.