

Modifications de la qualité biochimique des laits et des produits laitiers par la technologie

GAUCHERON F., TANGUY G.

UMR1253 science et technologie du lait et de l'oeuf, INRA - Agrocampus Ouest, 65 rue de Saint Briec, 35042 Rennes, France

RESUME - Dans des buts technologiques et nutritionnels particuliers, l'industriel laitier peut modifier la composition biochimique du lait et des produits laitiers grâce à l'utilisation de technologies. Par les connaissances acquises en science et en technologies laitières au cours des dernières années, il est actuellement possible de fabriquer industriellement ou expérimentalement des laits modifiés au niveau de leur composition protéique, lipidique, minérale et glucidique. Ces modifications peuvent être quantitatives et / ou qualitatives. L'objectif de cette communication est de décrire différents exemples de technologies ou de pratiques utilisées pour modifier spécifiquement ces différents constituants du lait. Les intérêts et utilisations de ces technologies sont abordés et discutés avec une attention particulière sur 1/ les techniques d'écémage, de standardisation, d'homogénéisation et de fractionnement qui modifient la fraction lipidique ; 2/ les techniques d'hydrolyse enzymatique de protéines et du lactose pouvant respectivement aboutir à la production de peptides laitiers d'intérêt biologique et de laits à teneur réduite en lactose; 3/ les technologies membranaires qui sont largement utilisées pour fractionner / purifier, concentrer les protéines et peptides d'intérêt et 4/ les techniques d'enrichissement ou de déplétion minérale.

Modifications of the biochemical quality of milk and dairy products by technology

GAUCHERON F., TANGUY G.

UMR1253 science et technologie du lait et de l'oeuf, INRA - Agrocampus Ouest, 65 rue de Saint Briec, 35042 Rennes, France

SUMMARY - For technological and nutritional reasons, the dairy industry can modify the biochemical composition of milk and dairy products thanks to technology. It is currently possible, using the knowledge acquired in dairy science and technology for several years, to manufacture experimentally or industrially modified milks in terms of the composition of protein, lipids, minerals and carbohydrates. The objective of this communication was to describe different examples of technologies or common practices used to specifically modify the different milk constituents. These modifications can be quantitative and/or qualitative. The interests and uses of these technologies are discussed with a particular attention on 1. the techniques of skimming and standardisation, homogenisation, fractionation which modify the lipid fraction; 2. techniques of enzymatic hydrolysis of proteins and lactose with the production of interesting biological peptides and milk with a reduced lactose content, respectively; 3. membrane technologies that are largely used to fractionate/purify, concentrate dairy proteins and peptides and 4. techniques of mineral enrichment or depletion.

INTRODUCTION

Un lait entier contient :

- 30 à 35 g / l de protéines qui se répartissent en deux grandes classes : les caséines et les protéines sériques qui représentent respectivement 80 et 20 % des protéines totales. Les caséines existent sous forme d'agrégats moléculaires appelés micelles de caséines. Les protéines solubles sont considérées comme des protéines globulaires très structurées ;

- 35 à 45 g / l de matière grasse qui se présente sous forme de globule gras qui ont un diamètre moyen avoisinant les 5 μ m. Cette fraction lipidique est essentiellement constituée de triglycérides (98 %) et minoritairement de phospholipides, cholestérol ;

- 8 à 9 g / l de matière minérale constituée de calcium, magnésium, sodium et potassium pour les cations et phosphate, citrate et chlorure pour les anions ; cette fraction minérale est très complexe car chaque minéral est en plus ou moins forte interaction avec d'autres minéraux ou protéines dont les caséines micellaires. Ces interactions sont très dépendantes des conditions physico-chimiques (température, pH, force ionique, etc.)

- 50 g / l de lactose.

Cette composition peut être affectée par des facteurs génétiques (race, individu), physiologiques (état sanitaire, âge, stade et nombre de lactation de l'animal), zootechniques (alimentation) et environnementaux (saison, région, climat).

Dans des buts technologiques et nutritionnels spécifiques, l'industriel laitier d'aujourd'hui peut également moduler, grâce à l'utilisation de technologies adaptées, cette composition du lait de façon à lui donner des propriétés particulières. Les connaissances acquises en science et en technologies laitières permettent de fabriquer industriellement ou expérimentalement des laits ayant des compositions modifiées qualitativement ou quantitativement. Ces outils sont 1) des technologies de fractionnement pouvant séparer, concentrer, purifier ou éliminer des constituants du lait ; 2) des méthodes biotechnologiques qui utilisent des enzymes à action spécifique permettant de modifier certains des constituants laitiers et 3) des méthodes de supplémentation permettant d'enrichir le lait en molécules d'intérêt.

Le but de cette présentation est de donner de manière non exhaustive quelques exemples de modifications des différentes fractions du lait représentées par les protéines, la matière grasse, les minéraux et le lactose.

1. LA FRACTION PROTEIQUE

En plus de leur intérêt nutritionnel indéniable, les protéines laitières (caséines α_1 , α_2 , β et κ , β -lactoglobuline, α -lactalbumine, lactoferrine, lactoperoxydase, immunoglobulines, etc.) et peptides provenant de ces protéines présentent des activités biologiques variées (tableau 1) qu'il semble intéressant d'exploiter dans un contexte de développement de produit à connotation santé.

Tableau 1 : effets bénéfiques des constituants protéiques et peptidiques du lait sur la santé (Léonil *et al.*, 2001)

	Digestion	Thrombose	Pression sanguine	Immunité	Inflammation	Activité antimicrobienne	Activité anti cancer
Protéines sériques		X	X	X	X	X	X
Sérum albumine							X
Lactoferrine		X		X		X	X
α -lactalbumine							X
Peptides	X	X	X	X		X	
Lactoperoxidase				X		X	
Glycomacropéptide	X	X				X	
Phosphopeptides	X			X			

Les technologies à membranes s'avèrent aujourd'hui très intéressantes pour la purification de protéines laitières ou de peptides. Elles permettent de séparer et purifier à grande échelle les différentes molécules ou particules présentes dans le lait ou le liquide laitier en fonction de leur taille (tableau 2).

Tableau 2 : taille des constituants du lait

Constituants	Taille
Cellules somatiques	6 - 15 μm
Globules gras	2 - 5 μm
Bactéries	0,5 - 2 μm
Micelles de caséines	150 - 300 nm
Protéines sériques	inférieures à 10 nm

Ces opérations aboutissent à des produits ayant des taux de pureté corrects et acceptables tout en limitant leur dénaturation.

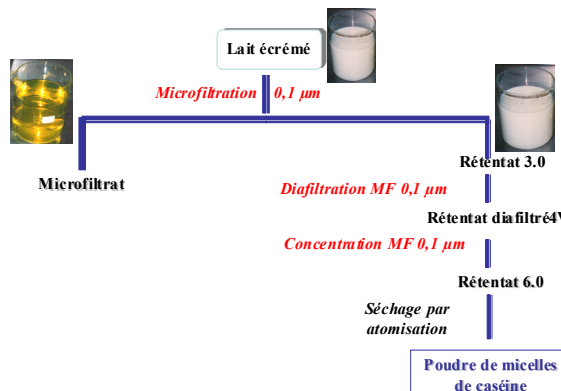
Parmi les technologies membranaires utilisées, nous distinguons la microfiltration, l'ultrafiltration et la nanofiltration qui ont des capacités différentes à séparer les molécules en fonction de leur taille. Pour chaque type de filtration, on définit un seuil de coupure qui correspond à des valeurs exprimées en poids moléculaires ou en taille pour lesquelles les molécules ne peuvent être filtrées. Les domaines d'application de ces différentes techniques membranaires sont multiples. Pour mémoire, la concentration de lait, la déminéralisation de lactosérum, la fabrication de nouveaux fromages, l'épuration bactérienne, ... sont quelques opérations réalisées classiquement par l'industriel laitier. Ici, nous insisterons essentiellement sur les deux applications que sont la purification conjointe des micelles de caséines et de protéines solubles (figure 1) et la séparation de peptides bioactifs (figure 2).

Comme indiqué dans la figure 1, la microfiltration 0,1 μm permet de concentrer et purifier les micelles de caséines (qui restent dans le rétentat) tout en éliminant les protéines sériques, petites molécules et ions (qui sont filtrées et qui passent dans le perméat appelé microfiltrat).

L'intérêt de la mise en œuvre de cette technique est :

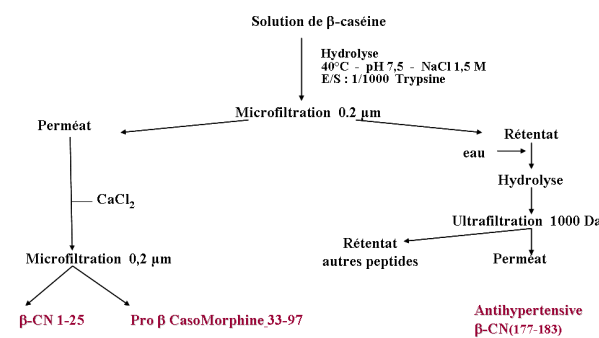
- d'augmenter le ratio caséines / protéines sériques ce qui est potentiellement intéressant pour les personnes présentant des allergies notamment vis-à-vis des protéines sériques ;
- d'obtenir des micelles de caséines purifiées présentant des taux de calcium et de phosphate inorganique importants et un lactosérum dit « idéal » riche en protéines sériques, l'industrie laitière fabrique et commercialise cet ingrédient ;
- d'obtenir des caséines purifiées ayant dans leur séquence des peptides à activités biologiques.

Figure 1 : préparation de micelles de caséines et protéines sériques par microfiltration tangentielle (Saboya et Maubois, 2000).



Des peptides peuvent également être purifiés par des technologies membranaires après hydrolyse enzymatique de protéines laitières. La figure 2 est un exemple d'obtention de différents peptides bioactifs issus de la caséine β .

Figure 2 : préparation de peptides bioactifs de la caséine β (INRA process Eur. pat. 0 487 619 B1, Léonil (1990))



Il est possible d'avoir la même approche d'hydrolyse et de purification de peptides décrite dans la figure 2 avec les différentes protéines laitières.

Par ailleurs, il est possible de purifier les protéines ou peptides de lait en utilisant les techniques chromatographiques en phase liquide. Ces purifications, réalisées en colonne ou en « batch », sont multiples et basées sur des principes différents (phase normale, phase inverse, échanges d'ions, gel filtration, affinité). Leur utilisation ne se fait pas toujours à grande échelle mais aboutit à des produits ayant des taux de pureté supérieurs à 90 %. La lactoferrine, protéine à laquelle on prête de nombreuses propriétés (transport de fer mais aussi propriétés antibactériennes, antifongiques, antivirale et anti-inflammatoires) est aujourd'hui isolée et purifiée de cette façon par l'industrie laitière.

2. LA FRACTION LIPIDIQUE

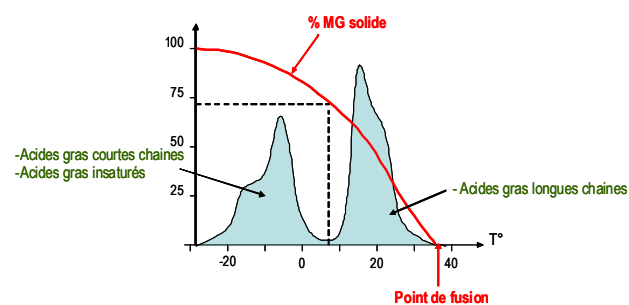
Bien que ne véhiculant pas toujours une image positive auprès du consommateur, la matière grasse laitière présente des intérêts nutritionnels certains. Considérée comme source d'énergie, elle est constituée à 98 % de triglycérides (molécule de glycérol avec trois acides gras associés). La position de l'acide gras sur le glycérol, la longueur de chaînes ainsi que le degré de saturation des acides gras est variable, ce qui rend complexe la composition lipidique du lait. Au niveau structure, les triglycérides dans le lait sont assemblés pour former une superstructure appelée globule gras.

Les acides gras contenus dans les triglycérides sont à 65 % saturés et 35 % insaturés. Il faut également savoir que 15 % des acides gras sont à courte et moyenne chaînes particulièrement digestes et que 3 à 5 % sont des acides gras poly-insaturés essentiels. Par ailleurs, cette fraction lipidique contient des molécules importantes pour notre santé comme le cholestérol, les vitamines liposolubles et des phospholipides dont l'intérêt semble grandissant.

Aujourd'hui, l'industriel laitier peut, grâce à la technologie, modifier cette fraction lipidique. Ses moyens d'action sont multiples. Il peut écrémer en centrifugeant le lait entier, standardiser à un taux de matière grasse contrôlé, homogénéiser (réduction de taille du globule gras pour éviter le phénomène de crémage) en passant le lait sous pression, fractionner les globules gras en fonction de leur taille par les technologies membranaires. Toutes ces opérations affectent quantitativement et qualitativement cette matière grasse.

Modifier par la technologie le profil en acide gras de cette matière grasse est également possible notamment en utilisant la cristallisation fractionnée des différents lipides présents (figure 3). Ainsi l'obtention de fractions plus ou moins riches en différents acides gras est réalisable grâce à la prise en compte de leur différence de points de fusion (qui est à relier à leur longueur de chaîne et leur degré de saturation).

Figure 3 : cristallisation fractionnée de la matière grasse laitière



Outre la fraction majoritaire constituée de triglycérides, il est également intéressant de mieux valoriser la fraction « phospholipide » du lait, de la crème, de coproduits comme les babeurres et les sérums de fromagerie. En effet, ces produits contiennent des quantités significatives de phospholipides nommés sphingomyéline, phosphatidylsérine ou phosphatidylcholine. Il est admis que ces phospholipides sont intéressants pour leur fonctionnalité technologique notamment leur propriété émulsifiante mais ils semblent également avoir des actions bénéfiques sur la santé. Plusieurs projets de recherche vont dans le sens d'une récupération de ces phospholipides pour mieux valoriser leur potentiel sur la santé.

3. LA FRACTION MINERALE

Les minéraux du lait représentent une petite fraction (8-9 g / l) du lait comparativement aux autres fractions ; elle contient calcium, magnésium, sodium et potassium pour les principaux cations et chlorure, phosphate inorganique et citrate pour les principaux anions (tableau 3).

Tableau 3 : concentrations des minéraux du lait (Gaucheron, 2004)

Minéraux	Concentration (mg / l)
Calcium	1200
Magnésium	120
Sodium	500
Potassium	1400
Phosphate	900
Citrate	1500
Chlorure	1100

Ces ions ne sont pas toujours libres en solution mais peuvent être plus ou moins associés entre eux et avec les protéines. Ainsi, selon le type d'ion considéré, il peut être dans la phase aqueuse du lait (cas des ions sodium, potassium et chlorure) ou partiellement complexé avec les molécules de caséines (cas des ions calcium, magnésium, phosphate et citrate) pour contribuer à la structure et à la stabilité des micelles de caséines.

En considérant les risques de déficience (tableau 4), il peut être intéressant de les prévenir en utilisant le lait comme vecteur de minéraux naturels ou ajoutés.

Tableau 4 : risques de déficiences en minéraux de la population française

Age	Population	Minéraux
14-18 ans	Population féminine	Ca, Fe, Cu
18-65 ans	Population mas. / fem.	Zn, Cu, I, Ca, Mg
> 65 ans	Population mas. / fem.	Ca, Mg, Zn, Cu

Il est ainsi possible de compléter le lait avec différents ions intéressants pour la santé (tableau 5) comme le calcium, le fer, le magnésium, le zinc et le cuivre.

Tableau 5 : différentes sources de calcium, fer, magnésium, zinc et cuivre (Gaucheron, 2004)

	Minérale	Minérale laitière	Organique laitière
Ca ²⁺	Chlorure Phosphate Citrate Carbonate Lactate gluconate	Phosphate de calcium	Caséinate Phosphopeptides
Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Chlorure Sulfate Phosphate Citrate EDTA		Caséinate Phosphopeptides Lactoferrine
Mg ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺	Chlorure Sulfate Phosphate Citrate Carbonate		

Cependant la fraction minérale du lait étant complexe dans sa composition et dans son organisation, les enrichissements sont loin d'être sans conséquences sur la

physico-chimie du lait et ses propriétés technologiques. Par exemple, l'addition de CaCl_2 à du lait induit :

- diminution de pH
- « insolubilisation » de phosphate de calcium avec augmentation du calcium ionique
- diminution de l'hydratation des micelles de caséines
- augmentation de la turbidité et de la blancheur du lait
- diminution du potentiel zêta des micelles de caséines
- augmentation de l'hydrophobicité des micelles de caséines
- diminution de la stabilité thermique
- diminution des temps de coagulation présure et d'agrégation après emprésurage
- augmentations de la fermeté du caillé et du rendement fromager

L'enrichissement avec d'autres minéraux induit également des modifications dans les équilibres minéraux et dans la stabilité et transformation du lait en produits laitiers.

L'enrichissement par ajout n'est pas la seule méthode pour modifier cette fraction minérale. On peut également la changer grâce à l'utilisation d'outils de fractionnement comme la microfiltration, ou l'ultrafiltration seule ou en combinaison avec une diafiltration (addition d'eau au rétentat que l'on élimine ensuite). Ainsi, la concentration de laits par ultrafiltration permet l'enrichissement en calcium *via* les micelles de caséines qui sont concentrées. Un autre exemple est la nanofiltration qui constitue une possibilité d'obtention de laits appauvris en sodium. Malgré toutes ces possibilités de modifications de la fraction minérale par supplémentation ou par utilisation des technologies membranaires, on peut noter qu'il y a peu ou pas d'études nutritionnelles démontrant l'intérêt de l'enrichissement minéral des produits laitiers sur la santé. Les résultats sont parfois contradictoires (cas de l'enrichissement des laits en fer réalisé pour tenter de résoudre les problèmes de carence en fer qui constitue un réel problème de santé publique au niveau mondial).

Un autre aspect concernant la nutrition santé des minéraux laitiers est leur valorisation dans différentes formules alimentaires ou non alimentaires (dentifrice, chewing-gum). En effet, il est actuellement possible à partir de différents coproduits issus de l'industrie laitière comme les lactosérums de caséinerie et les lactosérums de fromagerie d'insolubiliser le phosphate de calcium laitier contenu dans ces liquides par une action combinée d'une alcalinisation et d'une élévation de température. Dans ce cas, ces minéraux dits « laitiers » sont considérés comme source de calcium, donc potentiellement intéressants pour la santé.

4. LA FRACTION GLUCIDIQUE

La fraction glucidique du lait est essentiellement représentée par le lactose. Le lactose est un disaccharide constitué de glucose et de galactose. C'est le sucre principal des laits de la plupart des mammifères et il y en a environ 50 g par litre de lait de vache. Au niveau technologique, sa présence dans le lait est indispensable à la fabrication de produits laitiers fermentés (yaourts, fromages). Au niveau nutritionnel, il est considéré comme un nutriment énergétique important car il contribue au fonctionnement de l'organisme. Son assimilation par l'organisme humain consiste en une hydrolyse enzymatique par une lactase localisée dans la lumière intestinale puis son absorption intestinale au niveau de récepteurs spécifiques des

entérocytes. Dans certains cas d'intolérance, le lactose n'est pas totalement digéré, entraînant des désordres digestifs (ballonnement, production de gaz, diarrhées). Les origines de cette intolérance sont multiples et différents types d'intolérance sont distingués :

- intolérance vraie par déficit congénital en lactase (origine génétique) ;
- intolérance acquise suite à une inflammation de la muqueuse intestinale (temporaire) ;
- intolérance secondaire (enzyme inductible dont l'activité diminue s'il n'y a pas de consommation de lait).

Grâce à la technologie, il est aujourd'hui possible de proposer au consommateur présentant ces intolérances, des laits à teneur réduite en lactose. Le lactose peut, par exemple, être partiellement éliminé par ultrafiltration (passage du lactose dans le perméat) ou hydrolysé à l'aide d'enzymes (d'origine microbienne ou fongique) libres ou immobilisées en glucose et galactose. Dans ce dernier cas, ces laits ont des propriétés technologiques (augmentation de la réaction de Maillard lors de traitement thermique) et sensorielles (goût sucré augmenté) significativement altérées.

Dans le domaine nutrition santé, le lactose « laitier » présent dans différents coproduits comme les lactosérums de caséinerie et de fromagerie est également valorisé. En effet, à partir de ces lactosérums, il est possible après avoir éliminé les protéines sériques (qui sont, par exemple, retenues dans le rétentat d'ultrafiltration), de le concentrer, cristalliser, laver, sécher et broyer. Ce lactose peut ensuite être utilisé dans les domaines alimentaire ou pharmaceutique. Il peut également être modifié chimiquement en différentes molécules d'intérêt pour la santé comme :

- le lactulose qui favorise l'implantation de Bifidus et limite le développement de flores putréfiantes (troubles digestifs) et participe au traitement d'encéphalopathies d'origine hépatique
- le lactitol qui limite le développement de flores putréfiantes (troubles digestifs) et participe également au traitement d'encéphalopathies d'origine hépatique
- l'acide lactobionique qui a des propriétés chélatantes d'éléments minéraux.

CONCLUSION

Depuis toujours, les technologies laitières sont mises en œuvre pour avoir des produits sûrs et sains, pour améliorer et contrôler la fonctionnalité des constituants laitiers, tout en gardant qualité et typicité des produits laitiers.

Depuis quelques années, la technologie laitière a dû répondre à des nouveaux besoins du consommateur en terme de santé. Pour cela, elle a su intégrer des connaissances en sciences, technologies et nutrition pour arriver aujourd'hui à proposer des produits laitiers spécifiques et particulièrement sophistiqués.

Gaucheron, F., 2004. In Tec & Doc, Minéraux et produits laitiers. Paris, France

Léonil, J., 1990. INRA process Eur. pat. 0 487 619 B1

Léonil, J., Bos, C., Maubois, J.L., Tomé, D., 2001. In Tec & Doc, Lait, nutrition et santé. Paris, France.

Saboya, L.V., Maubois, J.L., 2000. Lait, 80, 541-553.