



HAL
open science

Les équilibres minéraux du lait : influence du pH et de la force ionique

Y Le Graet, G Brulé

► **To cite this version:**

Y Le Graet, G Brulé. Les équilibres minéraux du lait : influence du pH et de la force ionique. Le Lait, 1993, 73 (1), pp.51-60. hal-00929316

HAL Id: hal-00929316

<https://hal.science/hal-00929316v1>

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.

Les équilibres minéraux du lait : influence du pH et de la force ionique

Y Le Graet, G Brulé

INRA, Laboratoire de recherches de technologie laitière, 65, rue de Saint-Brieuc,
35042 Rennes Cedex, France

(Reçu le 28 septembre 1992; accepté le 25 novembre 1992)

Résumé — La totalité du phosphate minéral est solubilisé à pH 5,2 alors qu'il faut attendre 3,5 pour que tout le calcium et le magnésium le soient. Entre pH 6,7 et 4,6 le sodium et le potassium fixés se solubilisent ce qui représente respectivement 35 et 128 mg/kg, soit 8% des quantités totales. Une augmentation de la force ionique du lait, par apport de chlorure de sodium, provoque une solubilisation du calcium, du magnésium et du potassium et une fixation du sodium; ces échanges sont d'autant plus importants que la force ionique est élevée. Les nouveaux équilibres montrent que les quantités solubilisées, exprimées en meq, sont pratiquement égales à celles fixées. Au pH du lait une augmentation de la force ionique par apport de chlorure de sodium (0,8% Na) permet de solubiliser 90 mg de calcium, 8 mg de magnésium, 91 mg de potassium, et se traduit par une fixation supplémentaire de 160 mg de sodium par kg de lait. La force ionique est sans effet sur la solubilisation du phosphate. Le phosphate de calcium minéral serait solubilisé en premier lieu lorsque le pH baisse, et ce ne serait qu'au dessous de pH 5,2 que le calcium associé aux phosphosérines et aux groupements carboxyles serait libéré.

lait / minéral / calcium / magnésium / phosphate / sodium / potassium / pH / force ionique

Summary — Effects of pH and ionic strength on distribution of mineral salts in milk. Inorganic phosphate was solubilised at pH 5.2 but a complete solubilisation of calcium and magnesium was obtained only after acidification to pH 3.5. The increase of soluble sodium and potassium between 6.7 and 4.6 were respectively 35 and 128 mg/kg, these values representing 8% of the total amount. Ionic strength increase via addition of sodium chloride led to a solubilisation of calcium, magnesium, potassium and binding of sodium; there was an equivalence (in meq) between solubilized cations and bound cations. At pH 6.6 an increase in ionic strength (0.8% Na) solubilized 90 mg calcium, 8 mg magnesium and 91 mg potassium and bound 160 mg sodium/kg. Ionic strength had no effect on phosphate solubilisation. It seemed that calcium phosphate was first solubilised when pH decreased; below pH 5.2, only calcium bound to phosphoserines and carboxyls was solubilised.

milk / salt / calcium / magnesium / phosphate / sodium / potassium / pH / ionic strength

INTRODUCTION

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 du pH, de la force ionique et de la température. Il existe de nombreux résultats concernant la solubilisation des minéraux en fonction de ces divers paramètres (Davies et White, 1960; Pyne et Mc Gann, 1960; Brulé *et al*, 1974; Walstra et Jenness, 1984; Chaplin, 1984; Holt, 1985; Visser *et al*, 1986; van Hooydonk *et al*, 1986a; Dalgleish et Law, 1989).

L'action combinée du pH, pour des valeurs comprises entre 6,7 et 3,5 et de la force ionique sur la solubilisation des minéraux (Ca, Mg, K, Na, PO_4) de la phase colloïdale et sur les substitutions cationiques n'a été que peu étudiée et fait l'objet du présent travail.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Matière première

Quatre cents g de lait étaient reconstitués à 20 °C par solubilisation de poudre low-heat (Poudre NIZO) dans de l'eau bidistillée (10% de poudre à 96% d'extrait sec) additionnée de thiomersal à 0,01%. Une heure après la reconstitution, le lait était réparti dans 10 flacons de 60 ml; chaque flacon recevait 25 ml de lait.

Ajustement de la force ionique et du pH

L'augmentation de la force ionique était obtenue par ajout de chlorure de sodium (p/p) à la dose

de 0,2 ($\mu_1 = 0,08$), 0,4 ($\mu_2 = 0,17$) et 0,8% ($\mu_3 = 0,34$) de sodium après reconstitution, sans correction de pH. La force ionique initiale du lait était donc multipliée par 2, 3 et 5.

L'acidification était réalisée dès que la répartition dans les flacons était terminée. Pour chaque essai réalisé en double, les 10 échantillons de 25 ml étaient acidifiés à température ambiante par ajout, sous agitation énergique, de 2 ml d'une solution d'acide chlorhydrique de façon à couvrir une gamme de pH variant de 6,3 à 3,5 (la normalité des solutions d'acide utilisées variait de N à N/40). À pH 6,7, le lait témoin était additionné de 2 ml d'eau bidistillée pour tenir compte de la dilution provoquée par l'acidification. L'extrait sec final était de 8,9%.

Obtention de la phase soluble

Une heure après la fin de la dernière acidification, 3 ml d'échantillon étaient ultrafiltrés sur des membranes Carbosep M4 par centrifugation à 750 g pendant 15 min.

La membrane d'ultrafiltration d'une longueur de 100 mm et d'un diamètre de 10 mm était logée dans un tube à hémolyse de 110 mm de longueur et de 14 mm de diamètre et fermé à l'aide d'un bouchon pour éviter les pertes par évaporation. Six ultrafiltrations successives étaient réalisées, pour chaque pH, et les 3 derniers filtrats étaient seuls conservés pour analyse. Les essais préliminaires ont montré que l'équilibre minéral entre la phase soluble et la membrane était réalisé à partir de la 3^e filtration (teneur en minéraux de l'ultrafiltrat constante).

Les tubes étaient vidés à chaque filtration par aspiration. Le volume du perméat recueilli à chaque centrifugation était compris entre 0,5 et 1 ml.

Chacune des séries d'ultrafiltration était analysée séparément et les résultats représentent la moyenne de 3 échantillons pour un pH. Le résultat final est la moyenne de 2 essais.

Dosage des minéraux

Les déterminations des teneurs en calcium, magnésium, sodium et potassium étaient réalisées par spectrométrie d'absorption atomique sur un appareil Varian AA 300.

Le dosage du phosphore était effectué selon la méthode préconisée par la FIL (Norme 33, 1987).

Mesure du pH

Les déterminations de pH étaient effectuées à l'aide d'un appareil Titroprocessor 686 Metrohm.

RÉSULTATS

Effet du pH

Sur le calcium, le magnésium et le phosphore soluble

La figure 1 montre l'influence du pH sur les teneurs en calcium, magnésium et phosphore de la phase soluble d'un lait.

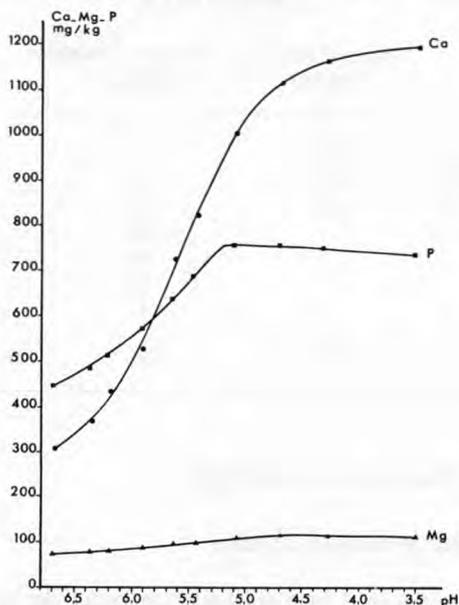


Fig 1. Évolution de la teneur en calcium, magnésium et phosphore de la phase soluble d'un lait en fonction du pH.

Effect of pH on the amount of calcium, magnesium and phosphorus in the aqueous phase of milk.

phore de la phase soluble du lait. La courbe du calcium soluble présente 3 zones distinctes comprises entre pH 6,7-6,0, 6,0-5,2 et 5,2-3,5. À chacune de ces zones correspond respectivement une libération du calcium fixé (phosphate de calcium colloïdal + Ca de l' α -lactalbumine) de 22, 50 et 28% soit 195, 455 et 245 mg/kg (tableau I). Entre pH 6,0 et 5,2 l'augmentation du calcium soluble est linéaire. À pH 3,5 la teneur en calcium soluble atteint un maximum qui correspond au calcium total.

L'évolution de la teneur en magnésium de la phase soluble en fonction du pH est assez semblable à celle du calcium; entre pH 6,7-6,0, 6,0-5,2 et 5,2-3,5 les quantités de magnésium solubilisées sont respectivement de 18, 49 et 33% soit 9, 23 et 16 mg/kg (tableau I).

Un abaissement du pH du lait entraîne une augmentation de la teneur en phosphore soluble. Aux environs de pH 5,2, la totalité du phosphore minéral est soluble. Entre pH 6,7 et 6,0, 34% du phosphore fixé sont solubilisés alors qu'entre pH 6,0 et 5,2 le taux s'élève à 66%.

Dans le tableau II, sont reportées les quantités de calcium et de phosphore solubilisées en fonction du pH, le rapport massique Ca/P ainsi qu'une estimation de l'origine de ce calcium. Les valeurs estimées pour les zones de pH 6,0-5,6 et 5,6-5,2 ont été obtenues à partir du rapport Ca/P de la zone de pH 6,7-6,0. Ce rapport s'apparente à celui d'un phosphate tricalcique. La différence entre le calcium total solubilisé et le calcium estimé à l'aide du rapport massique Ca/P = 1,93 permet d'obtenir le calcium associé aux phosphosérines et aux groupements carboxyles; ainsi à pH 5,2, 80 mg de ce calcium ont été libérés.

Sur le potassium et le sodium solubles

La teneur en potassium et en sodium solubles augmente de façon linéaire en fonc-

Tableau I. Répartition du calcium, du magnésium et du phosphore dans le lait en fonction du pH.
Effects of pH on calcium, magnesium and phosphorus distribution in milk.

| | Ca fixé | | Mg fixé | | Phosphore fixé | |
|------------|---------|-----|---------|-----|----------------|-----|
| | (mg/kg) | (%) | (mg/kg) | (%) | (mg/kg) | (%) |
| pH 6,7-6,0 | 195 | 22 | 9 | 18 | 103 | 34 |
| pH 6,0-5,2 | 455 | 50 | 23 | 49 | 195 | 66 |
| pH 5,2-3,5 | 245 | 28 | 16 | 33 | | |
| Total fixé | 895 | 48 | 298 | | | |
| Total sol | 1200 | 120 | 754 | | | |
| Total lait | 1149 | 116 | 980 | | | |

Tableau II. Estimation du calcium solubilisé associé au phosphate inorganique, aux phosphosérines et aux groupements carboxyles en fonction du pH.
Estimation of solubilised calcium bound to inorganic phosphate, phosphoserines, and carboxyl groups as a function of pH.

| Intervalle de pH | Calcium solubilisé (mg/kg) | Phosphore solubilisé (mg/kg) | Ca/P | Estimation de Ca | |
|------------------|----------------------------|------------------------------|------|--------------------------|----------------------------|
| | | | | lié au P minéral (mg/kg) | lié au P organique (mg/kg) |
| 6,7-6,0 | 195 | 103 | 1,90 | 195 | 0 |
| 6,0-5,6 | 235 | 90 | 2,60 | 173 | 62 |
| 5,6-5,2 | 220 | 105 | 2,10 | 202 | 18 |
| 5,2-4,8 | 145 | | | | 145 |
| 4,8-4,4 | 60 | | | | 60 |
| 4,4-4,0 | 25 | | | | 25 |
| 4,0-3,5 | 15 | | | | 15 |
| Total | 895 | 298 | | 570 | 325 |

tion du pH (fig 2 et tableau III). Dans le lait, entre pH 6,7 et 4,6, 128 mg de potassium et 35 mg de sodium sont dissociés soit environ 8% de la quantité totale. Au-dessous de pH 4,6, la totalité des mono-valents est solubilisée. Le rapport K/Na solubilisé, $128 \text{ mg}/35 \text{ mg} = 3,6$, est proche du rapport des concentrations initiales, $1617 \text{ mg}/413 \text{ mg} = 3,9$, de la phase soluble.

Effet de la force ionique

Sur le calcium soluble

La figure 3 met en évidence l'effet de la force ionique et du pH sur la teneur en calcium de la phase soluble. Une augmentation de la force ionique solubilise partiellement le calcium fixé et provoque une légère baisse de pH.

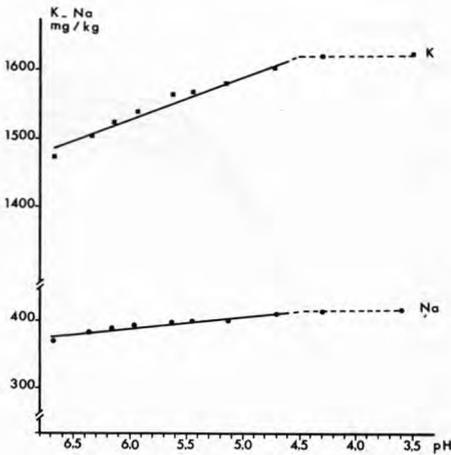


Fig 2. Évolution de la teneur en potassium et sodium de la phase soluble d'un lait en fonction du pH.

Effect of pH on the amount of potassium and sodium in the aqueous phase of milk.

La quantité de calcium qui passe dans la phase soluble est d'autant plus importante que la force ionique est élevée. À pH 6,6, 27% du calcium total sont solubles dans le lait, 29% pour μ_1 , 31% pour μ_2 et 35% pour μ_3 soit une augmentation de 8%.

À pH 6,0, 42% du calcium total sont solubles, 48% pour μ_1 , 52% pour μ_2 et 56% pour μ_3 soit une augmentation de 14%.

La figure 4 illustre la quantité de calcium solubilisée en fonction du pH à différentes forces ioniques ($\mu_1 = 0,08$, $\mu_2 = 0,17$, $\mu_3 = 0,34$). Les résultats sont obtenus par différence entre la teneur en calcium de la phase soluble à un pH donné et la teneur en calcium de la phase initiale (pH de référence 6,6). Entre pH 6,6 et 5,3, la quantité de calcium solubilisée présente une dispersion des résultats plus importante de part et d'autre de pH 6,0 avec un effet prépondérant du pH. Au-dessous de pH 5,3, l'effet de ce dernier est d'autant moins important que la force ionique est élevée.

Sur le magnésium soluble

L'effet de la force ionique sur la magnésium soluble est semblable à celle du calcium (fig 5). À pH 6,6, 60% du magnésium total sont solubles, 62% pour μ_1 , 65% pour μ_2 et 68% pour μ_3 , soit environ 73, 75, 78 et 81 mg.

Sur le phosphate soluble

Une augmentation de la force ionique est sans effets notables sur la teneur en phos-

Tableau III. Équation des droites de régression obtenues à partir des teneurs en potassium et en sodium de la phase soluble en fonction du pH (moyenne de 2 essais pour 9 pH).

Regression lines for potassium and sodium in the aqueous phase of milk as a function of pH (average of 2 experiments for 9 pH).

| | 0% Na | 0,2% Na | 0,4% Na | 0,8% Na |
|-------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| K | $K = -60,6pH + 1893$ | $K = -36,0pH + 1706$ | $K = -22,3pH + 1626$ | $K = -17,5pH + 1585$ |
| mg/kg | $R = -0,978$ | $R = -0,989$ | $R = -0,970$ | $R = -0,970$ |
| Na | $Na = -16,5pH + 489$ | $Na = -52,7pH + 2637$ | $Na = -62,4pH + 4505$ | $Na = -97,3pH + 8668$ |
| mg/kg | $R = -0,973$ | $R = -0,995$ | $R = -0,978$ | $R = -0,979$ |

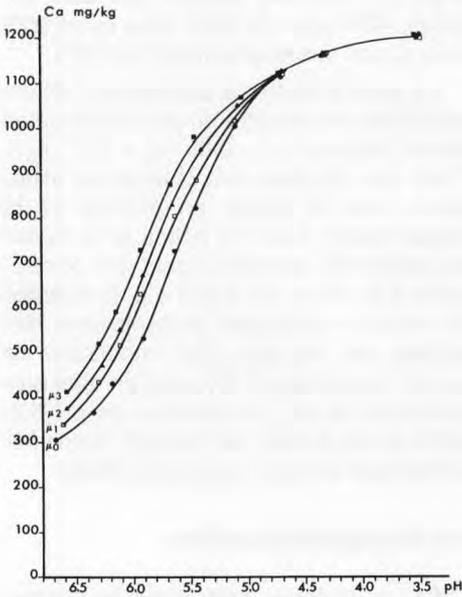


Fig 3. Évolution de la teneur en calcium de la phase soluble d'un lait en fonction du pH et de la force ionique : $\mu_0 = 0\%$ de Na; $\mu_1 = 0,2\%$ de Na; $\mu_2 = 0,4\%$ de Na; $\mu_3 = 0,8\%$ de Na.
Effect of pH and ionic strength on the amount of calcium in the aqueous phase of milk.

phore de la phase soluble (fig 6). Contrairement au calcium dont la teneur augmente quelque peu au-dessous de pH 4,6, la teneur en phosphore diminue légèrement au-dessous de ce pH.

Sur le potassium et le sodium solubles

L'augmentation de la force ionique par addition de chlorure de sodium se traduit par une diminution de la quantité de potassium associée (fig 7), proportionnelle à la quantité de sel ajouté. Ainsi pour μ_3 les quantités de potassium fixées diminuent de 128 mg à 37 mg/kg à pH 6,7. Ces résultats sont calculés par régression linéaire et par différence entre la valeur ob-

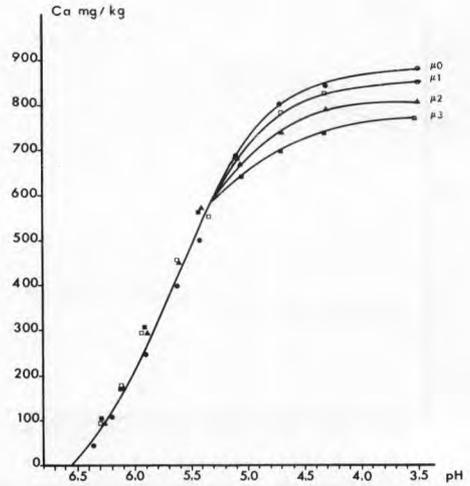


Fig 4. Évolution de la quantité de calcium solubilisé en fonction du pH et de la force ionique.
Effect of pH and ionic strength on the amount of solubilised calcium.

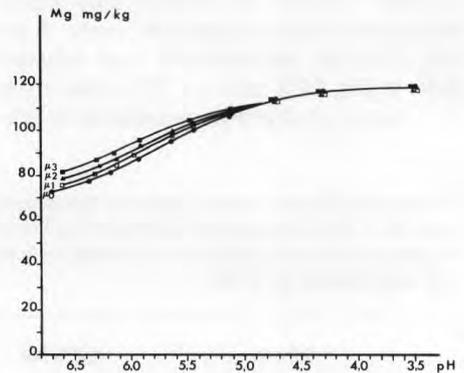


Fig 5. Évolution de la teneur en magnésium de la phase soluble d'un lait en fonction du pH et de la force ionique : $\mu_0 = 0\%$ de Na; $\mu_1 = 0,2\%$ de Na; $\mu_2 = 0,4\%$ de Na; $\mu_3 = 0,8\%$ de Na.
Effect of pH and ionic strength on the amount of magnesium in the aqueous phase of milk.

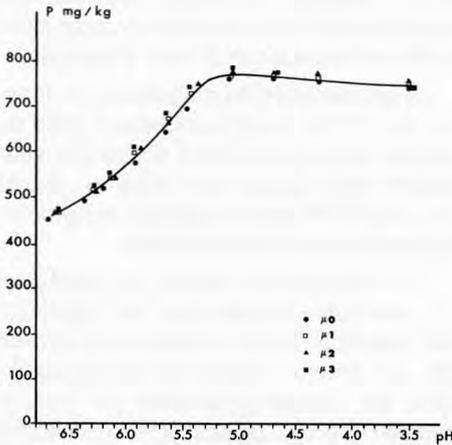


Fig 6. Évolution de la teneur en phosphore de la phase soluble d'un lait en fonction du pH et de la force ionique : $\mu_0 = 0\%$ de Na; $\mu_1 = 0,2\%$ de Na; $\mu_2 = 0,4\%$ de Na; $\mu_3 = 0,8\%$ de Na.
Effect of pH and ionic strength on the amount of phosphorus in the aqueous phase of milk.

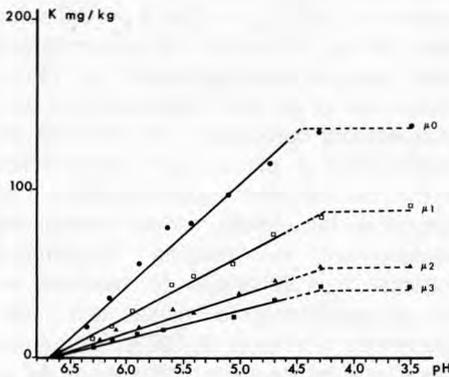


Fig 7. Évolution de la quantité de potassium solubilisé en fonction du pH et de la force ionique : $\mu_0 = 0\%$ de Na; $\mu_1 = 0,2\%$ de Na; $\mu_2 = 0,4\%$ de Na; $\mu_3 = 0,8\%$ de Na.
Effect of pH and ionic strength on the amount of potassium solubilised in the aqueous phase of milk.

tenue dans la phase soluble à pH 6,7 avec ou sans apport de sel (tableau III).

Contrairement au potassium la quantité de sodium fixée, calculée à partir des droites de régression, augmente de 35 à 195 mg pour μ_3 (fig 8). À cette force ionique le rapport K total/Na total et le rapport K fixé/Na fixé sont de 0,19. Une force ionique correspondant à μ_1 et μ_2 donne une réponse intermédiaire.

DISCUSSION

Les résultats obtenus concernant la solubilisation du calcium et du phosphore en fonction du pH sont en accord avec ceux de Davies et White (1960), Pyne et McGann (1960), Brulé *et al* (1974), Chaplin (1984), Visser *et al* (1986), van Hooydonk *et al* (1986a) et de Dagleish et Law (1989). La courbe de solubilisation du calcium montre un changement de pente

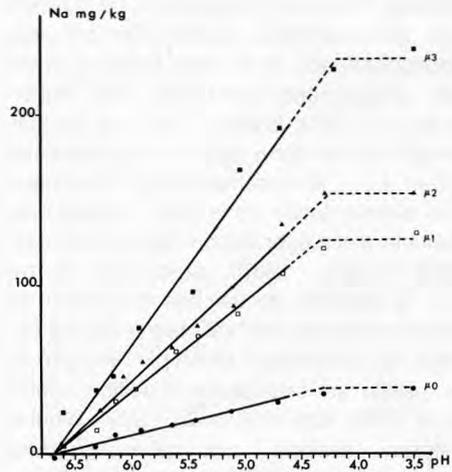


Fig 8. Évolution de la quantité de sodium solubilisé en fonction du pH et de la force ionique : $\mu_0 = 0\%$ de Na; $\mu_1 = 0,2\%$ de Na; $\mu_2 = 0,4\%$ de Na; $\mu_3 = 0,8\%$ de Na.
Effect of pH and ionic strength on the amount of sodium solubilised in the aqueous phase of milk.

(fig 1) avec un point d'inflexion qui se situe à pH 5,5. Cette solubilisation est liée à la régression d'ionisation des fonctions acides des caséines qui entraîne une solubilisation du phosphate et du calcium micellaires. Le calcium associé à l' α -lactalbumine n'intervient que pour une part négligeable. À pH 4,5 on retrouve dans la phase soluble une teneur en calcium équivalente à celle du lait initial; cette valeur est insuffisante si on admet que la totalité des minéraux se trouvent dans la phase soluble à ce pH et que le volume de cette dernière est inférieur à celui du lait. Ceci nous a conduits à porter notre étude jusqu'à pH 3,5 où on atteint un palier.

La solubilisation de la totalité du phosphate inorganique à pH 5,2 confirme les résultats de van Hooydonk *et al* (1986a) et de Visser *et al* (1986). Il en résulte que la totalité du calcium associé au phosphate inorganique est solubilisée à ce pH; jusqu'à 5,2 le pH agirait donc principalement sur la solubilisation du phosphate de calcium colloïdal inorganique. Le calcium fixé aux caséines, essentiellement aux phosphosérines et en plus faible quantité aux groupements carboxyles (Mc Mahon et Brown, 1984; Baomy, 1987) se solubiliserait dans la zone de pH comprise entre 6,0 et 4,0. L'abaissement du pH provoque une augmentation de la force ionique susceptible d'abaisser les pK des phosphosérines (Baomy, 1987). Au-dessus de pH 5,2, la quantité de calcium associée aux phosphosérines, est estimée à 80 mg (tableau II). Au-dessous de ce pH l'intégrité de la micelle est rapidement modifiée (Roefs *et al*, 1985; Kim et Kinsella, 1989). Ainsi le calcium associé aux phosphosérines semble jouer un rôle important dans l'organisation de la micelle (Pepper et Thompson, 1963; Whitehart et Rafter, 1970; Schmidt et Poll, 1989; Aoki, 1989) alors que le rôle du phosphate de calcium serait moins déterminant. Au-dessous de pH 4,6 la teneur en phosphore de la phase soluble

tend à diminuer; la charge des caséines étant inversée l'ion phosphate pourrait jouer le rôle de contre ion et se fixer à nouveau.

La solubilisation du magnésium en fonction du pH (fig 5) est semblable à celle du calcium; néanmoins, étant donné que seulement 40% du total sont fixés au pH du lait contre 75% pour le calcium, les proportions solubilisées sont moindres.

Les monovalents sodium et potassium ont une faible affinité pour les caséines. Les quantités fixées représentent environ 8% des teneurs totales du lait et confirment les valeurs proposées par Puri et Parkash (1965), Jenness (1973), Walstra et Jenness (1984), Holt (1985). La solubilisation est linéaire et le rapport K fixé/Na fixé est égal au rapport K total/Na total. L'affinité du sodium et du potassium pour les caséines est donc identique et concerne les mêmes sites de fixation.

L'apport de chlorure de sodium confirme les résultats de Brulé *et al* (1974), Grufferty et Fox (1985), van Hooydonk *et al* (1986b), Zoon *et al* (1989), sur l'effet de la force ionique sur la solubilisation du calcium. Une augmentation de la teneur en sodium de 0,8% ($\mu_3 = 0,34$) à pH 6,6 solubilise 90 mg de calcium. Le calcium libéré serait associé essentiellement aux phosphosérines et en plus faible quantité aux groupements carboxyles; en effet lors de l'acidification à pH 5,2 on retrouve les 80 mg de calcium supplémentaires par rapport au lait témoin, ce qui correspond pratiquement au calcium initialement échangé. Ces échanges de minéraux se font essentiellement au niveau des phosphosérines (Pierre *et al*, 1983), ce qui explique que la teneur en phosphore de la phase soluble reste inchangée. On peut donc supposer que l'effet pH et l'effet force ionique seraient différents quant à la nature du calcium solubilisé.

Les résultats précédents sont mis en évidence par la figure 4 qui représente la

quantité de calcium solubilisée en fonction du pH. Une augmentation de la force ionique augmente faiblement la quantité de calcium solubilisée à pH 6,0 par réduction des coefficients d'activité qui favoriseraient donc la solubilisation du calcium associé du phosphate minéral.

L'effet de la force ionique sur le magnésium est différent de celui sur le calcium puisque à pH 6,6 et pour $\mu_3 = 0,34$, 25% du magnésium fixé est solubilisé et seulement 12% du calcium; en effet, le magnésium a une affinité moindre pour les caséines qui peut être liée à la différence de rayon ionique (Ca = 1,5 Å, Mg = 1 Å) et d'électronégativité de ces 2 éléments (Ca = 1 et Mg = 1,2 dans l'échelle de Pauling).

L'apport de chlorure de sodium entraîne également une solubilisation du potassium et une fixation du sodium sur les caséines. Les nouveaux équilibres pour μ_3 montrent que le rapport K total/Na total et le rapport K fixé/Na fixé sont identiques. Par ailleurs le bilan des éléments fixés et solubilisés exprimés en milliéquivalents est assez proche : pour 7,4 meq de sodium fixés, 8,1 meq sont solubilisés (2,4 meq de potassium, 1 meq de magnésium et 4,7 meq de calcium). Il y aurait donc substitution du calcium par du sodium sur les phosphosérines et les groupements carboxyles. Cet échange entraîne une désorganisation de la structure micellaire et une modification des propriétés rhéologiques (Zoon *et al*, 1989).

Les résultats obtenus ont donc permis de mieux appréhender le rôle du pH et de la force ionique sur les équilibres minéraux et de différencier les 2 effets par l'origine du calcium solubilisé, et ainsi, de mieux comprendre certains aspects de la technologie fromagère qui fait intervenir l'acidification et le salage dans les processus de fabrication. Le salage pourrait, pour une faible part, modifier les équilibres minéraux

des fromages dont le pH est supérieur à 4,6. De même, le salage préalable du lait ou des rétentats avant fabrication modifie les équilibres minéraux et donc les propriétés rhéologiques du coagulum et du fromage.

Un abaissement du pH à une valeur restant supérieure à 6,0 solubiliserait du phosphate de calcium et permettrait une augmentation de la teneur en calcium ionique qui joue un rôle déterminant dans la coagulation enzymatique. Entre pH 6,0 et 5,2, le phosphate de calcium serait solubilisé ainsi qu'une partie du calcium associé aux phosphosérines et aux carboxyles. L'équilibre entre ces 2 formes serait déterminant dans une coagulation mixte, lactique et enzymatique. Il est également connu que 5,2 est un pH important en technologie fromagère, ce qui s'explique par la déstabilisation de la micelle liée à la solubilisation totale du phosphate minéral et partielle du calcium.

REMERCIEMENTS

Nous remercions JL Maubois et A Pierre pour la lecture critique du manuscrit.

RÉFÉRENCES

- Aoki T (1989) Incorporation of individual casein constituents into casein aggregates cross-linked by colloidal calcium phosphate in artificial casein micelles. *J Dairy Res* 56, 613-618
- Baumy JJ (1987) Contribution à l'étude des interactions protéines du lait-minéraux : effet du pH et de la force ionique. Thèse, Univ Rennes I
- 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
- Chaplin LC (1984) Studies on micellar calcium phosphate: composition and apparent solubility product in milk over a wide pH range. *J Dairy Res* 51, 251-257

- Dalgleish DG, Law AJR (1989) pH induced dissociation of bovine casein micelles. II. Mineral solubilization and its relation to casein release. *J Dairy Res* 56, 727-735
- Davies DT, White JCD (1960) The use of ultrafiltration and dialysis in isolation of the aqueous phase of milk and in determining the partition of milk constituents between the aqueous and disperse phases. *J Dairy Res* 27, 171-190
- FIL (Fédération Internationale de Laiterie) (1987) *Détermination de la teneur en phosphate total dans les fromages*. Norme 33 C
- Holt C (1985) The milk salts. In: *Developments in dairy chemistry*. Vol 3 (Fox PF, ed). Elsevier Appl Sci Publ, London
- Grufferty MB, Fox PF (1985) Effect of added NaCl on some physicochemical properties of milk. *Ir J Food Sci Technol* 9, 1-9
- Jenness R (1973) Caseins and caseinate micelles of various species. *Neth Milk Dairy J* 27, 251-257
- Kim BY, Kinsella JE (1989) Effect of temperature and pH on the coagulation of casein. *Milchwissenschaft* 44, 622-625
- Mc Mahon OJ, Brown RJ (1984) Composition, structure and integrity of casein micelles: a review. *J Dairy Sci* 67, 499-512
- Pepper L, Thompson MP (1963) Dephosphorylation of α s and κ caseins and its effect on micelle stability in the κ - α s casein system. *J Dairy Sci* 46, 764-767
- Pierre A, Brulé G, Fauquant J (1983) Étude de la mobilité du calcium dans le lait à l'aide du calcium 45. *Lait* 63, 473-489
- Puri BR, Parkash S (1965) Exchange of colloidal calcium with other cations in milk of three species. *J Dairy Sci* 48, 611-613
- Pyne GT, Mc Gann TCA (1960) The colloidal phosphate of milk. II. Influence of citrate. *J Dairy Res* 27, 9-17
- Roefs SPF, Walstra P, Dalgleish DG, Home DS (1985) Preliminary note on the change in casein micelles caused by acidification. *Neth Milk Dairy J* 39, 119-122
- Schmidt DG, Poll JK (1989) Properties of artificial casein micelle. III. Influence of dephosphorylation of the casein. *Neth Milk Dairy J* 43, 53-62
- van Hooydonk ACM, Hagedoorn HG, Boerrigter IJ (1986a) pH-induced physico-chemical changes of casein micelles in milk and their effect on renneting. I. Effect of acidification on physico-chemical properties. *Neth Milk Dairy J* 40, 281-296
- van Hooydonk ACM, Hagedoorn HG, Boerrigter IJ (1986b) The effect of various cations on the renneting of milk. *Neth Milk Dairy J* 40, 369-390
- Visser J, Minihan A, Smits P, Tjan SB, Heertje I (1986) Effects of pH and temperature on the milk salt system. *Neth Milk Dairy J* 40, 351-368
- Walstra P (1990) On the stability of casein micelles. *J Dairy Sci* 17, 1965-1979
- Walstra P, Jenness R (1984) *Dairy chemistry and physics*. John Wiley and Sons, New York
- Whikehart DR, Rafter GW (1970) Effects of varying protein to protein-phosphate ratios of d_s -casein and α s- κ -casein micelles. *J Dairy Sci* 53, 1171-1176
- Zoon P, van Vliet T, Walstra P (1979) Rheological properties of rennet-induced skim milk gels. *Neth Milk Dairy J* 43, 17-34