

ÉTUDE DE L'EAU PAR RMN ET IRM DANS LES PROCÉDÉS LAITIERS

F. MARIETTE, A. DAVENEL et P. MARCHAL

Cemagref¹

B. CHALAND

Soredab²

L'eau, constituant majeur de nombreux produits alimentaires, a une influence déterminante sur les procédés de transformations, les caractéristiques et la stabilité des produits alimentaires. Les techniques RMN et d'imagerie RMN (IRM) qui fournissent des informations sur la teneur et l'état dynamique de l'eau dans les milieux complexes sont particulièrement adaptées pour caractériser les interactions entre le produit et les variables des procédés. L'objectif de ce document est de présenter quelques exemples de travaux de RMN et d'IRM réalisés dans le secteur des produits laitiers.

A STUDY OF WATER BY NMR AND MRI IN DAIRY PROCESSES

Water, which is a major constituent of many food products, has a material influence on their transformation processes, characteristics and stability. NMR and MRI techniques, which provide information on the content and the dynamic state of water in complex environments, are particularly adapted to characterizing the interactions between the product and the processing variables. This paper presents some examples of studies using NMR and MRI that have been carried out in the dairy products industry.

ESTUDIO DEL AGUA POR RMN E IRM EN LOS PROCEDIMIENTOS DE LAS INDUSTRIAS LÁCTEAS

El agua, componente principal de numerosos productos alimentarios, tiene una influencia determinante con respecto a los procedimientos de transformación, las características y la estabilidad de los productos alimentarios. Las técnicas RMN y de

imageria RMN (IRM) que procuran informaciones acerca de la concentración y el estado dinámico del agua en los medios complejos, están particularmente adaptadas para caracterizar las interacciones entre el producto y las variables de los procedimientos. El objeto perseguido por este documento consiste en presentar algunos ejemplos de trabajos de RMN y de IRM llevados a cabo en el sector de los productos lácteos.

INTRODUCTION

L'eau a une influence déterminante sur les procédés de transformations, les caractéristiques et la stabilité des produits alimentaires. Cette situation est particulièrement aiguë dans le secteur industriel des produits laitiers où l'eau constitue 90 % du lait. La présence d'une aussi importante quantité d'eau permet l'obtention d'une large gamme de produits et conditionne les stratégies industrielles de transformations par rapport à la teneur en eau du produit fini. Ainsi, on observe globalement trois situations :

- la teneur en eau est maintenue constante, par exemple lors de la fabrication des yaourts ;
- la teneur en eau est maîtrisée par exemple en technologie fromagère ;
- la teneur en eau est diminuée au maximum, c'est la technologie des poudres.

La maîtrise de la fraction aqueuse est compliquée par le rôle des protéines lactières et en particulier celui des caséines. Celles-ci ne représentent que 3 % mais leur structure micellaire leur confère des propriétés d'hydratation importantes. Aussi, la maîtrise de la teneur en eau implique nécessairement de prendre en compte les interactions eau/caséines et leurs évolutions en fonction de la structure des caséines.

(1) Division Technologie des équipements agroalimentaires
17, avenue de Cucillé, 35044 Rennes Cedex - France

(2) Soredab
78125 La Boissière École - France

La technique RMN bas champ ou relaxométrie RMN est principalement utilisée en agroalimentaire pour réaliser des dosages ou caractériser l'état de la matière grasse. Son utilisation pour le contrôle de procédés est plus récente. En effet, la mesure de la vitesse de relaxation protonique renseigne sur la dynamique de l'eau en interaction avec les macromolécules. Ainsi, l'eau peut être considérée comme une sonde permettant de suivre les changements structuraux des macromolécules. L'imagerie RMN complète l'information RMN par l'information spatiale. Une cartographie des paramètres RMN permet de caractériser l'hétérogénéité des produits alimentaires consécutifs à l'action d'une opération de transformation.

Aussi, l'intérêt de la technique RMN/IRM pour la caractérisation de l'eau dans les procédés laitiers est illustré par la suite par quelques exemples significatifs.

1 ACIDIFICATION DU LAIT

L'acidification est une étape technologique qui participe à l'obtention d'une large gamme de produits laitiers. Les produits les plus courants sont les produits fermentés tels que les yaourts. Cette étape conduit à l'obtention d'un gel

par la formation d'un réseau de caséines. Elle est généralement obtenue par l'addition de ferments lactiques. La diminution de pH provoque de profondes modifications de structure des protéines micellaires. Celles-ci regroupent à la fois des phénomènes de contraction des micelles et de pontages inter-micellaires ainsi qu'une solubilisation des minéraux micellaires (calcium et phosphore). La vitesse de relaxation transversale RMN du lait décrit la relaxation des différentes fractions protoniques des molécules de l'eau ainsi que la fraction des protons échangeables des protéines. Lors de l'acidification, la vitesse de relaxation du lait diminue traduisant ainsi une diminution importante des interactions entre l'eau et les micelles de protéines (fig. 1). Plus précisément nous avons pu montrer que cette variation de vitesse de relaxation était associée au changement de structure des micelles résultant de la migration minérale des micellaires vers la phase aqueuse [1]. De plus, la vitesse de relaxation $1/T_2$ indépendante du pH est sensible à la méthode d'acidification et confirme l'influence du protocole d'acidification sur la structure du réseau protéique (fig. 1). La relaxométrie RMN apparaît donc comme une technique pertinente pour le contrôle en continu de l'acidification lors de la fabrication des yaourts par exemple [2] et [3].

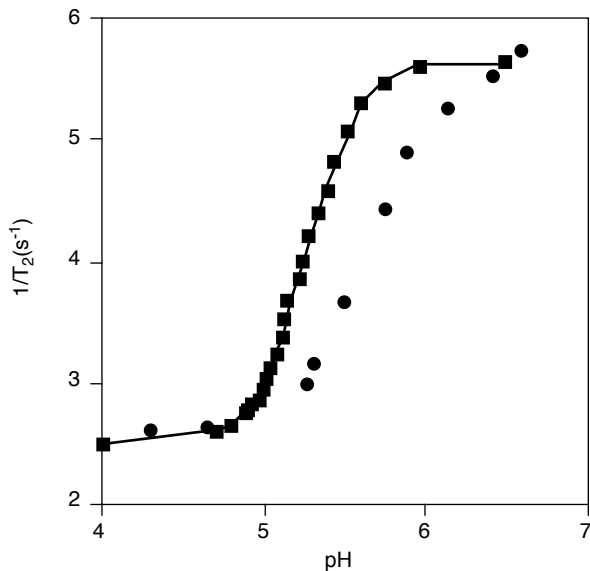


Figure 1

Vitesse de relaxation du lait en fonction du pH lors d'une cinétique (■) et après un délai de 18 heures pour chaque valeur de pH (●).

Relaxation speed for milk as a function of pH during kinetics (■) and after waiting 18 hours for each pH value (●).

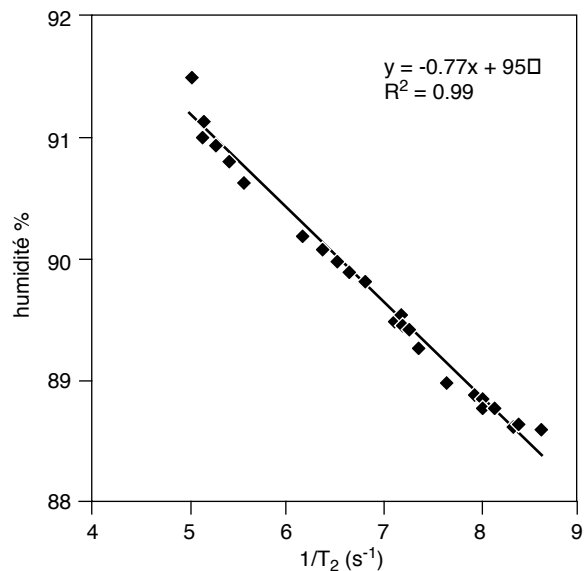


Figure 2

Vitesse de relaxation de l'eau en fonction de l'humidité du gel de lait (caillé).

Relaxation speed of water as a function of the humidity of the curd.

2 L'ÉGOUTTAGE DES CAILLÉS DE FROMAGERIE

La transformation du lait en fromage comporte quatre phases : la coagulation enzymatique, l'égouttage, le salage et l'affinage. Après coagulation du lait, le gel obtenu est plus ou moins découpé afin d'accélérer l'exsudation du sérum, puis l'ensemble, cubes ou grains de caillé et sérum exsudé, est versé dans un moule percé afin d'obtenir après plusieurs heures un produit égoutté et formé.

L'égouttage des gels laitiers ou « caillé » est une étape décisive de la transformation du lait en fromage. Elle est reconnue comme l'étape responsable de la teneur en eau finale du fromage et, par conséquent, influence l'évolution des mécanismes biochimiques de l'affinage. Paradoxalement, l'égouttage reste une étape totalement empirique et les travaux de recherches sont mineurs par rapport à ceux conduits

sur d'autres étapes technologiques. En effet au cours de l'égouttage plusieurs phénomènes physicochimiques interviennent : une contraction des grains de caillé, une diminution de la teneur en eau intra et intergrain et une modification de la porosité du gel. Ces mécanismes étant en équilibre, seule une méthode non destructive telle que l'IRM peut être utilisée pour leur étude. L'intérêt de l'IRM réside d'une part, dans la possibilité de déterminer la taille des grains de caillés au cours du temps et ainsi d'en déduire la cinétique de contraction. D'autre part, la vitesse de relaxation transversale de l'eau étant linéairement corrélée à la teneur en eau (fig. 2), nous pouvons, à partir d'une image paramétrique en T_2 , déterminer la répartition de la teneur en eau. La figure 3 rassemble les cartographies T_2 acquises au cours d'une cinétique d'égouttage. Avec le dispositif utilisé, le sérum s'écoule par la base du moule pour être recueilli dans un récipient demi-cylindrique. Sur la première image, les zones à

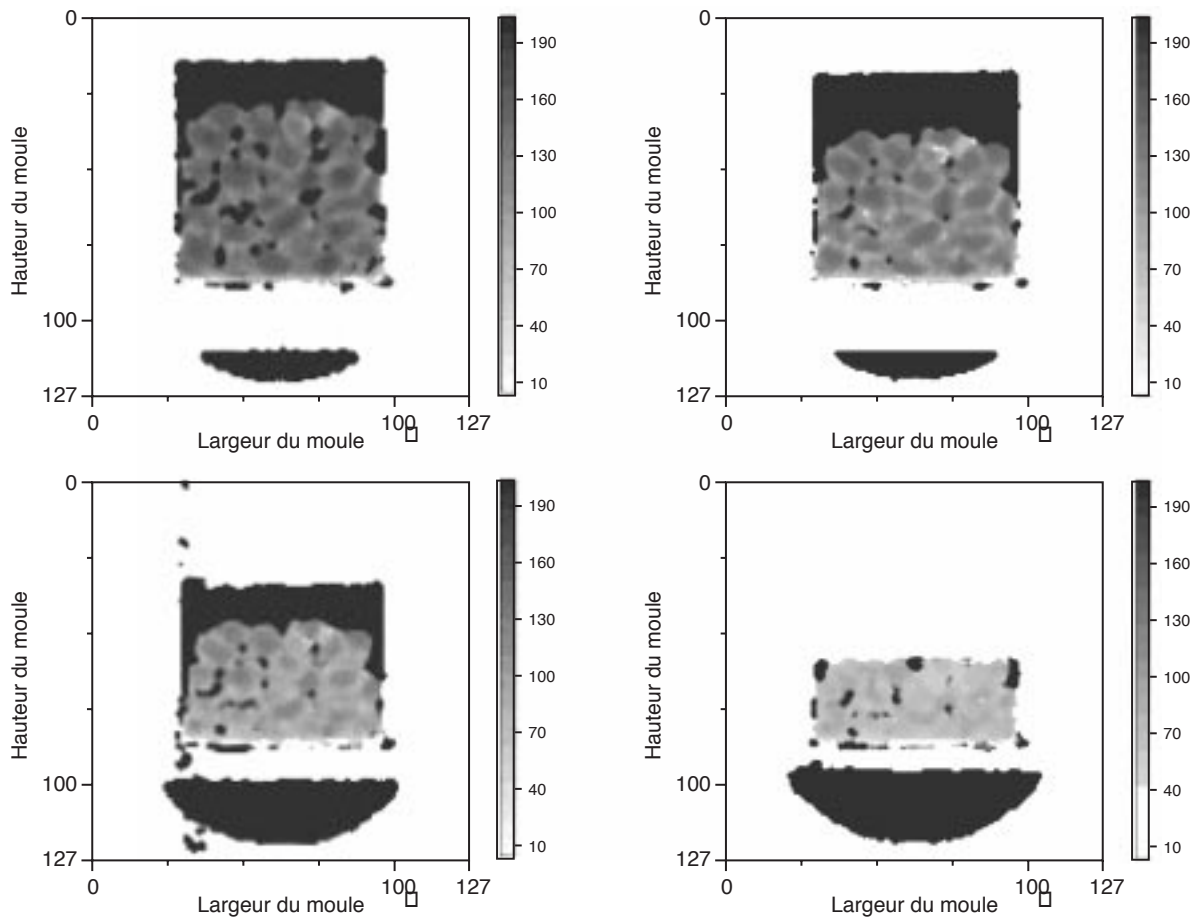


Figure 3

Cartographie IRM en T_2 au cours d'un égouttage de caillé de lait à 30 min, 1 h 20, 3 h et 4 h 10 min après la découpe du gel.
 T_2 MRI mapping while draining milk curd at 30 min, 1 h 20, 3 h and 4 h 10 min after cutting the gel.

$T_2 < 160$ ms correspondent aux grains de caillé baignant dans le sérum ($T_2 > 190$ ms). Au cours du temps, les grains de caillé se tassent à la base du moule et se déshydratent. On peut remarquer l'hétérogénéité de teneur en eau de chaque grain de caillé. À la fin de l'égouttage, l'humidité globale a diminué et seules quelques poches de sérum résiduelles sont détectées.

Les données issues de ces images participent à la définition d'un modèle de transfert et de contraction qui à terme permettra de maîtriser plus finement l'étape d'égouttage.

3 L'AFFINAGE DES FROMAGES À PÂTES MOLLES

L'affinage des fromages à pâtes molles du type camembert associe des processus complexes d'hydrolyses enzymatiques

et physicochimiques. Parallèlement, des phénomènes de transferts gazeux et aqueux entre l'ambiance et le fromage confèrent aux fromages une structure hétérogène évolutive. L'ensemble de ces phénomènes conduit à l'obtention de texture et d'arôme caractéristiques. Les phénomènes impliqués dans cette évolution sont donc essentiels à la maîtrise de la qualité du fromage. Parmi ceux-ci, la teneur en eau ou, plus précisément, l'état de l'eau en interaction avec les protéines est apparu comme un paramètre nécessaire à quantifier afin de décrire et comprendre les mécanismes de transferts aqueux au sein du fromage. En appui de nos résultats sur la corrélation entre la vitesse de relaxation transversale de l'eau et la structure des protéines laitières, nous avons réalisé des cartographies IRM de T_2 de fromage à pâte molle à différents stades d'affinage [4] (fig. 4).

Dès le début de l'affinage, la cartographie de T_2 est hétérogène. Elle traduit en fait la déshydratation du caillé suite à la

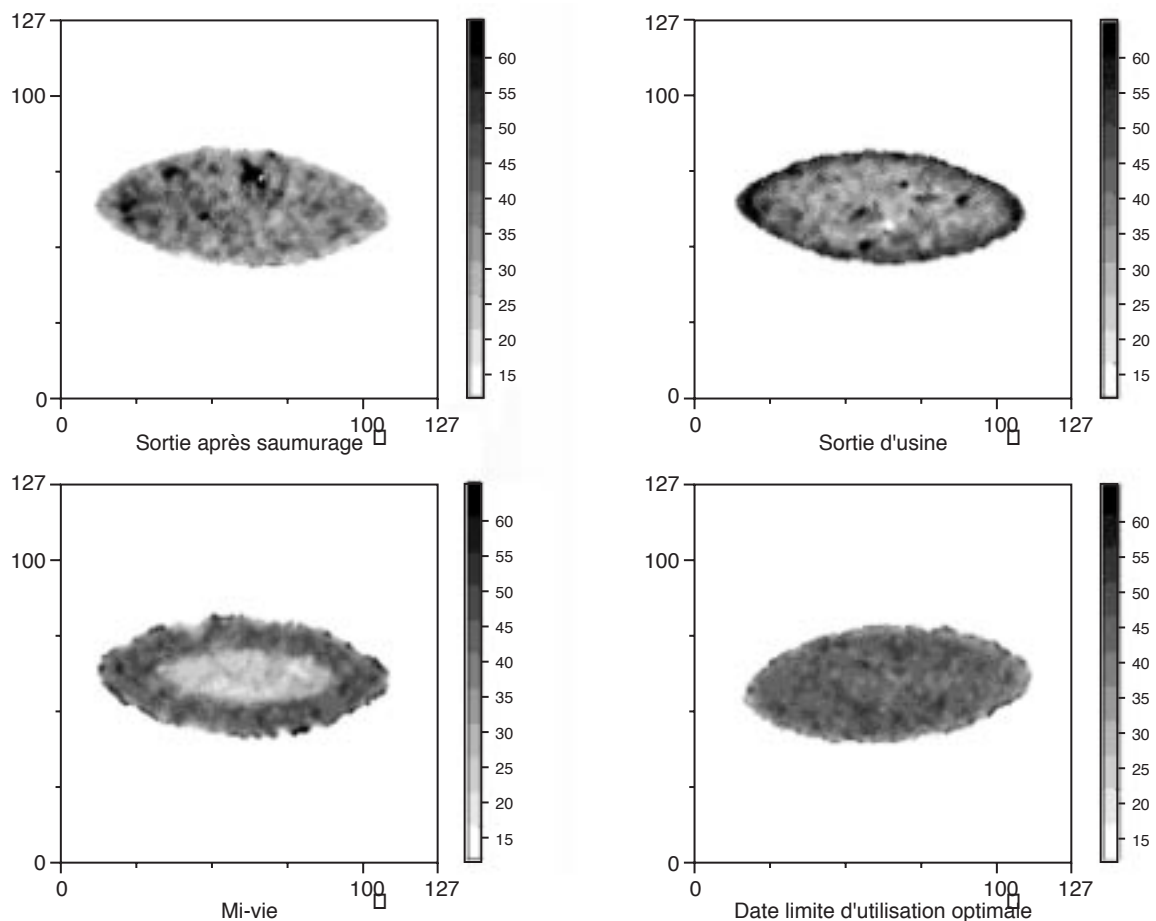


Figure 4

Cartographie IRM en T_2 d'un fromage après saumurage ($J+1$ jour), sortie d'usine ($J+20$), mi-vie ($J+33$) et à la date limite d'utilisation optimale ($J+47$).

T_2 MRI mapping of a cheese after brining ($D+1$ day), at shipping ($D+20$), at mid-life ($D+33$) and at the limit date for optimal use ($D+47$).

pénétration du sel au cours de l'étape de saumurage. Les zones à $T_2 > 60$ ms correspondent à des poches de sérum. Au cours du temps, le cœur devient plus homogène et, suite au développement du pénicillium de surface, on distingue le début de l'affinage en périphérie du fromage ($T_2 \approx 33$ ms). Puis cette zone augmente (stade mi-vie) jusqu'à la disparition complète du cœur non affiné (stade DLUO). Ainsi, la cartographie des temps de relaxation est suffisamment sensible pour apprécier l'homogénéité de la répartition et l'état de l'eau du fromage au cours du temps. Actuellement, nous poursuivons ces travaux afin de préciser le mécanisme d'augmentation du T_2 de l'eau au cours de l'affinage.

4 LA RÉHYDRATION DES POUDRES LAITIÈRES

Une reconstitution rapide et complète des produits déshydratés en solution aqueuse est essentielle pour leur usage fonctionnel. La capacité de la relaxométrie RMN à déterminer, dans des conditions standard, les vitesses de réhydratation et l'état de solubilisation est illustrée dans le cas de phosphocaséines natives coséchées en présence d'un polydextrose (PD) et de protéines laitières solubles (PS).

La modélisation des courbes de relaxation par des méthodes d'ajustement non linéaire (maximum d'entropie et Levenberg-Marquardt) permet de suivre l'évolution de deux populations de protons (fig. 5). Une composante courte (A_p), attribuée à l'eau en interaction avec les protons des particules non encore dissoutes, met en évidence une période quasi instantanée de gonflement pendant laquelle les particules de caséines natives absorbent environ quatre fois leur poids d'eau, suivie d'une phase de gonflement et de dissolution ralentie dont la durée est fonction du procédé de séchage (atomisation, lyophilisation). Puis, cette composante disparaît à une vitesse qui est fonction du type et de la quantité de glucides ou de protéines ajoutés. La concentration de la phase dissoute est proportionnelle à la vitesse de relaxation de la composante longue (R_{2s}) attribuée à la phase dissoute. La solubilisation complète des phosphocaséines natives qui dure 30 minutes est réduite à 10 minutes quand elles sont séchées avec 12 % de protéines laitières solubles et à 15 minutes pour un mélange comprenant 12 % de litesse [5].

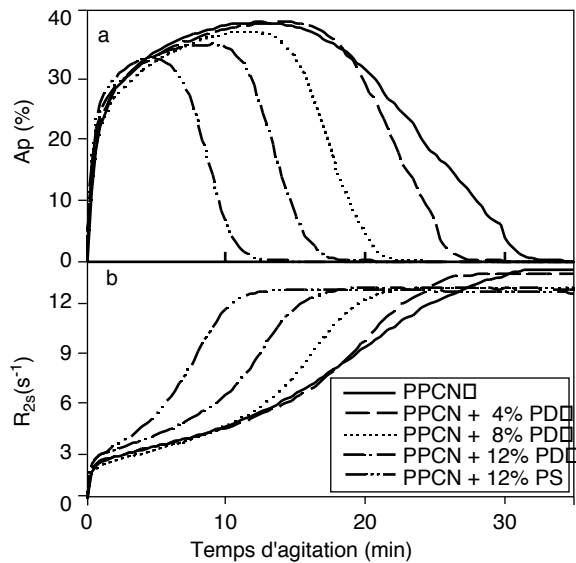


Figure 5

Effets de l'ajout de polydextrose (PD) ou de protéines laitières solubles (PS) sur la vitesse de reconstitution de poudres à base de phosphocaséines natives (PPCN).

The effect of adding polydextrose (PD) or soluble milk proteins (PS) on the speed at which native phosphocasein based powders are reconstituted.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Mariette F., Tellier C., Brulé G., Marchal P. et Dairy J. (1993) A multinuclear NMR study of the pH dependent water state in skimmilk and caseinate solutions. *Res.*, 60, 175-188.
- 2 Mariette F., Maignan P. et Marchal P. (1997) La RMN bas champ : un capteur pour le suivi de l'acidification des laits. *Analysis*, 25, 24-27.
- 3 Marchal P. et Mariette F. (1996) NMR relaxation studies of dairy processes. *Journal of Magnetic Resonance Analysis*, 2, 4, 290-296.
- 4 Chaland B., Mariette F., Sauzeau O. et Marchal P. (1997) Caractérisation de l'hétérogénéité des fromages à trois stades d'affinage à l'aide de l'IRM. *Colloque Aliment Demain*, Paris.
- 5 Davenel A., Schuck P. et Marchal P. (1997) A NMR relaxometry method for determining the reconstitutability and the water-holding capacity of protein-rich milk powders. *Milchwissenschaft*, 52, 35-39.

Manuscrit définitif reçu en mai 1998