



La formation de cristaux dans le fromage



N. Fehér

Journée d'échange 22 juin 2018



Contenu

- Introduction
- Cristaux formés par les acides aminés
- Cristaux formés par le lactate de calcium
- Cristaux formés par l'hydroxyphosphate de calcium



Introduction

La signification des cristaux dans le fromage

- Indication d'une longue maturation
- Apparence intéressante
- Intéressant ou désagréable en bouche
- Confusion avec des moisissure



Cristaux formés par des acides aminés



“Cristaux de sel” dans du vieux Emmental

Image: www.gaudis.ch

Points blancs et cristaux dans du Parmesan

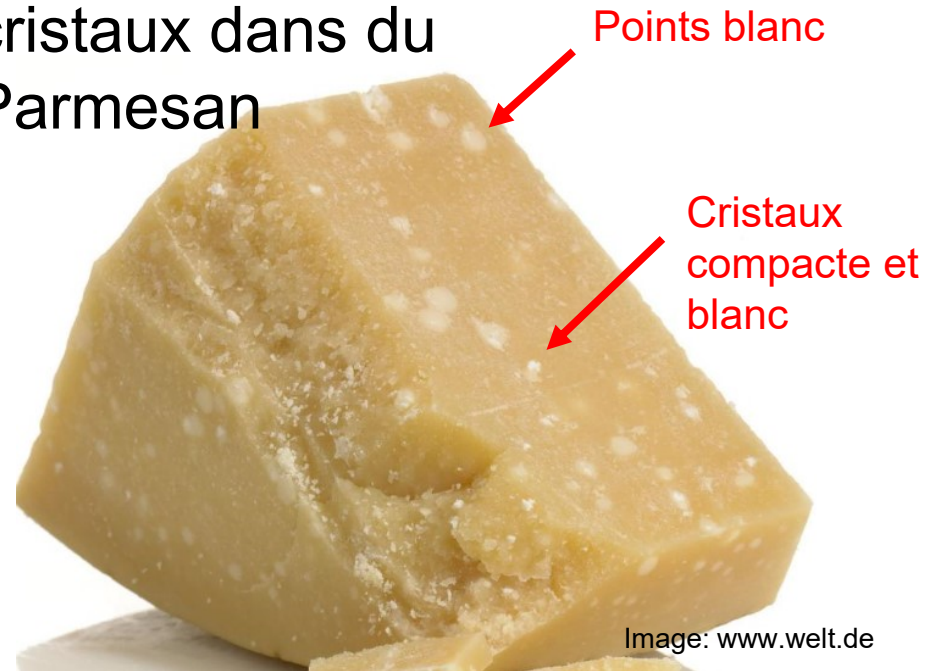
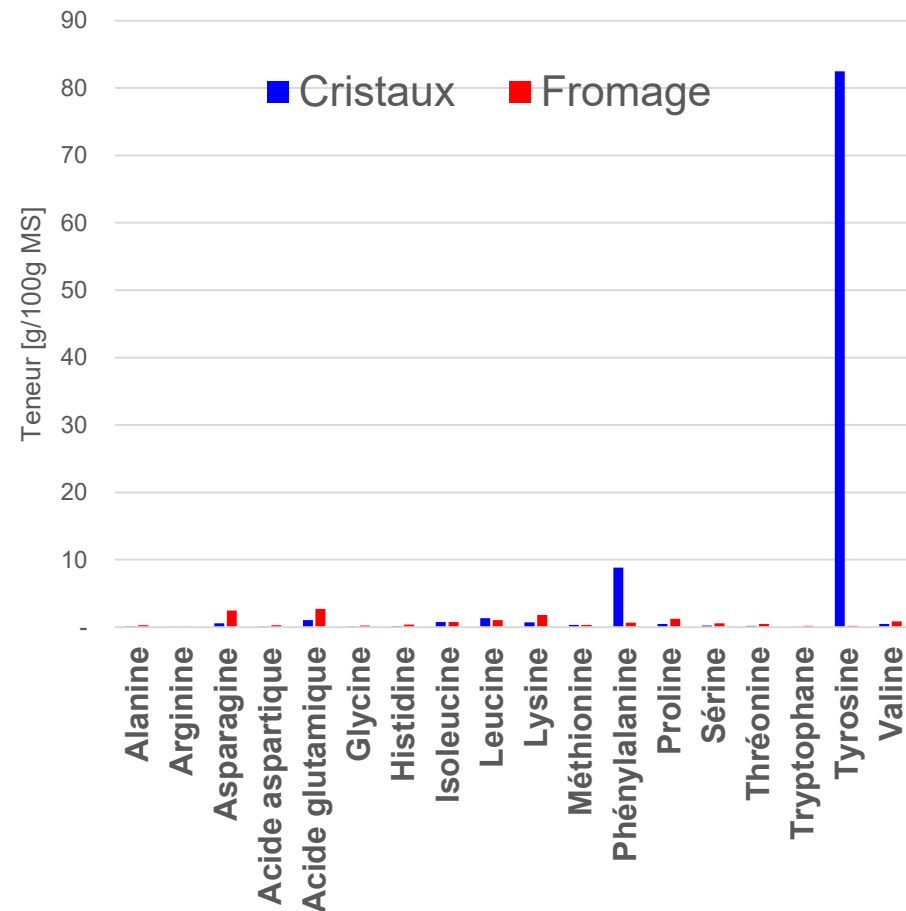


Image: www.welt.de

🇨🇭 Analyse des **grains de cristaux** et des points blancs dans du Grana Padano de 18 mois

Bianchi et al. 1974, J. Dairy Science 57 (12)

g/100g MS	Cristaux	Fromage
Alanine	0.13	0.30
Arginine	0.05	0.05
Asparagine	0.57	2.45
Acide aspartique	0.11	0.28
Acide glutamique	1.02	2.72
Glycine	0.11	0.25
Histidine	0.15	0.37
Isoleucine	0.74	0.76
Leucine	1.33	1.03
Lysine	0.70	1.80
Méthionine	0.34	0.32
Phénylalanine	8.83	0.67
Proline	0.45	1.25
Sérine	0.23	0.55
Thréonine	0.19	0.47
Tryptophane	0.06	0.16
Tyrosine	82.50	0.19
Valine	0.48	0.87



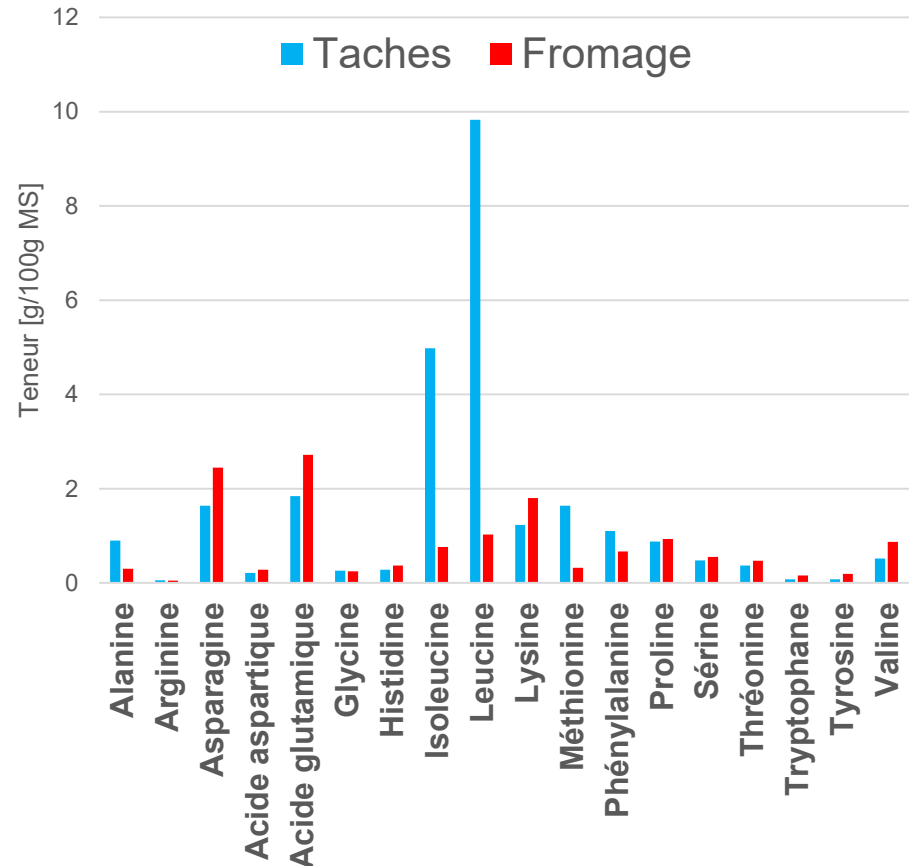
→ Les grains de cristaux (1-2 mm Ø) sont principalement formés par la tyrosine



Analyse des **points blancs** dans du Grana Padano de 18 mois

Bianchi et al. 1974, J. Dairy Science 57 (12)

g/100 MS	Taches	Fromage
Alanine	0.90	0.30
Arginine	0.06	0.05
Asparagine	1.64	2.45
Acide aspartique	0.21	0.28
Acide glutamique	1.84	2.72
Glycine	0.26	0.25
Histidine	0.28	0.37
Isoleucine	4.98	0.76
Leucine	9.83	1.03
Lysine	1.23	1.80
Méthionine	1.64	0.32
Phénylalanine	1.10	0.67
Proline	0.88	0.93
Sérine	0.48	0.55
Thréonine	0.37	0.47
Tryptophane	0.08	0.16
Tyrosine	0.08	0.19
Valine	0.52	0.87

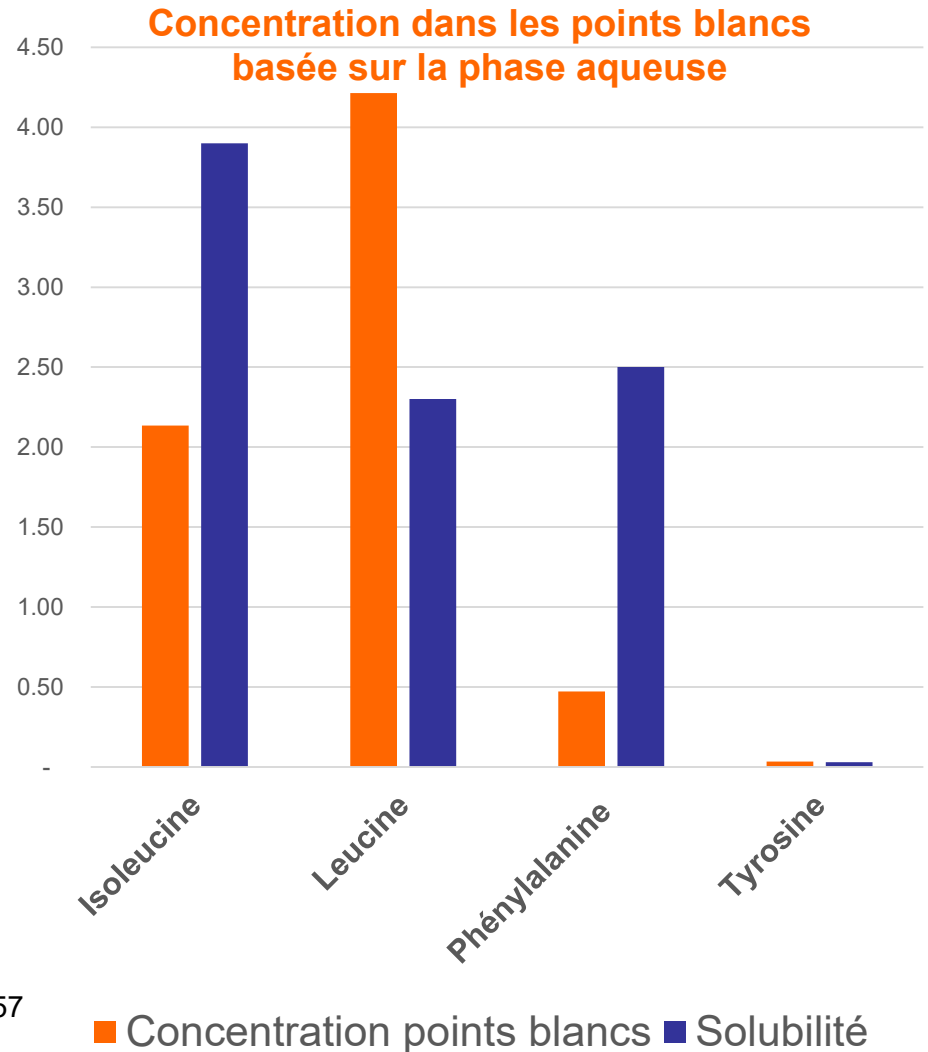


→ Les taches blanches (3-5 mm \varnothing) contiennent principalement de la leucine et de l'isoleucine



Analyse des **points blancs** dans du Grana Padano de 18 mois

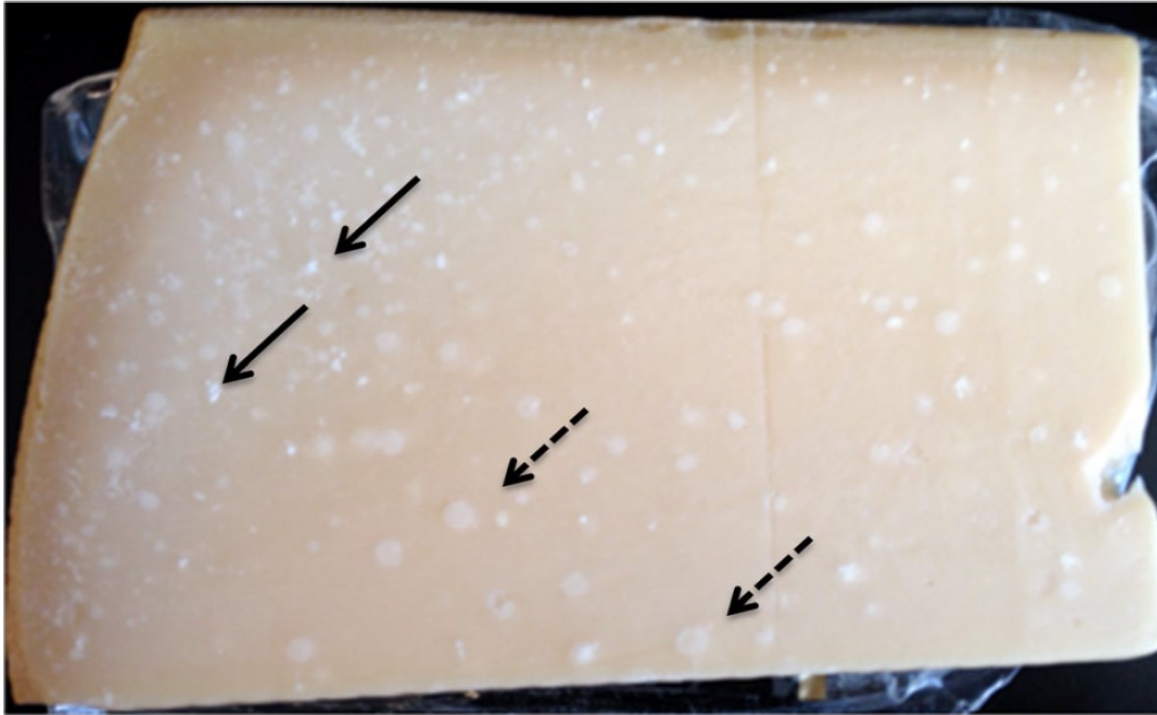
- La leucine libre dans la pâte dépasse la limite de solubilité → cristallisation
- La cristallisation de la leucine semble également induire la cristallisation de l'isoleucine
- La tyrosine libre est à la limite de la solubilité et se cristallise constamment à l'endroit où des cristaux sont déjà présents



Données de Bianchi et al. 1974, J. Dairy Science 57 (12)



Cristaux d'acides aminés dans du Parmigiano Reggiano de 24 mois

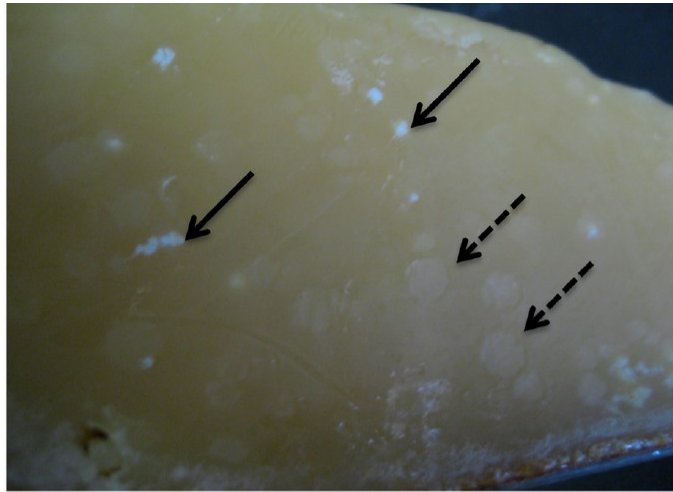


Points blanchâtres isolés:
grosses perles > 2 mm

Cristaux de tyrosine (flèches) et points blanchâtres (flèches pointillées) dans le Parmigiano Reggiano. Les points de colorations ont une composition semblable au fromage, mais sont plus secs (MS 79% au lieu de 70%) et contiennent 1% de leucine cristalline. Leur formation n'est toujours pas élucidée.

Tansman, et al. 2015. Dairy Sci. Technol. 95:651-664.

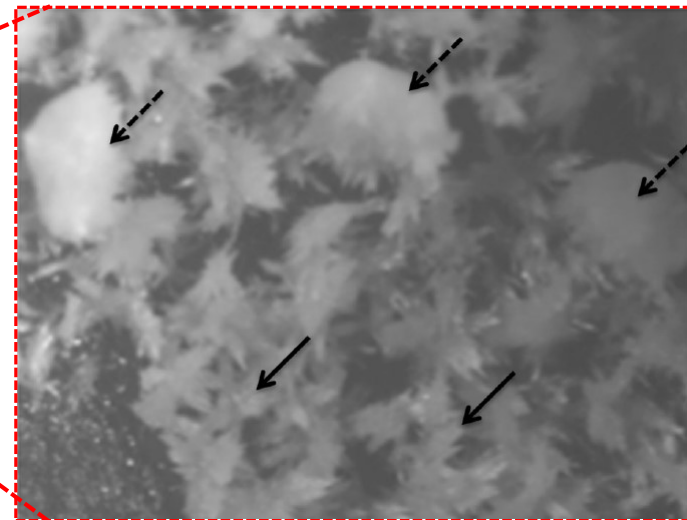
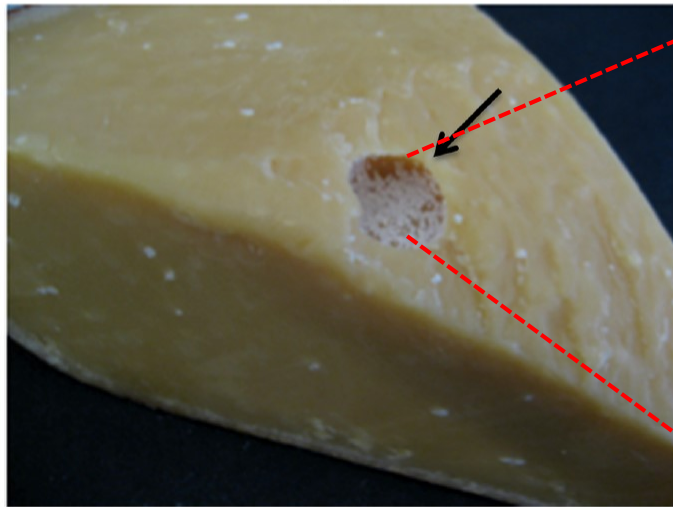
Cristaux d'acides aminés dans du Gouda



B

Photo ci-dessus: cristaux de tyrosine compacts et points blancs dans du Gouda de 24 mois

Photos ci-dessous: cristaux compacts (tyrosine) et cristaux velus (leucine) dans un trou de fromage. Identifié avec diffraction de rayons X



Tansman, et al. 2015. Dairy Sci. Technol. 95:651-664.

Cristaux formés par le lactate de calcium

Formation de pâte sablonneuse par le lactate de calcium

Facteurs importants

- pas de délactosage
- mauvaise cohésion des grains de fromages
- teneur en eau trop élevée du fromages
- teneur élevée en lactate et calcium du fromage
- forte perte d'eau du fromage
- pas de dégradation du lactate (par exemple pas de flore de surface)
- température d'affinage et de stockage irrégulière

Calcium lactate crystals



Cheddar cheese pH 4.75

Johnson M., 2004, Dairy Pipeline 16 (1)

Cristaux formés par le lactate de calcium

Formation de pâte sablonneuse par le lactate de calcium

Facteurs importants (suite)

- Présence de D-lactate et de L-lactate

Limite de la solubilité du calcium L-lactat et du calcium DL-lactate dans l'eau et de la saturation dans un fromage avec une teneur en eau de 36%

°C	Calcium-L-lactate g/100mL	Fromage 36% H2O mmol/kg	Calcium-DL-lactate g/100mL	Fromage 36% H2O mmol/kg
4	2.76	110.4	1.77	70.8
10	3.38	135.2	1.83	73.2

Johnson M., 2004, Dairy Pipeline 16 (1)

- Le mélange de D- et L-lactate est moins soluble!
- Le ratio de D- et L-lactate peut changer au cours de maturation (racémisation par *Lb. helveticus* etc.)

Calcium lactate crystals



Cheddar cheese pH 4.75



Cristaux formés par le lactate de calcium



Grains de lactate de calcium Isolés de fromages Cheddar de 24 mois

Tansman, et al. 2015. Dairy Sci. Technol. 95:651-664.



Cristaux formé par l'hydroxyphosphate de calcium (Brushite)



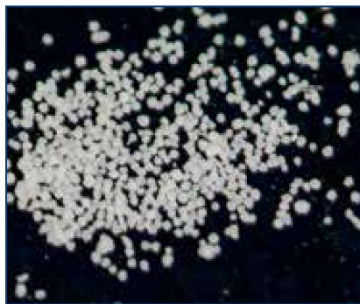
Les cristaux de phosphate ne se forment qu'à pH élevé (pH > 6,5)

Dans les croûtes rouges

Peux être constaté dans des croûtes rouges de pâtes molles

Les fromages à pâte molle de type caillé lactique sont moins touchés (déminéralisation)

Favorisés par l' NH_3



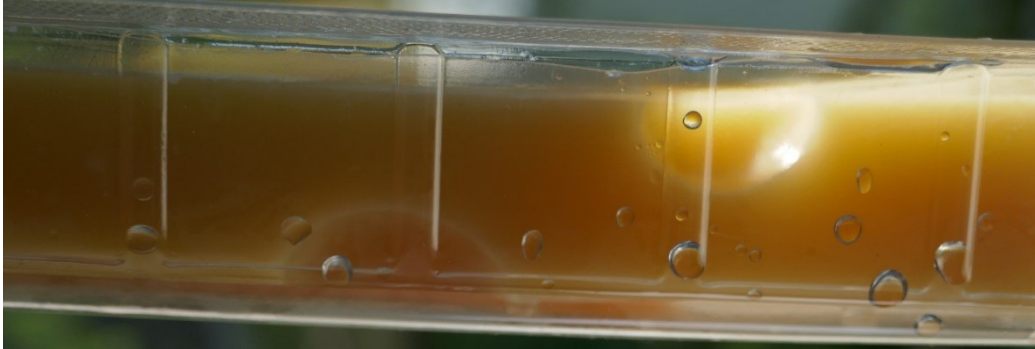
Cristaux isolés de la croûte et identifiés comme Ca-hydroxyphosphate par diffraction des rayons X

Enlarged view of calcium phosphate crystals isolated from cheese

Source: Johnson M. 2017. Dairy Pipeline 29 (2) pp. 4-5, 9



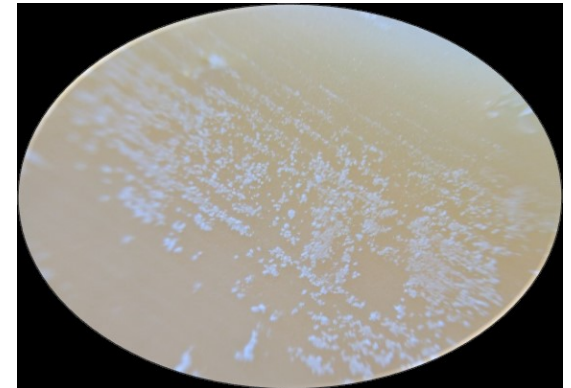
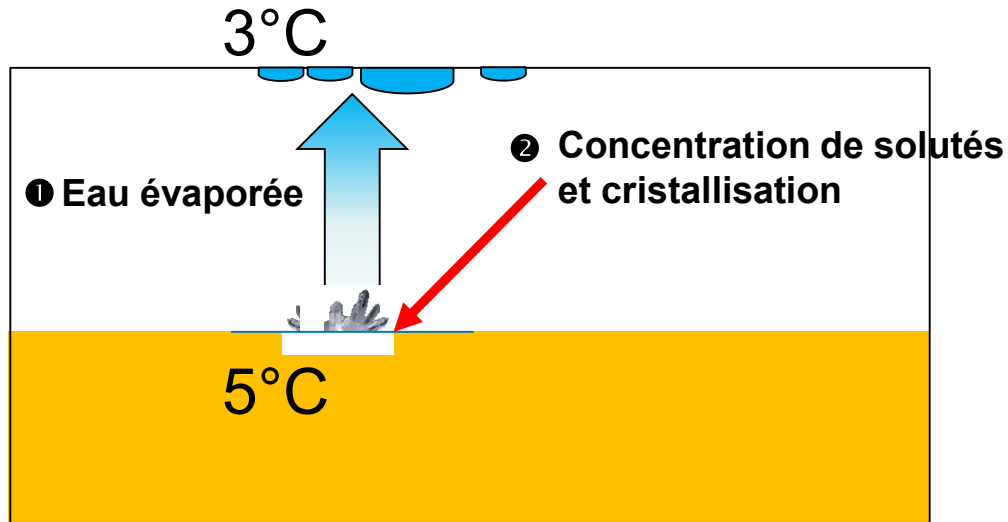
Formation de cristaux dans des fromages préemballés



Plainte enregistrée dans un pays d'exportation. Morceau d'Emmentaler AOP dans un bol en plastique avant et après avoir retiré l'emballage (date limite de consommation: 5 mois)



Formation de cristaux dans des fromages préemballés

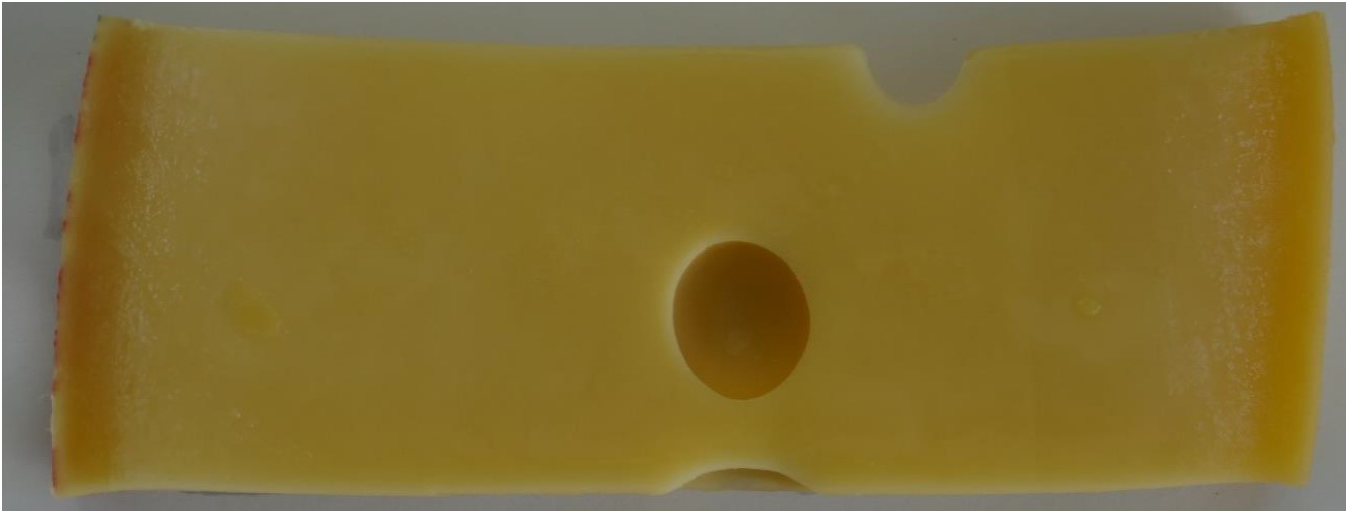


Facteurs importants

- cavité entre le fromage et l'emballage
- variation des températures de stockage (Fromage temporairement plus chaud que le papier d'aluminium)
- basses températures (solubilité réduite)
- films d'emballage ayant une perméabilité à la vapeur d'eau importante
- fromage mûr avec une teneur élevée en acides aminés libres et une faible teneur en eau



Formation de cristaux dans des fromages préemballés



Le rétrécissement du morceau de fromage sous croûte indique une déshydratation → Début de la formation de cristaux dans la zone près de la croûte

Les points essentiels à retenir dans la formation de cristaux indésirables dans le fromage

En général:

- Les variations de température favorisent la formation de cristaux (formation de premiers cristaux dans la phase froide)
- Si les premiers noyaux de cristaux sont présents, les cristaux croissent plus rapidement et à des températures plus élevées (migration plus rapide des substances solubles vers le site de cristallisation).
- La déshydratation du fromage favorise la formation de cristaux

Cristaux de lactate

- Seulement possible dans des fromages avec une haute teneur en lactate et une faible déminéralisation de la pâte

Cristaux d'acides aminés

- Favorisé par une forte protéolyse en profondeur



Littérature

- D’Incecco, P., S. Limbo, F. Faoro, J. Hogenboom, V. Rosi, S. Morandi, and L. Pellegrino. 2016. *New insight on crystal and spot development in hard and extra-hard cheeses: Association of spots with incomplete aggregation of curd granules.* *J. Dairy Sci.* 99:6144-6156.
- Tansman, G. F., P. S. Kindstedt, and J. M. Hughes. 2015. *Crystal fingerprinting: elucidating the crystals of Cheddar, Parmigiano-Reggiano, Gouda, and soft washed-rind cheeses using powder x-ray diffractometry.* *Dairy Sci. Technol.* 95:651-664.
- Dybing, S.T., Wiegand, J.A., Brudvig, S.A., Huang, E.A., and Chandan, R.C. 1988. *Effect of processing variables on the formation of calcium lactate crystals on Cheddar cheese.* *J. Dairy Sci.* 71: 1701-1710.
- S. Agarwal, J.R. Powers, B.G. Swanson, S. Chen, S. Clark. 2008. *Influence of Salt-to-Moisture Ratio on Starter Culture and Calcium Lactate Crystal Formation.* *J. Dairy Sci.* 91: 2967–2980.
- P. Rajbhandari, P.S. Kindstedt. 2014. *Surface roughness and packaging tightness affect calcium lactate crystallization on Cheddar cheese.* *J. Dairy Sci.* 97:1885–1892.
- Swearingen, P. A., D. E. Adams, and T. L. Lensmire. 2004. *Factors affecting calcium lactate and liquid expulsion defects in Cheddar cheese.* *J. Dairy Sci.* 87:574–582.
- Thomas, T. D., and V. L. Crow. 1983. *Mechanism of D (-)-lactic acid formation in Cheddar cheese.* *N. Z. J. Dairy Sci. Technol.* 18:131–141.
- Kubantseva, N., R. W. Hartel, and P. A. Swearingen. 2004. *Factors affecting solubility of calcium lactate in aqueous solutions.* *J. Dairy Sci.* 87:863–867