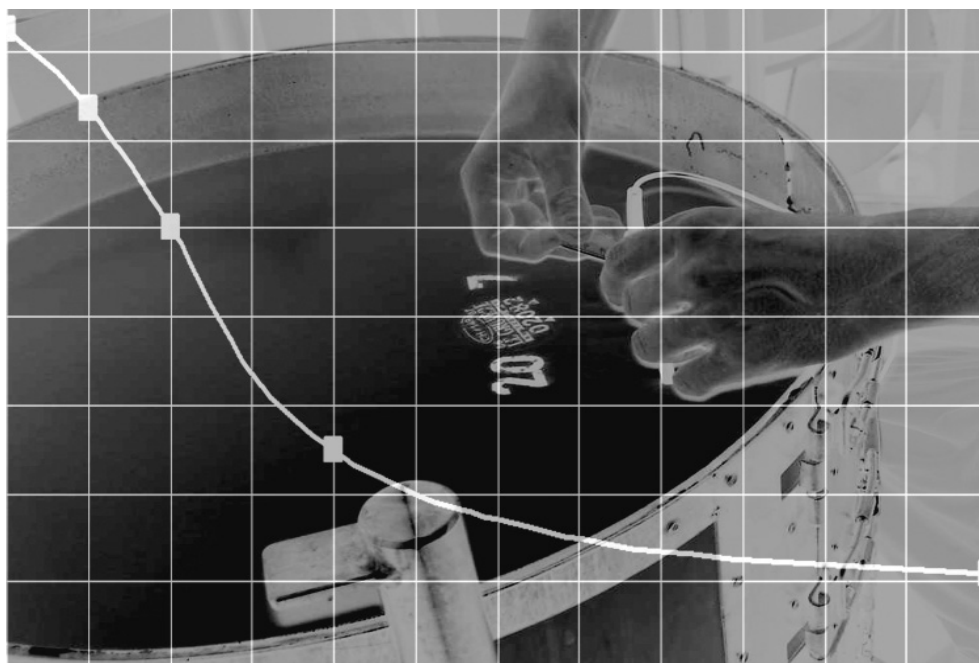


LA MESURE DU pH EN FROMAGERIE

Groupes de discussion



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Département fédéral de
l'économie DFE
Station de recherche
Agroscope Liebefeld-Posieux ALP

Contenu

Introduction	2
La définition de la valeur pH	2
Le pH au quotidien	3
Les méthodes de mesure du pH	3
Les moyens de mesure de l'acidification dans le fromage	4
L'entretien d'un pH-mètre et de son électrode	5
Le calibrage du pH-mètre et de son électrode	5
La mesure du pH dans le fromage	6
Influence de la vitesse d'acidification sur la qualité du Gruyère	6
Quelle est la courbe d'acidification optimale pour obtenir un Gruyère AOC de très bonne qualité ?	7
Comment contrôler la présence, respectivement l'absence de galactose résiduel dans le fromage à 1 jour ?	7
Comment influencer une courbe d'acidification déviante ?	7
Conclusions et conséquences pour la pratique	8

Introduction

Le fromage est acidifié pendant sa fabrication et durant la phase d'égouttage par les bactéries lactiques que le fromager ajoute au lait sous forme de levains lactiques. Cette acidification est le résultat de la fermentation lactique laquelle transforme le lactose en acide lactique.

La fermentation lactique assure une protection acide qui empêche le développement de bactéries indésirables telles que les germes coliformes et les pathogènes dans le fromage.

Parallèlement, l'acidification de la pâte du fromage influence sa structure. En effet, l'acide lactique a la propriété de solubiliser le calcium lié à la structure de caséine du caillé. Plus un caillé sera décalcifié, plus sa structure deviendra cassante et inversement.

Par conséquent, la conduite de l'acidification constitue un enjeu considérable dans la réussite d'une production de fromage de qualité. Dans un fromage à pâte dure tel que le Gruyère AOC, l'acidification sera conduite de façon à ce que d'une part, la quantité de calcium solubilisée en phase d'égouttage soit minime et, d'autre part, à ce que la totalité du lactose soit transformée en acide lactique avant sa mise en saumure.

C'est ainsi qu'il devint évident, durant les années 1990, que pour contrôler au mieux la vitesse de l'acidification sous presse, la mesure du pH constituait l'élément de choix à privilégier pour atteindre un niveau de qualité qui corresponde aux exigences actuelles.

D'autre part, la qualité hygiénique respectivement la sécurité alimentaire d'un fromage au lait cru tel que le gruyère AOC est assurée, entre autres, par une transformation complète du lactose dans un laps de temps relativement court. Cet argument est souvent cité auprès des spécialistes des pays importateurs de nos fromages et, par conséquent, il est important pour cette raison également de conduire et de documenter l'acidification du Gruyère AOC.

La définition de la valeur pH

En 1909, S.P.L. Sørensen a défini l'acidité d'une solution comme étant le cologarithme décimal de la concentration en ions hydrogène : $pH = -\log[H^+]$. Dans cette notation, p est l'abréviation du mot allemand potenz (puissance) et H est le symbole de l'hydrogène.

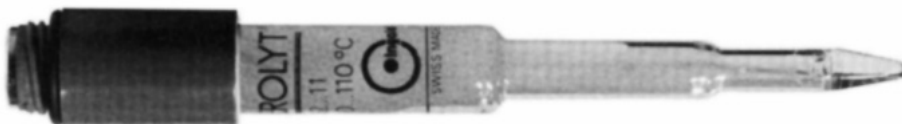
Le pH au quotidien

Substance	pH approximatif
Acide chlorhydrique molaire	0
Drainage minier acide (DMA)	<1,0
Batterie acide	<1,0
Acide gastrique	2,0
Jus de citron	2,4
Cola	2,5
Vinaigre	2,9
Jus d'orange ou de pomme	3,5
Bière	4,5
Café	5,0
Thé	5,5
Pluie acide	< 5,6
Lait	6,5
Eau pure	7,0
Salive humaine	6,5 – 7,4
Sang	7,34 – 7,45
Eau de mer	8,0
Savon	9,0 à 10,0
Ammoniaque	11,5
Hydroxyde de calcium	12,5
Hydroxyde de sodium molaire	14,0

Les méthodes de mesure du pH

De nombreuses possibilités de mesure du pH existent sur le marché actuel. Ci-après les principales avec leurs avantages et leurs inconvénients.

Systèmes	Avantages	Inconvénients
Papiers indicateurs	Peu coûteux Sans entretien Réponse rapide Simplicité à l'emploi	Peu précis (≥ 0.2 pH) Altérables Difficiles à lire suivant l'éclairage et la couleur du milieu testé
pH-mètre à électrode en verre (pH-mètre)	Précis Temps de réponse court	Coûteux Electrodes fragiles Sensibles à l'environnement des fromageries (électronique)
pH-mètre à électrode ISFET	Précis Electrode incassable et mince Nettoyable à la brosse Pas de liquide ni de gel Pas de liquide pour le maintien de l'électrode Compatible BRC-IFS	Coûteux Electrodes souvent incompatibles avec les pH-mètres ordinaires. Ecart systématique du pH par rapport aux électrodes en verre. Il faut donc effectuer une mesure de comparaison des deux systèmes.



électrode à gel



3 électrodes ISFET



Les moyens de mesure de l'acidification dans le fromage

En fromagerie, la mesure de l'acidification du fromage au moyen de méthodes simples existe depuis longtemps. L'exemple le plus connu est la sonde Zollikofer qui permet de soutirer une petite quantité de petit-lait du fromage en cours d'égouttage.

Malheureusement, cette méthode ne convient pas à tous les types de fromage et, dans la pratique, elle est utilisée presque exclusivement par les fabricants d'Emmental.

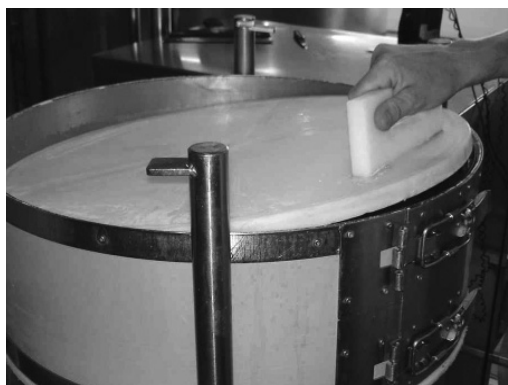
La mesure du pH constitue le seul moyen universel pour contrôler le déroulement de l'acidification dans tous les types de fromage. Un grand nombre de fromagers privilégient cette méthode pour conduire l'acidification de leurs productions fromagères.

Les avantages de la mesure du pH en fromagerie sont évidents :

- indépendant du format des meules
- indépendant du stade d'égouttage du fromage
- fiabilité
- simplicité
- rapidité

Les inconvénients de la méthode sont :

- coûts d'une unité de mesure (pH-mètre et électrode)
- fragilité des électrodes en verre
- entretien de l'unité de mesure (électrode, calibrage, etc.)



A gauche:
ouverture du moule

A droite:
définition précise de la zone de mesure

L'entretien d'un pH-mètre et de son électrode

Les pH-mètres actuels sont équipés de programmes électroniques et d'écrans digitaux. Ils supportent mal les grandes variations de température et l'humidité élevée. Il est par conséquent indiqué de les maintenir au sec, par exemple au laboratoire de la fromagerie.

Les électrodes ne doivent jamais se dessécher au niveau de leur point de mesure (diaphragme). C'est-à-dire que celui-ci doit être maintenu en permanence dans la solution prévue à cet effet et fournie par le fabricant quand il n'est pas utilisé pour des mesures de pH. Sinon la partie poreuse du verre se détériore et doit alors être régénérée par un séjour prolongé dans la solution adéquate.



Entreposage du pH-mètre



Le calibrage du pH-mètre et de son électrode

Le calibrage devrait être faite avant chaque série de mesure – en fromagerie, chaque jour.

Les pH-mètres actuels sont tous équipés de programmes de calibrage électroniques capables de reconnaître les solutions tampons utilisées à cet effet. Néanmoins, certains principes doivent être respectés pour que cette opération soit correcte :

- pH-mètre à calibrage automatique : Avant le calibrage du pH-mètre il faut sélectionner dans le menu de tampons le type de tampon qu'on va utiliser (par exemple tampons Metrohm, Merck, Fluka, Mettler ou DIN/NIST ; autrement l'identification automatique du tampon ne fonctionne pas correctement).
- maintenir ou ajuster les solutions tampons à la température ambiante
- rincer abondamment l'électrode à l'eau déminéralisée
- plonger l'électrode dans la solution tampon 1 (pH 7 à 25°C)
- rincer l'électrode et passer dans le tampon 2 (pH 4 à 25°C)



Rinçage de l'électrode

Calibrage dans la solution tampon

La mesure du pH dans le fromage

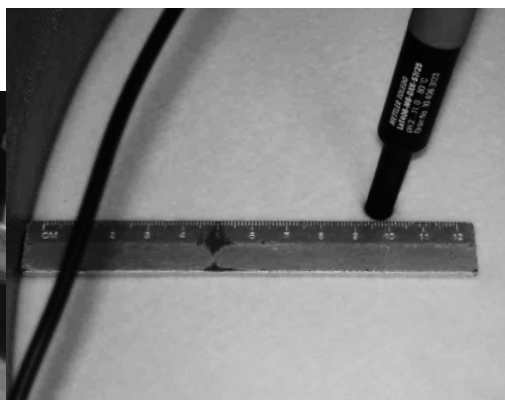
La valeur pH est influencée par la température du milieu. Dans le fromage, elle varie constamment durant le pressage. Par conséquent, il est judicieux d'utiliser un pH-mètre équipé d'une sonde de mesure de la température et d'un système de correction électronique de la valeur pH.

La mesure du pH sous presse nécessite des manipulations au cours desquelles l'électrode risque d'être endommagée. L'utilisation d'électrodes renforcées s'est avérée très appropriée pour l'utilisation en fromageries.

Dans le Gruyère, il est très important de définir précisément la zone dans laquelle le pH sera mesuré. Ceci en raison de la température qui varie énormément d'une zone à l'autre de la meule. La zone la plus souvent choisie est à 10.0 cm du talon et à 20 mm de profondeur.



A gauche:
Ouverture du moule



A droite:
Définition de la zone à mesurer

Influence de la vitesse d'acidification sur la qualité du Gruyère

Il est connu depuis longtemps que la structure et la consistance de la pâte du Gruyère sont influencées par la vitesse d'acidification sous presse.

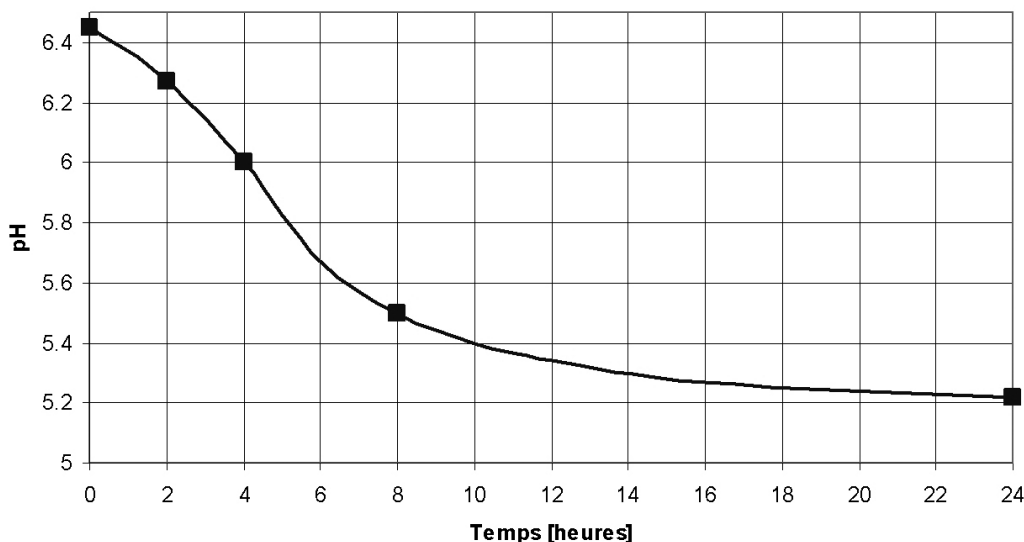
Une acidification initiale rapide conduira généralement à une pâte dure et cassante en raison de ses effets sur l'égouttage et la décalcification du caillé. En effet, une acidification rapide durant les 4 heures qui suivent le moulage du caillé favorise l'égouttage. Ceci conduira à l'obtention d'un fromage avec une teneur en eau basse. De plus, cette acidification provoquera une solubilisation trop importante du calcium lié au complexe phospho-caséinate de calcium, qui rendra la pâte plus cassante.

A l'inverse, une acidification trop lente conduira généralement à l'obtention d'une pâte trop tendre en raison d'un égouttage insuffisant, respectivement d'une teneur en eau

trop élevée et un risque augmenté de développement de bactéries indésirables. Ce cas de figure est souvent accompagné de défauts de conservabilité provoqués notamment par des fermentations secondaires propioniques ou butyriques.

La conduite de l'acidification sous presse revêt une importance particulière et elle conditionne la qualité du Gruyère.

Courbe d'acidification du Gruyère AOC



Quelle est la courbe d'acidification optimale pour obtenir un Gruyère AOC de très bonne qualité ?

Les expériences pratiques et les études menées antérieurement démontrent que la courbe d'acidification est influencée par des éléments tels que :

- qualité du lait
- virulence des levains lactiques
- quantité de cultures
- sorte de culture
- rapport culture jeune : acide
- température de chauffage du caillé
- durée de brassage final
- vitesse de refroidissement

Compte tenu de ce qui précède il serait aléatoire de tracer une courbe d'acidification idéale pour toutes les fabrications de Gruyère.

Il appartient à chaque fromager de trouver, par des mesures régulières, quotidiennes et par la confrontation des résultats de l'acidification à la qualité de la pâte, de trouver **sa courbe idéale**.

On peut néanmoins donner comme points de repère en termes d'acidification sous presse les valeurs suivantes :

- pH 2 heures après la sortie : 6.30
- pH 4 heures après la sortie : 6.00
- pH 8 heures après la sortie : 5.50
- pH au démoulage : 5.15 ± 0.05 et absence de galactose résiduel

Comment contrôler la présence, respectivement l'absence de galactose résiduel dans le fromage à 1 jour ?

Test simple pour détecter la présence de galactose dans le fromage à 1 jour (réaction de Maillard)

Comment:

- * Plier une feuille d'aluminium en 2, l'ouvrir et placer env. 3g de fromage à tester sur une des moitiés de la feuille
- * Couvrir le fromage avec l'autre moitié de la feuille et fermer les 3 côtés par pliage.
- * Aplatir le tout à l'aide d'un rouleau à pâte, déplier les 3 côtés et ouvrir la feuille d'aluminium. Placer le tout au four à 130°C durant 30 minutes.

Interprétation du test

→ à couleur blanche = pas de galactose

→ à couleur brune = présence de galactose

Comment influencer une courbe d'acidification déviante ?

Lorsque les valeurs-cible ne sont pas atteintes, le fromager devra appliquer des mesures de correction en vue de retrouver sa courbe d'acidification idéale. Pour cela il dispose d'une série de moyens dont les principaux sont énumérés ci-après :

Niveaux	Critères	Mesures de correction
Qualité du lait	- antibiotiques - réductase préincubée - test d'acidification	Ecarter le lait contenant des antibiotiques Surveiller et, le cas échéant, améliorer la qualité
Virulence des levains lactiques	Degré d'acidité après l'incubation	Changer les levains en cas de déviance importante Adapter la température et la durée d'incubation
Quantité de cultures	Quantité par pièce ou en pour mille	Adapter en fonction de la courbe d'acidification du jour précédent
Rapport culture jeune : acide	Proportion	Adapter en fonction de la courbe d'acidification du jour précédent
Travail en chaudière	Température chauffage du caillé Durée du brassage final	Adapter en fonction de la courbe d'acidification du jour précédent
Pressage et égouttage	Refroidissement sous presse	Mesurer la température du fromage et, le cas échéant, appliquer les mesures adéquates

Conclusions et conséquences pour la pratique

- La conduite de l'acidification sous presse est un élément important pour la production de Gruyère AOC de haute qualité.
- La mesure de la valeur pH constitue la méthode de choix pour établir une courbe d'acidification fiable.
- Elle permet, en plus et sans travail supplémentaire, de surveiller la vitesse de refroidissement du fromage sous presse.
- Le bon fonctionnement du pH-mètre et de son électrode est lié à un entretien et à une manutention particuliers.
- Le bon fonctionnement du pH-mètre et de son électrode est à vérifier chaque jour par un calibrage adéquat.
- Il appartient à chaque fromager de trouver la courbe d'acidification idéale pour son exploitation.

Les expériences pratiques et les études antérieures permettent de donner des points de repère quant aux valeurs à viser en termes d'acidification sous presse pour le Gruyère :

- pH 2 heures après la sortie : 6.30
- pH 4 heures après la sortie : 6.00
- pH au démoulage : 5.15 ± 0.05 et absence de galactose résidu