

POINT DE CONGELATION

ETAT DE LA NORMALISATION, EVOLUTIONS ET IMPLICATIONS

(résumé de l'intervention de M. LALOUX du CNEVA lors de l'Assemblée générale de CECALAIT)

Le point de congélation du lait est un critère communautaire dont la mesure s'appuie sur la norme FIL 108B:1991. La méthode de référence de mesure cryoscopique du point de congélation du lait se base sur la recherche du plateau dans une courbe de congélation. Les travaux lancés par le groupe FIL/ISO/AOAC E601 dans le cadre de la révision de la norme ont mis en évidence des difficultés dans l'estimation du point constant. Elles sont liées à des logiciels de calcul différents, mais plus encore aux dimensions et aux caractéristiques thermiques des éléments de la cellule de mesure. Les constructeurs ont, dès lors modifié leurs appareils qui intègrent dorénavant une nouvelle définition du plateau : stabilité à 0,5 m°C pendant 20s, et respectent des conditions strictes concernant les dimensions des cellules de mesure et les caractéristiques thermiques des thermistances. La validation de la nouvelle méthode et des nouveaux cryoscopes au cours d'une chaîne d'analyse, mais aussi des études supplémentaires sur l'impact du traitement thermique sur le point de congélation sont maintenant les dernières étapes avant la publication effective de la nouvelle version de la norme.

Le point de congélation du lait est un indicateur de qualité pouvant servir à estimer la présence d'eau étrangère dans le lait. En fixant, dans la directive 92/46, comme critère pour la mise sur le marché communautaire un point de congélation du lait inférieur à -520 m°C, la réglementation européenne a déclenché de nombreux travaux sur cette question et précipité l'évolution de la norme FIL 108B:1991 sur laquelle elle s'appuie. Ces études ont, d'ores et déjà abouti à la modification des textes officiels puisque le règlement 2597/97 spécifie maintenant que le lait de consommation doit avoir un point de congélation voisin du point de congélation moyen de sa zone de collecte. Elles ont également mis en lumière les lacunes des méthodes et appareils actuels, d'où des évolutions notables, qui seront prochainement répercutées dans les normes.

Les faiblesses des méthodes actuelles

Rappelons que sont actuellement en vigueur les normes AFNOR V 04 205:1990, ISO 5764/1987 et FIL 108B:1991, toutes équivalentes. Elles utilisent toutes un cryoscope à thermistance. Leur principe est qu'une vibration mécanique provoque la cristallisation du lait et entraîne ainsi une augmentation de sa température jusqu'à un plateau qui correspond au point de congélation. La méthode de référence mesure la température de ce plateau alors que les méthodes de routine effectuent la lecture à un temps fixe sur la courbe. Les études autour du point de congélation se sont principalement axées sur la méthode de référence et ont mis en évidence des lacunes d'ordre méthodologique ainsi que des paramètres dont l'influence ne doit pas être sous-estimée.

↳ LACUNES METHODOLOGIQUES

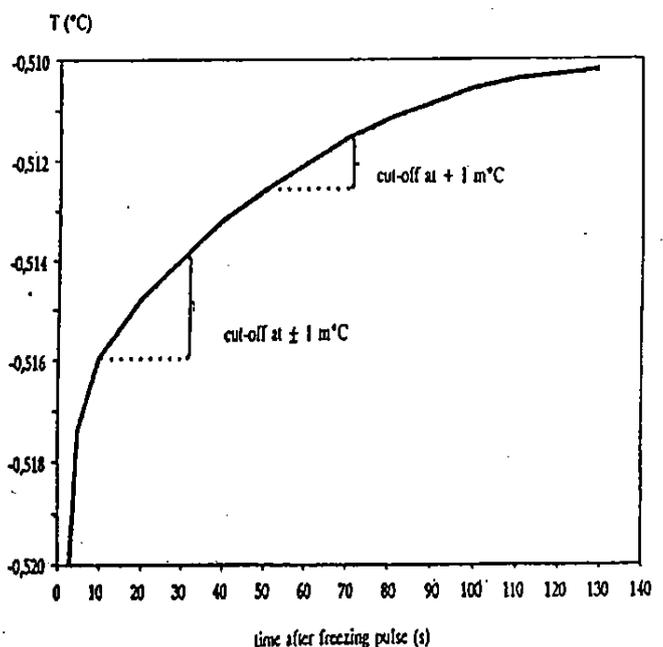
Le point de congélation mesuré sur le plateau est la valeur pour laquelle la température est stable pendant 20s. Il est apparu cependant que les logiciels des cryoscopes n'utilisaient pas la même méthode d'estimation de ce point constant, certains l'estimant à + 1 m°C, d'autres à ± 1 m°C. Au final, deux appareils différents peuvent ainsi donner des valeurs différentes pour le point de congélation d'un même échantillon, comme le montre la figure 1 ci-dessous

Fig 1 : courbe de congélation :
température de l'échantillon en fonction du du temps écoulé depuis le choc congélateur

Fig 1 : *freezing curve* :
sample temperature versus time after freezing pulse

d'après / from H. Van Den Bijgaart IDF/ISO/AOAC JGE E601

Cut off : critère d'arrêt de la mesure



Des contacts pris avec les principaux fournisseurs d'appareils, après ces observations, ont abouti à un mouvement d'uniformisation des logiciels. Il n'a cependant pas suffi à éliminer les différences de mesure entre appareils différents. Celles-ci seraient donc liées aux caractéristiques propres, c'est à dire les dimensions et les caractéristiques thermiques des éléments de la cellule de mesure (thermistance, agitateur, circuit de refroidissement) des appareils utilisés. D'où une étude plus

approfondie des paramètres influents qui dépendent des appareils.

↳ PARAMETRES INFLUENTS

Certains semblent être pas ou peu influents, notamment :

- le matériau de l'agitateur,
- la position de la sonde à thermistance, choisie centrale, d'office,
- et pour peu que la calibration ait été bien conduite, le matériel et les dimensions du tube d'échantillon ainsi que la température de déclenchement du choc congélateur,

En revanche, la température du programme de refroidissement peut exercer une influence. Mais les paramètres les plus importants sont :

- le temps de mesure ; plus il est long, plus la température ambiante est susceptible de perturber la mesure,
- le matériau et les dimensions de la cellule de mesure ; le tableau 1 résume ainsi les différences obtenues avec deux matériaux différents

Tableau 1 : différence des moyennes de mesures obtenues avec des cryoscopes différents

table 1 : difference between means of two different cryoscopes

appareil I ,Advanced 4D3 : cellule de mesure en acier inoxydable
 appareil II, Funke Gerber Cryostar V : cellule de mesure en PVC

Cryoscope I : Advanced 4D3, with a stainless steel measuring cell

cryoscope II : Funke Gerber Cryostar V, with a PVC measuring cell

Echantillon de lait <i>Milk sample</i>	Nombre <i>Number</i>	Différence des moyennes I-II <i>Difference of means I-II</i> (m°C)
Cru / raw	10	5,9
Pasteurisé / pasteurized	24	5,8
UHT	25	5,9

d'après / from H. Van Den Bijgaart IDF/ISO/AOAC, JGE E601

De nécessaires évolutions méthodologiques

L'ensemble des constatations effectuées a mené à de profondes évolutions méthodologiques, portant à la fois sur les logiciels des appareils, sur les caractéristiques des cryoscopes et des thermistances, mais aussi en aval sur la précision des solutions d'étalonnage.

D'une part, les logiciels de calcul des appareils définissent maintenant le plateau comme la zone où la température est stable à 0,5 m°C près pendant 20s. Notons que H. Van Den Bijgaart affirme que les appareils actuels sont tout à fait

capables techniquement d'apprécier des différences de température inférieures à 0,5 m°C. Pour les appareils anciens, de moins bonne résolution, le projet de révision de la norme 108 prévoit que c'est la stabilité de la température pendant 20s qui sera le critère déterminant.

D'autre part, les caractéristiques dimensionnelles et thermiques de la thermistance et de la cellule de mesure du cryoscope sont clairement fixées :

- > pour la cellule de mesure :
 - diamètre interne : $13,7 \pm 0,3$ mm;
 - diamètre externe : $16,0 \pm 0,2$ mm;
 - hauteur : $50,5 \pm 1,0$ mm
- > pour la thermistance, qui doit être du type sonde en verre
 - résistance comprise entre 500 et 25000Ω à 0°C
 - échanges thermiques entre la tige de la thermistance et l'échantillon < 2,5 mJ/s

Enfin, il importe d'être attentif à la précision des solutions étalons de chlorure de sodium.

Ces points seront tous clairement spécifiés dans la version révisée de la norme 108 qui doit paraître en fin d'année 1999, après les Assises de la FIL.

Un programme de travaux complémentaires

D'ici là, les groupes de travail impliqués dans la révision des normes se fixent un programme de travail qui comprend notamment

- > La réalisation d'une chaîne d'analyse avec des cryoscopes équipés de logiciels et de sondes à thermistance conformes aux spécifications ci-dessus. Cette chaîne a eu lieu au cours de ce mois d'Octobre ; CECALAIT y est maître d'oeuvre, assurant la préparation et l'acheminement des échantillons, ainsi que le traitement statistique des résultats,
- > La publication des résultats fin 1999,
- > La définition de nouvelles méthodes de routine, à temps fixe, sans doute, plus rapides que cette méthode de référence et la publication d'abaques de correspondance entre ces méthodes,
- > Une étude plus approfondie de l'influence du traitement thermique sur le point de congélation du lait.

TRAITEMENT THERMIQUE ET APPORT D'EAU

En effet, on constate depuis longtemps que les traitements thermiques du lait aboutissent à des points de congélation plus élevés en valeur relative, c'est à dire plus faibles en valeur absolue. Ce fait correspond donc à une addition d'eau dans le lait. Cependant, l'apport d'eau déduit des différences de points de congélation est, dans tous les cas, plus élevé que l'apport d'eau technologique, lié au procédé de traitement thermique. Le tableau 2 reprend les valeurs de points de congélation relevées à l'issue des traitements thermiques et les additions d'eau réelles (technologiques) ou apparentes (déduites d'après les courbes d'étalonnage).

Tableau 2 : point de congélation et traitement thermique

Table 2 : freezing point and milk heating

lait milk	point de congélation freezing point °C	Matière sèche dégraissée Defatted dry matter %	Addition d'eau apparente Apparent amount of extraneous water %	Addition réelle d'eau Actual amount of extraneous water %
lait cru / raw milk	-0,524	8,85	-	-
lait sortie pasteurisateur milk after pasteurization	-0,521	8,84	0,6	0,1
lait pasteurisé emballé packed pasteurized milk	-0,518	8,83	1,1	0,2
lait cru / raw milk	-0,523	8,92	-	-
UHT indirect	-0,517	8,82	1,2	1,1
UHT direct	-0,500	8,69	4,5	2,6

D'après/ from : Buchberger, 1992, in Travaux du groupe E601 FIL/ISO/AOAC "Freezing point". Président : H. VAN DEN BIJGAART, Rapporteur : L. LALOUX.

Clairement, l'apport d'eau technologique ne suffit pas à rendre compte des différences observées. En conséquence, l'influence du traitement thermique sur le point de congélation, notamment *per se*, reste un point d'importance à étudier.

Il se place d'ailleurs dans un contexte plus général de réflexion sur la pertinence du point de congélation en tant que marqueur d'addition d'eau, certains le considérant plus comme un marqueur de qualité.

Il reste que l'évolution prochaine de la normalisation et des appareils et son impact sur la pratique des laboratoires laitiers fera certainement partie des points de discussion majeurs des prochaines années. Ce d'autant que l'épineuse question de la définition, voire de l'étude du "point de congélation moyen d'une zone de collecte", auquel se réfère la réglementation européenne est toujours en suspens.

Bibliographie

- FIL 108B:1991. LAIT. Détermination du point de congélation. Equivalente à ISO 5764 et à AFNOR NF V04 205
Travaux du groupe E601 FIL/ISO/AOAC "Freezing point". Président : H. VAN DEN BIJGAART, Rapporteur : L. LALOUX
Draft IDF standard 108C
Directive 92/46 du Conseil arrêtant les règles sanitaires pour la production et la mise sur le marché de lait cru, de lait traité thermiquement et de produits à base de lait. (JO CEE L268 du 14/9/1992)
Règlement 2597/97 du Conseil établissant les règles complémentaires de l'organisation commune des marchés dans le secteur du lait et des produits laitiers en ce qui concerne le lait de consommation. (JO CEE L351 du 23/12/1997)