

Philippe Cayot - Denis Lorient

Structures et technofonctions des protéines du lait

ARILAIT RECHERCHES

lavoisier
TEC
&
DOC

Il devenait nécessaire de récapituler l'ensemble des données acquises sur les protéines du lait, afin de mieux tracer les pistes de recherche à venir. Si la France a figuré parmi les pays pionniers dans l'étude du lait, jamais une étude approfondie des protéines du lait n'avait encore été publiée en français.

Le présent ouvrage est le fruit de la collaboration du comité de pilotage « Propriétés fonctionnelles des protéines du lait » d'Arilait-Recherches, structure collective de recherche de l'interprofession laitière française, avec les meilleurs spécialistes français des protéines du lait.

Structures et technofonctions des protéines du lait propose dans un premier temps un bilan des connaissances les plus fondamentales sur la structure native des protéines. Il aborde ensuite les effets des technologies sur la structure des protéines, puis décrit leurs principales propriétés fonctionnelles.

Destinés aux étudiants des 2^e et 3^e cycles des universités ou écoles d'ingénieurs, cette synthèse s'adresse également à l'ensemble des professionnels et des chercheurs de l'agroalimentaire.

Philippe Cayot est maître de conférences à l'École nationale supérieure de la biologie appliquée à la nutrition humaine (Ensba), dont Denis Lorient assurait la direction lors de la rédaction de cet ouvrage.

2-7430-0229-8



9782743002299

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	1
1 La production laitière française et ses caractéristiques	1
1.1 Place de la production laitière dans le monde	1
1.2 La filière lait	2
2 Les protéines du lait et leur utilisation fonctionnelle	3
2.1 Poudres de produits laitiers bruts	5
2.2 Caséines et caséinates	6
2.3 Lactosérums concentrés et isolats protéiques de lactosérum	6
3 Comment maîtriser l'utilisation des protéines du lait dans les préparations alimentaires ?	7

PREMIÈRE PARTIE

Structures natives des protéines majeures du lait de vache

Chapitre 1

RAPPEL SUR LA COMPOSITION GLOBALE DU LAIT DE VACHE	15
1.1 La fonction première du lait	15
1.2 L'environnement naturel des protéines du lait de vache	18
1.3 Les matières grasses du lait	19
1.4 Les matières azotées du lait	20

Chapitre 2

LES PROTÉINES MINEURES DU LACTOSÉRUM : DES PROTÉINES À ACTIVITÉS BIOLOGIQUES PARFOIS IMPORTANTES	25
2.1 Les immunoglobulines	25
2.2 La sérum albumine bovine	26

2.3	La lactoferrine	29
2.4	La lactoperoxydase (EC 1.11.1.7)	32
2.5	La phosphatase alcaline (EC 3.1.3.1)	32
2.6	La catalase (EC 1.11.1.6)	32
2.7	La sulfhydryle oxydase	33
2.8	La lactophorine et le lysozyme (EC 3.2.1.24) : des agents antibactériens du lait	33
2.9	La plasmine (EC 3.4.21.7)	33
2.10	Les fragments peptidiques issus de l'hydrolyse de caséines	35

Chapitre 3

PROTÉINES « MAJEURES » DU LACTOSÉRUM		37
3.1	La β -lactoglobuline	37
3.1.1	Structure primaire de la β -lactoglobuline	37
3.1.2	Structure secondaire de la β -lactoglobuline	39
3.1.3	Structure tertiaire de la β -lactoglobuline	40
3.1.4	Structure quaternaire de la β -lactoglobuline	43
3.2	L' α -lactalbumine	43
3.2.1	Structure primaire de l' α -lactalbumine	44
3.2.2	Structure secondaire de l' α -lactalbumine	45
3.2.3	Structure tertiaire de l' α -lactalbumine	45
3.2.3.1	Vue d'ensemble	45
3.2.3.2	Le dernier modèle de structure III de l' α -lactalbumine	46
3.2.3.3	Rôle du calcium dans la structure de l' α -lactalbumine	48
3.2.3.4	Site de fixation du zinc distinct de celui du calcium	49
3.2.3.5	Fonction de la « boîte hydrophobe » dans la synthèse du lactose	50

Chapitre 4

LA MICELLE DE CASÉINE		51
4.1	Trente ans d'histoire du lait ; caractéristiques microscopiques et granulométriques	51
4.1.1	Taille et forme	51
4.1.2	Composition	52
4.1.3	Propriétés physicochimiques et facteurs de stabilité	53
4.1.4	Différents concepts de la structure micellaire	53
4.2	Les unités protéiques constituant la micelle de caséine	55
4.2.1	La caséine α_{s1} : le squelette interne de la micelle ?	55
4.2.1.1	La structure primaire de la caséine α_{s1}	55
4.2.1.2	La structure secondaire de la caséine α_{s1}	57
4.2.1.3	La structure spatiale de la caséine α_{s1}	57
4.2.1.4	Position possible de la caséine α_{s1} dans la micelle de caséine	58
4.2.2	La caséine α_{s2} : une structure bien équilibrée	58
4.2.2.1	La structure primaire de la caséine α_{s2}	58
4.2.2.2	La structure secondaire et spatiale de la caséine α_{s2}	60
4.2.2.3	Position possible de la caséine α_{s2} dans la micelle de caséine	61
4.2.3	La caséine β : une zone très hydrophobe pour une semi-liberté	61

4.2.3.1	La structure primaire de la caséine β	62
4.2.3.2	La structure II de la caséine β	63
4.2.3.3	La structure spatiale de la caséine β	64
4.2.4	La caséine κ constitue la « chevelure » stabilisante	65
4.2.4.1	La structure primaire de la caséine κ	66
4.2.4.2	La structure secondaire de la caséine κ	68
4.2.4.3	La structure tertiaire de la caséine κ	69
4.3	Modèle(s) actuel(s) de la micelle de caséine	72
4.3.1	Les submicelles de caséine : un ensemble très différencié	72
4.3.2	Une architecture générale de la micelle très hiérarchisée	75
4.3.3	Le granule de phosphate de calcium dans la micelle : un état métastable	76
4.3.4	La stabilisation de la micelle par une « chevelure » chargée	79

Chapitre 5

RÉFLEXIONS SUR LA MODÉLISATION MOLÉCULAIRE	81
--	----

Chapitre 6

SYNTHÈSE	83
----------------	----

6.1	Les protéines dans leur milieu natif ; proposition d'un modèle global	83
6.2	Impact nutritionnel des différentes structures protéiques	86
6.2.1	Vitamines	86
6.2.2	Minéraux	86
6.2.3	Protéines	86
6.3	Impact toxicologique	87

CONCLUSION DE LA PREMIÈRE PARTIE	91
--	----

RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUES	91
----------------------------------	----

DEUXIÈME PARTIE

Effets des technologies sur la structure des protéines du lait

INTRODUCTION	105
--------------------	-----

Chapitre 7

EFFETS DES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR LA STRUCTURE DES PROTÉINES	107
--	-----

7.1	Abaissement de température	107
7.1.1	Réfrigération	108
7.1.1.1	Effets de la réfrigération sur la micelle	108

7.1.1.2	Influence du pH sur les effets de la réfrigération	109
7.1.1.3	Réfrigération et composition minérale de la micelle	110
7.1.1.4	Effet de la réfrigération sur la β -lactoglobuline	110
7.1.1.5	Protéolyse et lipolyse induites par la réfrigération	110
7.1.2	Congélation	110
7.1.3	Dessiccation par lyophilisation	112
7.2	Chauffage des protéines sériques	113
7.2.1	Dénaturation thermique de l' α -lactalbumine seule en solution	114
7.2.1.1	Dénaturation réversible	114
7.2.1.2	Dénaturation irréversible	115
7.2.2	Dénaturation thermique de la β -lactoglobuline seule en solution	115
7.2.2.1	Chauffage à pH $\geq 6,5$	116
7.2.2.2	Réactivité du groupe sulfhydryle	117
7.2.2.3	Chauffage à pH $< 6,5$	118
7.2.2.4	Chauffage à un pH voisin du pI	118
7.2.2.5	Différence dans la dénaturation des variants génétiques de la β -lactoglobuline	119
7.2.2.6	Effet des oses sur le comportement thermique de la β -lactoglobuline	119
7.2.2.7	Influence de l'environnement minéral	119
7.2.2.8	Présence d'autres protéines	120
7.2.3	Dénaturation des protéines sériques seules	120
7.2.3.1	Lactosérum à pH < 4	123
7.2.3.2	Précipitation thermique des protéines du lactosérum à $4,0 \leq \text{pH} < 6,5$	125
7.2.3.3	Thermo-dénaturation à pH $\geq 6,5$	125
7.2.3.4	Influence de la composition des concentrés de lactosérum	127
7.3	Chauffage de la micelle et des caséinates seuls	128
7.3.1	Effet du chauffage sur les liaisons phosphocalciques dans la micelle	128
7.3.2	Flexibilité des caséines dans la micelle et échange avec le sérum	129
7.3.3	Coagulation thermique de suspensions de micelles de caséine	129
7.3.4	Agrégation du caséinate de sodium en suspension	132
7.4	Chauffage des protéines du lait	133
7.4.1	Dénaturation des protéines sériques dans le lait	133
7.4.2	Formation de complexes β -lactoglobuline/caséine κ lors d'un traitement thermique	135
7.4.3	Diminution de la susceptibilité à l'hydrolyse par la présure de la micelle suite au chauffage du lait	136
7.4.4	Importance du phénotype dans les phénomènes d'association protéique thermo-induits	137
7.4.5	Associations thermo-induites entre micelles et protéines sériques autres que la β -lactoglobuline	137
7.4.6	Modification de la taille des micelles lors d'un traitement thermique et impact sur la viscosité de produits laitiers	138
7.4.7	Changements des équilibres salins du lait provoqués par un chauffage	139
7.4.8	Intervention des globules gras dans la dénaturation thermique des protéines	140
7.4.9	Inactivation d'enzymes du lait par la chaleur	141
7.4.9.1	Inactivation de la phosphatase alcaline	141
7.4.9.2	Inactivation de la lactoperoxydase	141
7.4.9.3	Inactivation thermique de la plasmine	141
7.4.9.4	Inactivation thermique des lipases	142

7.4.10	Modification de l'hydrophobicité de surface des protéines du lait lors d'un chauffage	142
7.5	Cas particulier des réactions de Maillard ; autres réactions	143
7.6	Thermocoagulation du lait	145
7.6.1	Relation entre thermocoagulation et l'énergie potentielle d'attraction en surface de la micelle	145
7.6.2	Rôle de l'association β -lactoglobuline/caséine κ en surface de micelle sur la thermocoagulation du lait	146

Chapitre 8

TRAITEMENTS MÉCANIQUES		149
8.1	Procédés à membranes	149
8.1.1	Ultrafiltration ; microfiltration	149
8.1.2	Déminéralisation par dialyse	152
8.2	Homogénéisation	153
8.2.1	Modification dans la composition de la surface des globules gras lors de l'homogénéisation	153
8.2.2	Effet du chauffage sur un lait homogénéisé	155
8.2.3	Effet de l'homogénéisation sur l'aptitude d'un lait à la coagulation par la chymosine	156
8.2.4	Homogénéisation et lipolyse	157
8.3	Agitation mécanique et activité enzymatique	157

Chapitre 9

MODIFICATIONS CHIMIQUES (BIOCHIMIQUES) DE L'ENVIRONNEMENT DES PROTÉINES DU LAIT		159
9.1	Changements de force ionique	159
9.1.1	Effet des ions calcium et sodium sur la résistance à la dénaturation thermique de l'apo- α -lactalbumine	159
9.1.2	Influence de l'environnement minéral sur la structure de la β -lactoglobuline	160
9.1.2.1	Effet de l'ajout de sels à température ambiante sur la structure de la β -lactoglobuline	160
9.1.2.2	Effet de l'ajout de sels sur la modification thermo-induite de la structure de la β -lactoglobuline	160
9.1.3	Influence de l'environnement ionique sur l'agrégation thermique ou la polymérisation des protéines du lactosérum	162
9.1.4	Effet de l'addition de sels sur la micelle de caséine	163
9.2	Modification du pH	164
9.2.1	Effet du pH sur la structure de l' α -lactalbumine	164
9.2.2	Effet du pH sur la structure de la β -lactoglobuline	165
9.2.3	Dénaturation thermique de protéines du lactosérum en fonction du pH	166
9.2.4	Modifications de la micelle par acidification	167
9.3	Traitements enzymatiques	168
9.3.1	Chymosine	169
9.3.2	Action d'autres enzymes sur les protéines du lait	171