superposés (noirs) représentent la valeur marchande *enlevée par fraude*.

LA RÉPARTITION DES MATIÈRES SALINES DANS LE LAIT LEURS RELATIONS PHYSIQUES ET CHIMIQUES AVEC LES AUTRES PRINCIPES DU LAIT.

par MM.

le Professeur CH. PORCHER et

de l'Ecole Vétérinaire

A. CHEVALLIER,

Préparateur de la Chaire de Physique Médicale à la Faculté de Médecine

de Lyon.

(SUITE ET FIN).

Répartition du phosphore. — Reportons-nous d'abord aux tableaux dans lesquels a été donnée la proportion de phosphore, ou mieux du P_2O_5 dans les cendres,

Pour Richmond,	il y en a.....	29,33	0/0
Babcock,	—	24,3	—
Schrodt et Hansen,	—	24,11	—
Duclaux,	—	28,32	—
Storch,	—	28,69	—
Orla-Jensen,	—	27 à 28	—
Fleischmann,	—	21,57	—

Sauf ce dernier chiffre qui nous paraît vraiment faible, les autres se touchent d'assez près.

En valeur absolue, nous voyons qu'il faut admettre avec RICHMOND : 2 gr.,20 de P^2O^5 par litre ; avec ORLA-JENSEN : 28 % sur 7 grammes 30, en moyenne 2 grammes 40 ; avec DUCLAUX : 28,32 % sur 7 gr.,52 de cendres, soit 2 gr.,43. Il y a donc, comme on le voit, une très grande concordance.

Du P^2O^5 total, il faut retrancher celui qui vient de la caséine. En admettant le chiffre de 0,7-0,8 % pour le phosphore de la caséine, on voit qu'avec 30 grammes de cette substance, nous pouvons admettre environ 0 gr.,480 à 0 gr.,550 de P^2O^5 ressortissant à cette matière protéique ; RICHMOND parle de 0 gr.,600, mais ce chiffre paraît un peu fort.

Admettons toutefois avec RICHMOND ce chiffre de 0 gr.,600 ; nous voyons que la quantité de P^2O^5 à répartir entre les phosphates alcalins et les phosphates alcalino-terreux est, pour RICHMOND, de 4 gr.,600 ; avec DUCLAUX et ORLA-JENSEN, on se rapproche de ce chiffre. Si au lieu d'admettre 0 gr.,600 pour le P^2O^5 ré pondant au P de la caséine on prend le chiffre moyen très acceptable de 0 gr.,500, il y a lieu de voir maintenant comment il faut répartir la quantité restante de P^2O^5 entre les phosphates dissous et les phosphates en suspension colloïdale. Les phosphates dissous sont des phosphates de potassium, car nous avons vu que tout le sodium était pris par le chlore, sauf une petite portion par l'acide carbonique ; les phosphates en suspension, adsorbés par la caséinate de chaux, sont des phosphates de calcium et de magnésium.

Il y a davantage de P^2O^5 dissous que de P^2O^5 en suspension. Dans les deux expériences de VAN SLYKE et de BOSWORTH, il y a 70 % de P^2O^5 dissous dans un cas, 64,5 % dans l'autre cas ; ces chiffres ne sont pas en somme très éloignés l'un de l'autre.

DUCLAUX admet que sur un total de 2 gr.,43 de P^2O^5 dans les cendres, 1 gr.,25 sont en suspension, et 0 gr.,88 en solution. Il semblerait donc qu'il y ait opposition entre les chiffres de DUCLAUX et ceux de VAN SLYKE et BOSWORTH, mais si nous éliminons du P^2O^5 en suspension celui qui provient du phosphore de la caséine et qui n'a pas à intervenir quand nous considérons les matières salines du lait, dans les formes qu'elles ont dans ce liquide, il nous reste à comparer 0 gr.,88 de P^2O^5 en solution, avec 0 gr.,75 de P^2O^5 en suspension (1 gr.,250—0 gr.,500 correspondant en P^2O^5 au phosphore des caséinates). Or, le rapport du P^2O^5 soluble à l'ensemble du P^2O^5 salifié du lait originel, nous donnera ainsi 53,9 ; BOSWORTH et VAN SLYKE trouvent le chiffre de 53,6.

Si nous mettons en face les données de DUCLAUX, de RICHMOND et des autres auteurs, nous voyons, en ramenant le taux au litre :

	P ² O ⁵ des phosphates en suspension	P ² O ⁵ des phosphates dissous
Pour Richmond.....	0,625	0,970
— Duclaux,	0,750	0,880
— Van Slyke et Bosworth,	0,560	1,040

Ces chiffres ne sont pas trop disparates et nous oscillerons dans notre répartition autour de 0 gr.,600 pour le P²O⁵ des phosphates en suspension, et de 1 gr. pour le P²O⁵ des phosphates dissous.

Atteignons-nous ainsi à une vérité relative ? C'est ce que nous allons nous efforcer de voir.

VAN SLYKE et BOSWORTH ont trouvé que le rapport du phosphore de la caséine au phosphore des phosphates colloïdaux, quoique assez variable, se rapprochait de $\frac{1}{1,50}$; ainsi en admettant le chiffre de 0 gr.,500 pour le P²O⁵ provenant de la caséine, il y aurait donc approximativement 0 gr.,750 de P²O⁵ à répartir entre la chaux et la magnésie colloïdales, chiffre peut-être un peu fort (il est celui que nous avons déduit des données de DUCLAUX).

Pour établir nos chiffres avec plus de solidité, il faut réfléchir que la répartition de la chaux nous guide de son côté. Si nous admettons le chiffre de 1 gr. environ (ce chiffre peut osciller de 1 gr. à 1 gr.,20 et même un peu plus) de chaux en suspension colloïdale, nous savons qu'elle se partage entre l'acide phosphorique et la caséine ; voyons ce qui d'abord appartient à la caséine, car c'est la quantité de chaux fixée sur cette substance qui donne lieu à la plus de controverses.

SÖLDNER admet que 5,13 % de la chaux, cette proportion étant comptée sur les matières salines, sont fixés à la caséine, et d'après les chiffres qu'il donne, cela représente environ 0 gr.,400, chiffre qui nous paraît un peu faible par rapport à tous ceux des autres auteurs.

VAN SLYKE et BOSWORTH (1), parlent d'une caséinate octo-basique

1) Ce caséinate octo-basique correspondrait à une caséine du poids moléculaire de 8.888. Il serait neutre à la phtaléine du phénol, et c'est là un nouvel élément qui nous sert de jalon dans notre étude, car le caséinate de chaux naturel du lait n'est pas neutre. Il a vis-à-vis de la phtaléine du phénol une acidité de 4° à 5° Dornic, ce qui, conventionnellement traduit en acide lactique, représente 0 gr.,4 à 0 gr.,50 de ce dernier. L'acidité moyenne du lait répondant à 1 gr.,7 en acide lactique, celle du sérum à 1 gr.,3-1 gr.,4, 0 gr.,3 à 0 gr.,5 sont donc restés sur le caillé. La modification apportée ainsi dans l'acidité ne saurait provenir de la présure, ajoutée en trace, ni des phosphates calciques et magnésiens colloïdaux adsorbés par le caséinate de chaux ; elle relève de ce dernier composé. C'est donc à bon droit que nous pouvons nous fixer sur l'acidité à la phtaléine du phénol pour avoir une idée de la quantité de chaux unie à la caséine.

contenant 2,50 % de chaux, ce qui, pour les 30 grammes de caséine donnerait 0 gr.,750 ; il ne resterait donc plus que 0 gr.,250 pour les phosphates colloïdaux.

Nous avons été conduits à admettre pour le P^2O^5 en suspension, le chiffre de 0 gr.,650 à 0 gr.,700 (2), ce qui laisse 0 gr.,950 à 0 gr.,900 correspondant aux phosphates dissous.

Pour salifier la magnésie colloïdale (autour de 0 gr.,07) sous la forme de phosphate bi- et trimagnésien, il faut 0 gr.,0946 de P^2O^5 , ce qui donne 0 gr.,460 de sel de magnésie (voir T. IV, I et III). Il restera pour les phosphates calciques : $0 \text{ gr.,650} - 0 \text{ gr.,0946} = 0 \text{ gr.,5554}$ à $0 \text{ gr.,700} - 0 \text{ gr.,0946} = 0 \text{ gr.,6054}$.

A cette quantité de P^2O^5 , correspond 0 gr.,438 à 0 gr.,4778 de chaux, et en sel bi-calcique, 1 gr.,063 à 1 gr.,159 ; le total des deux sels bi-calcique et bi-magnésien est donc 1 gr.,223 à 1 gr.,319. En admettant le chiffre de 1 gr.,050 de chaux colloïdale, on voit que la quantité de cette base qui restera pour la caséine sera : $1 \text{ gr.,050} - 0,438 = 0 \text{ gr.,612}$ ou $1 \text{ gr.,050} - 0 \text{ gr.,4778} = 0,572$, soit 2,04 % de la caséine avec 0 gr.,612 et 1,90 % de la caséine avec 0 gr.,5722, ce qui satisferait à 6 valences environ (5 valences le sont avec 1 gr.,50 % de chaux, 8 avec 2 gr.,5 %). N'oublions pas qu'aux phosphates de chaux et de magnésie s'ajoute, à la calcination de l'extrait sec, le phosphate de chaux qui se forme par union du P^2O^5 venant du phosphore de la caséine à la chaux, régulièrement unie à celle-ci dans le lait originel. Au total, cela fait un chiffre important de phosphate de chaux dans les cendres, car, d'après ce que nous avons antérieurement dit, il faut compter sur environ 0 gr.,500 de P^2O^5 d'origine caséinique ; ce chiffre correspond à très peu de chose près aux proportions qu'il faut pour faire un phosphate tri-calcique avec la chaux du caséinate.

Dans ce sel, en effet, il y a 45,8 de P^2O^5 , et 54,19 de chaux. A la calcination, les phosphates des métaux bivalents seront donc constitués par un mélange de phosphate tri-calcique venant de la caséine par union de son phosphore oxydé et de sa chaux, de phosphates bi- et tricalciques et aussi bi- et trimagnésiens existant antérieurement et adsorbés par le caséinate de chaux.

Nous aurions à voir maintenant de quelle façon la chaux soluble est salifiée, mais il est mieux de reculer cet examen après que nous aurons parlé de la salification de l'acide citrique.

C'est, à n'en pas douter, sous forme de citrate de calcium que la chaux soluble se trouve salifiée, ainsi d'ailleurs que la magnésie soluble.

(2) Avec DUCLAUX tout-à-l'heure, nous avons parlé de 0 gr.,750, chiffre peut-être un peu fort avons-nous dit.

Nous avons déjà vu que les auteurs étaient à peu près d'accord pour fixer à 2 grammes la quantité d'acide citrique anhydre du lait de vache, ce qui fait environ 2 gr.,20 d'acide hydraté.

Voyons quelle est la répartition de cet acide entre les trois bases : chaux, magnésie et potasse, qui restent disponibles.

Tous calculs faits, nous pouvons, en chiffres ronds, attribuer à la chaux 1 gr.,30 environ d'acide citrique, à la magnésie, et à la potasse, chacune 0 gr.,45, qui demande pour faire le sel calcique : 0 gr.,520 de chaux, pour faire le sel de magnésie : 0 gr.,430 de magnésie, pour faire le sel potassique : 0 gr.,300 de K^2O .

Le poids des citrates obtenu est de :

Citrate tri-calcique.....	1 gr.,760
— tri-magnésien.....	0 gr.,760
— tri-potassique... ..	0 gr.,680
Total.....	3 gr.,200

Ce calcul nous montre que les citrates constituent en somme, ainsi que nous l'avons antérieurement vu, le tiers des substances salines totales.

Le Tableau IV donne deux autres arrangements de citrates, assez voisins du précédent.

Répartition de la potasse. Rappelons, comme nous l'avons fait pour les autres éléments basiques ou acides, les chiffres des différents auteurs.

Pour Richmond.....	28,71	‰ dans les cendres.
Babcock.....	25	—
Schrodt et Hansen.....	25,42	—
Fleischmann.....	25,71	—
Storch.....	25,31	—
Orla-Jensen : 25 à 26 ‰, soit..	25,50	—

Tous ces chiffres sont concordants et, en admettant le taux de 7 gr.,50 de cendres, cela fait en moyenne : 1 gr.,875 à 1 gr.,900 de potasse dans le lait ; c'est, de toutes les bases, celle qui a le taux le plus élevé. Il y a, en effet, dans le lait de vache, plus de potasse que de chaux.

Acceptons le chiffre de 1 gr.,900 ; comme il y en a 0 gr.,300 de pris pour salifier l'acide citrique, il reste donc 1 gr.,900 — 0 gr.,300, soit 1 gr.,600 pour salifier l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique, et aussi l'acide sulfurique. Nous avons, en effet admis qu'il y avait près de 0 gr.,180 de sulfate de potassium traduisant l'acide sulfurique pré-formé du lait.

En admettant ce chiffre de 0 gr.,480 de sulfate de potasse, il lui correspond 0 gr.,400 de potasse, il reste donc 1 gr.,500 de K^2O que nous avons à répartir entre l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique.

La quantité de K^2O correspondant au KCl que nous avons admis dans la composition de notre lait artificiel est de 0 gr.,580. Il reste donc à la disposition de l'acide phosphorique : 1 gr.,500 — 0 gr.,580 = 0 gr.,920, qui aurait à salifier 0 gr.,950 de P^2O^5 , chiffre fort voisin de ceux dont il a été question ci-dessus.

Ces quantités de base et d'acide en présence ne permettent pas de faire uniquement soit du phosphate bi-calciq.ue, soit du phosphate mono-potassique. La potasse et l'acide phosphorique doivent former un mélange de phosphate mono-potassique et de phosphate bi-potassique.

Tous calculs étant faits, nous voyons qu'il se forme à peu près autant de phosphate mono-potassique que de bi-potassique : 1 gramme environ de phosphate mono-potassique pour 1 gr.,40 de phosphate bi-potassique à 3 % près. Le Tableau IV donne encore 1 gr.,10 de celui-là pour 1 gramme de celui-ci.

Pour la répartition de la potasse, nous devons être guidé, en dernière analyse, par l'acidité du sérum.

D'après tout ce que nous avons dit antérieurement, nous voyons que l'examen des sels dont nous avons fait état dans la reconstitution de notre lait artificiel, ne nous montre que des sels neutres : les trois citrates, le sulfate, les deux chlorures. D'autre part, nous savons que l'acidité, en degrés Dornic, du sérum obtenu par la présure se mesure environ par 13° à 14° ; elle ne peut être due qu'aux phosphates potassiques et aussi à l'acide carbonique libre.

L'acidité vis-à-vis de la phtaléine du phosphate mono-potassique est plus considérable évidemment que celle du phosphate bi-potassique ; aussi, en tenant compte de l'acidité du sérum, nous aurons ainsi un jalon qui nous aidera à la double répartition, tant de la potasse que de l'acide phosphorique entre le phosphate mono- et le phosphate bi-potassique.

Evidemment, selon le sens où l'on fait varier les proportions de l'un ou de l'autre de ces deux sels, on fait varier également les proportions de P^2O^5 et de potasse à mettre en présence, et par contre-coup peuvent être également modifiées, les quantités de P^2O^5 et de potasse à reporter vers les autres acides ou les autres bases. Faisons remarquer en passant que, ces réserves étant faites, et il fallait qu'elles le fussent, on peut approximativement fixer à 2 grammes la quantité de phosphates potassiques (mono- et bi-) qui se trouve dans le lait. Nous voyons que ce chiffre est plus élevé que celui des phosphates calciq.ues, y ajouterait-on même les phosphates magné-

siens ; c'est donc une erreur de dire que, dans le lait, c'est le phosphate de chaux, le sel le plus abondant.

En premier lieu, avons-nous déjà dit, ce sont les citrates (Ca, Mg et K), en second lieu, les phosphates potassiques (mono- et bi-), puis, suivant de près, les chlorures.

Evidemment, dans les cendres, toutes ces proportions sont modifiées ; des citrates, il n'y en a plus. Les phosphates alcalins, eux, ne sont pas altérés, ils restent, à peu de chose près, avec leur poids originel. Les phosphates de Ca et de Mg, ne sont pour ainsi dire pas atteints non plus, mais il vient s'y ajouter le phosphate de chaux provenant à la calcination de l'union de la chaux et de l'acide phosphorique caséiniques. Si nous ajoutons ce phosphate de chaux néo-formé, qui oscille autour de 1 gramme, aux phosphates calciques de Ca et de Mg existant originellement dans le lait, nous avons un total qui approche 2 gr.,25, total évidemment supérieur, mais de peu, en somme, aux phosphates mono- et bi-potassiques.

L'observation que, dans les matières salines du lait, les phosphates alcalins l'emportent sur les phosphates alcalino-terreux et de magnésie, n'est plus vraie dans les cendres ; ce sont ceux-ci qui l'emportent sur ceux-là.

Répartition de la soude. — Alors que les chiffres donnés par les différents auteurs en ce qui concerne la potasse, la chaux, l'acide phosphorique, ne sont pas, en somme, très différents les uns des autres et oscillent autour d'une moyenne dans tous les cas acceptable, il n'en est pas de même de la soude, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer.

Nous pensons qu'il faut attribuer ces différences, d'une part, à l'impossibilité de doser directement cette base, — voilà pour le côté analytique, — et d'autre part, à ce fait, que, à la moindre rétention, les chiffres de soude peuvent subir des oscillations considérables, vers la hausse, le chlorure de sodium apparaissant à la place du lactose pour maintenir l'équilibre osmotique, — voilà pour le côté physiologique.

Pour RICHMOND, il y a 6,67 % de soude dans les cendres du lait, pour BABCOEK, 10 %, pour SCHRODT et HANSEN 10,94, pour FLEISCHMANN, 11,92, pour ORLA-JENSEN, 6 à 6 1/2, et pour STORCH, 9,44. Ajoutons encore que l'obtention des cendres demande énormément de précautions si l'on veut éviter la moindre perte en chlorures, et par suite, en soude et en potasse.

Nous avons attribué tout le sodium à l'acide chlorhydrique ; toutefois, il apparaît qu'une petite partie peut en être distraite pour s'unir à l'acide carbonique sous forme de bi-carbonate. La quantité d'acide

carbonique existant dans le lait, celui ci étant supposé encore dans la mamelle, est notablement plus grande qu'on a l'habitude de le dire, parceque, lors de la récolte, il y a des pertes considérables et il faut prendre des précautions spéciales, avoir recours à des dispositifs expérimentaux faciles, somme toute, à imaginer, pour pouvoir apprécier assez exactement la quantité d'acide carbonique qu'il y a dans le lait.

Dans deux travaux, L.-L. VAN SLYKE, en collaboration avec C. BAKER et F. KEELER (1), a étudié cette question de l'acide carbonique et des carbonates dans le lait de vache, et dans son travail avec BAKER, il montre, après une étude de la réaction du lait en fonction de la concentration en ions hydrogène, qu'il apparaît probable que l'acide carbonique dans le lait existe, d'une part, comme acide carbonique libre et, d'autre part comme bi-carbonate, et, de l'étude du rapport entre CO^3H^2 et CO^3HNa , déduit de la loi de l'action des masses, il estime que, approximativement, le $\frac{1}{3}$ de l'acide carbonique existe comme CO^3H^2 et les $\frac{2}{3}$ comme bi-carbonate. Si nous admettons encore avec cet auteur que le chiffre moyen du contenu du lait en acide carbonique est environ par litre de 100 cmcs. (10 % du volume), nous aurons donc 33 cmcs à l'état libre et 66 cmcs sous forme de bi-carbonate ce qui correspond à un taux de bi-carbonate de 0 gr.,25 par litre. Un tel sel renferme 0 gr.,032 de soude qu'il faut ajouter à la soude que nous avons unie antérieurement au chlore. Le total de la soude atteint ainsi 8 % des cendres, chiffre très voisin du chiffre moyen que l'on peut tirer des documents présentés dans ce travail.

La présence de l'acide carbonique dans le lait, qu'il soit libre ou salifié, mais appartenant à un sel facilement dissociable, va nous aider à comprendre le mécanisme de la formation de la peau du lait, à propos duquel l'un de nous n'a donné qu'une simple note (2), se réservant de publier bientôt, sur cette question, un travail important dont tous les éléments sont déjà rassemblés. Dans sa note de 1907, Ch. PORCHER montrait que, somme toute, la peau du lait était due à la formation d'une mince pellicule de carbonate de chaux qui servait de trame à un dépôt de caséine ; à la température à laquelle la peau commence à se former, la dissociation du caséinate de chaux est fortement accentuée et l'acide carbonique qui se dégage vient salifier la chaux libérée par cette dissociation. Pareille salification s'effectue d'ailleurs également par l'acide carbonique de l'air, et ainsi la chaux du caséinate se

(1) L.-L. VAN SLYKE et J.-C. BAKER. — Carbonic and carbonates cow-milk, *Bull. Tech.*, n° 69, New-York Agric. Expt. Station, Juin, 1919.

L.-L. VAN SLYKE et R.-F. KEELER. — The carbon dioxide content as a basis for distinguishing heated from unheated Milk, *Bull.* 78, New-York Agr. Expt. Station, Mars 1920.

(2) *Bull. de la Soc. Chim.* 1907.

trouve carbonatée tant par sa face inférieure que par sa face supérieure, si nous pouvons nous exprimer ainsi.

Lorsque la peau est suffisamment solide, l'acide carbonique qui continue à se dégager, soit qu'il fût libre antérieurement, soit qu'il provint de la dissociation du bi-carbonate, vient la soulever et provoquer cette fausse ébullition que l'on observe bien avant 100°.

Nous dirons que c'est par un même mécanisme que se forment les dépôts adhérents aux parois du vase dans lequel on chauffe le lait. Il y a essentiellement un carbonatage de la chaux du caséinate, et accessoirement fixation de caséine et aussi de matière grasse sur cette trame carbonatée calcique.

*
**

La longue étude que nous venons de faire de la répartition des matières salines du lait nous a montré, tant au point de vue qualitatif que quantitatif, de quelle façon il fallait la comprendre. Tous ces sels ont d'ailleurs pu être déterminés pondéralement dans le lait avec une approximation suffisante pour donner de l'ensemble salin de ce liquide une image relativement précise.

Mais, ainsi que nous le disions au début, il y a également dans le lait des petits composants, mesurables parfois, et les plus importants d'entre eux font partie de l'ensemble très varié que l'on range sous le titre de composés azotés non protéiques.

Leur étude a donné lieu, dans ces dernières années, à un certain nombre de travaux fort intéressants, auxquels on peut se fier en raison des méthodes utilisées.

W. DENIS et A.-S. MINOT (1) ont trouvé sur 3 vaches, en moyenne par litre de lait, les chiffres suivants :

	En Milligrammes	
Azote de l'urée	96	
Urée		200
Azote des acides aminés	42	
Traduits en acides aminés		100
Azote de la créatinine	15	
Créatinine		50
Azote de la créatine	24	
Créatine		70
Azote de l'acide urique	16	
Acide urique		45
Ce qui donne un total de	193 mmgr.	465 mmgr.

(1) Methods for the quantitative determination of the non protein nitrogenous constituents of milk. *The Journ. of Biol. Ch.*, T. XXXVII, p. 353, 1919.

The non protein nitrogenous constituents of cow's milk. *The Journ. of Biol. Chem.*, T. XXXVIII, juillet, 1919, p. 453.

D'autres composés azotés ont été signalés dans le lait : l'hypoxanthine, la xanthine, l'adénine, la guanine. On aurait même signalé de l'ammoniaque, mais il y a lieu de mettre le fait en doute.

Dans son travail, PICHON-VANDEUIL (1) estime à environ 1 gramme par litre la quantité d'acides-aminés qui existe dans le lait de vache, chiffre notablement supérieur à celui de DENIS et MINOT et qu'il répartit de la façon suivante :

Glycocolle.....	0 gr.,650
Tyrosine	0 gr.,090
Leucine	0 gr.,092
Acide aspartique.....	0 gr.,020
— glutamique	0 gr.,055

Si nous totalisons les résultats de DENIS et MINOT et ceux de PICHON-VANDEUIL, ce qui est légitime, car ils semblent porter sur des composés différents, nous trouvons un total de 1 gr.,37 correspondant à l'azote non protéique (2).

PICHON-VANDEUIL s'étonne que le glycocolle, qui ne fait pas partie de la molécule de la caséine, existe en une telle quantité dans le lait. Pour lui, les matières azotées, tant protéiques que non protéiques, forment un système continu. Nous ne partageons pas cet avis et nous nous permettons d'avancer que les matières azotées, non protéiques, font partie des substances non élaborées, et qu'elles sont éliminées dans le lait par la mamelle dans la mesure où celle-ci fonctionne comme un rein. Le chlorure de sodium est également une molécule non élaborée, mais dont le rôle différent est bien défini ainsi que nous le savons.

Les composants, qui se rangent dans l'azote non protéique, sont des composants d'excrétion. Le sang, qui se rend à la mamelle par les artères mammaires, est bien le même qui se rend au rein par l'artère rénale. Loin de nous la pensée d'établir la moindre comparaison entre le tissu rénal et le tissu mammaire, car, trop différentes sont leurs fonctions, trop différents sont les produits qui en résultent, et qui tous deux doivent — l'urine, d'une part, le lait, d'autre part, — être éliminés à l'extérieur, pour des fins différentes. Le rôle essentiel de la cellule mammaire est d'extraire du sang tout ce qui est nécessaire pour l'édification des principes si caractéristiques du lait. Mais à recevoir continuellement un sang qui lui convoie des matériaux devant servir à la construction de la caséine, du lactose, etc., et, tout en

(1) E. PICHON-VANDEUIL. — Contribution à l'étude des amino-acides du lait de vache. Th. Doct. Ph., Paris, 1921.

(2) On doit retrancher les 0 gr.,100 d'acides-aminés de DENIS et MINOT; il reste encore 1 gr.,27

même temps, des substances qui doivent être éliminées et dont le rein est l'émonctoire de choix, la cellule mammaire, malgré la résistance qu'elle apporte, ne sera pas sans laisser passer une portion de ces dernières, faible portion, il est vrai, mais dont le lait porte la trace chimique. L'urée prend surtout la voie rénale pour sortir de l'organisme, mais il en est quelques décigrammes par litre de lait. C'est dans la mesure faible il est vrai, — où nous trouvons dans le lait certains éléments qui devraient plutôt appartenir à l'urine, que nous dirons que la mamelle est un rein. C'est donc de ce côté qu'elle doit être envisagée comme organe d'excrétion.

Au surplus, ABDERHALDEN a retrouvé dans le sang tous les acides-aminés connus et, dans ces conditions, rien d'étonnant à ce que PICHON-VANDEUIL les rencontre, de son côté, dans le lait dans des proportions différentes, ce qui n'a rien pour nous surprendre. Ce qui nous fait dire, une fois de plus, que l'azote protéique et l'azote non protéique ne forment pas un système continu, c'est l'observation que nous donne le lait de rétention, et surtout le lait de mammite.

Dans les mammites à tendance chronique, le tissu sécrétant se sclérosant petit à petit, le lait perd ses caractères originels pour tendre à ressembler à du sérum sanguin, le lactose diminue également, mais nous voyons augmenter notablement l'albumine, la globuline, et aussi l'azote non protéique.

L'azote non protéique, dont nous avons fixé le taux à 1 gr.,25, mais qui peut atteindre à l'état normal 1 gr.,50, peut-être plus, doit entrer dans ce qu'on appelle l'« indosé » du lait. Il fait partie de l'extract sec, lorsque celui-ci est obtenu dans de bonnes conditions, mais il disparaît à la calcination et, si l'on veut procéder rationnellement à la reconstitution des différents morceaux du lait, fatalement il échappe.

Nous avons vu que 1 gr.,50 environ d'indosé relevait des matières salines par suite de la différence qu'il y a entre celles-ci, telles qu'elles existent dans le lait et les cendres. Nous avons à y ajouter 1 gr.,25 à 1 gr.,50 d'indosé dépendant de l'azote non protéique, ce qui donne un total déjà de près de 3 grammes.

* *

Toutes les considérations que nous avons fait valoir jusqu'ici sont, pour ainsi dire, strictement chimiques. C'est uniquement guidé par la connaissance du pourcentage des cendres et des bases dans le lait que nous avons établi les chiffres fournis dans les pages qui précèdent, mais il restait à voir, pour leur donner une plus grande valeur, si ces chiffres satisfaisaient aux données physico-chimiques du lait. Le calcul d'interpolation qui nous a permis de remonter des

cendres du lait aux matières salines et minérales originelles, de donner de l'ordonnance de celles-ci, comme une formule empirique qui pût satisfaire à ce qui existe dans le lait naturel normal, demandait à être serré pour côtoyer d'aussi près que possible la vérité. Nous pensons l'avoir mené à bien, et nous allons tenter d'en fournir la preuve dans ce qui suit.

La discipline des opérations qui nous ont permis de tirer des cendres du lait les matières salines et minérales telles que nous les supposons « campées » dans ce liquide, doit faire appel aux données physico-chimiques que l'analyse met à notre disposition. C'était, d'ailleurs, le but initial de notre travail.

Sachant qu'un lait normal a un point cryoscopique précis, une résistance électrique et un indice de réfraction relativement définis, nous devions, dans notre travail de reconstitution des éléments salins et minéraux du lait, et tout en répondant aux données antérieurement acquises et purement chimiques, satisfaire étroitement aux indications physico-chimiques de l'analyse.

En résumé, nous avons cherché à faire un lait artificiel dans lequel toutes les relations chimiques et physico-chimiques des composés du lait répondaient à celles des laits moyens. Il nous fallait, au cours de pareilles recherches, assigner à chaque composant du lait la part exacte qui lui revenait dans l'abaissement du point de congélation (Δ), dans l'indice de réfraction (n), dans la résistivité (r).

Evidemment, nous avons tenu tout d'abord, car c'était le côté qui importait le plus, à reconstituer en partant des matières minérales des cendres, un ensemble salin très voisin, sinon identique à celui du lait normal. Mais nous ne pouvions pas, étant donné l'objet de notre travail, nous occuper uniquement des matières salines. Nous devions étendre nos investigations, et non seulement rechercher quels pouvaient être les rapports respectifs des substances salines entre elles, mais établir ceux qu'elles pouvaient avoir avec les autres principes du lait, notamment le lactose, les matières protéiques. Au total, dans notre lait artificiel, toutes les relations chimiques et physico-chimiques des constituants du lait devaient être nettement établies ; pour une telle édification, tout en satisfaisant au côté chimique dont les indications brutales sont relativement vagues, interchangeable, si nous pouvons nous exprimer ainsi, à preuve la contradiction flagrante qu'il y a entre le tableau de SÖLDNER, d'une part et celui de BOSWORTH et VAN SLYKE, d'autre part, nous devions répondre aux indications cette fois plus précises et plus exigeantes que les méthodes physico-chimiques mettaient à notre disposition. Il fallait que l'abaissement du point de congélation de notre lait de synthèse se confondît avec — 0°55, que la résistance électrique

oscillât autour de 225 à 230 ohms, que l'indice de réfraction de son sérum acétique fût compris entre 1,3430 et 1,3445 à la température de 15°.

La poursuite d'un tel objectif était remplie, comme on peut le supposer, du plus vif intérêt, parce que, non seulement, si nous répondions aux exigences du problème, nous semblions, par cela même, donner à nos chiffres une très grande valeur, mais aussi parce qu'il pouvait nous être possible de tirer des conclusions fort intéressantes.

En ce qui concerne la détermination de l'abaissement cryoscopique, le problème est relativement plus simple que pour les deux autres constantes physico-chimiques (n et r) ; le Δ total du lait est une somme de Δ ressortissant à chacun des composants solubles du lait, organiques et salins, non électrolytes et électrolytes. Toutefois, il y a dans le lait un ensemble protéique qui retentit également directement sur le point de congélation du lait et aussi, comme on le verra, mais indirectement sur n et r .

La caséine pure, insoluble dans l'eau, ne saurait avoir de pression osmotique, mais dans le lait il s'agit de caséinate de chaux, en somme d'une phase saline dispersée sous forme colloïdale, mais soumise, vraisemblablement, comme les phases salines réellement solubles à la dissociation électrolytique, et rien de surprenant que le caséinate de chaux ait sa part dans l'abaissement du point de congélation. La preuve directe en était facile à établir.

En effet, si nous faisons des solutions de caséinate de chaux de richesses variables en chaux, nous voyons qu'une certaine quantité de la chaux se trouve masquée dans son action sur l'abaissement cryoscopique.

30 grammes de caséine salifiée par 0 gr ,400 de chaux, la solution faisant un litre, donnent un $\Delta = - 0^{\circ},015$, alors que la même quantité de chaux dans un litre donne un $\Delta = - 0^{\circ},027$.

Il n'est pas dit que l'on trouverait toujours les mêmes chiffres dans des essais différents, portant cependant sur les mêmes quantités, car l'union de la caséine et de la chaux dépend de beaucoup de facteurs : l'état de dispersion de la caséine, la concentration et la température des liqueurs, la façon de verser l'eau de chaux sur la caséine.

Si nous faisons un caséinate de chaux renfermant 2,50 % de chaux, soit pour 30 grammes de caséine 0,750 grammes de chaux, chiffre plus élevé que celui que nous avons admis pour le caséinate de chaux du lait, nous trouvons un abaissement du point de congélation de $- 0^{\circ},020$, dénotant une pression osmotique nullement négligeable. La résistance électrique d'une telle solution à 21° est 2200 ohms.

Si nous déterminons Δ et r sur une solution d'eau de chaux du même titre, c'est-à-dire à 0 gr.,750 par litre, nous voyons le Δ trouvé = $-0^{\circ},050$, alors que le Δ calculé est de $-0^{\circ},047$, c'est-à-dire qu'il y a presque concordance. La résistance électrique à $21^{\circ}5$ est de 170 ohms.

Comme on le voit, il y a une adsorption très marquée de la chaux par la caséine, au point de masquer une partie de la base fixée sur la matière protéique. Ceci n'a pas lieu de nous surprendre, mais on peut se demander si l'influence des protéiques, si marquée en somme alors qu'il s'agit d'insolubiliser sous forme de micelles l'élément salifiable qui lui est uni, ne jouerait pas le même rôle vis-à-vis d'un sel soluble.

Dans un travail (1), E. TEZNER et J. ROSKA montrent que, si dans une solution présentant un abaissement connu de son point de congélation, on met en suspension des particules solides, l'abaissement de Δ est moindre, ce qui tiendrait, disent ces auteurs, à une adsorption d'une partie de la substance dissoute par les granules en suspension, par suite à un appauvrissement du reste de la solution.

TEZNER et ROSKA ont opéré avec de la caséine mise en suspension dans des solutions de chlorure de sodium. Nous avons repris ces expériences, — mais en utilisant la caséinate de chaux comme il se trouve dans le lait, — en ajoutant à la solution des quantités variables de chlorure de sodium. Le caséinate de chaux était au titre de 35 grammes au litre, et d'une acidité de 9° Dornic.

Le tableau suivant résulte des expériences faites :

	Abaissement observé	Abaissement calculé	NaCl trouvé (Méthode de Charpentier) (gr.)
Témoin	0° 025	—	—
+ NaCl 0g.,500 p. lit.	0° 034	0° - 031	0,478
— 1 —	0° 060	0° 062	1,033
— 1,5 —	0° 090	0° 093	1,463
— 2 —	0° 120	0° 124	1,960
— 2,5 —	0° 150	0° 155	2,574
— 3 —	0° 185	0° 186	3,042
— 4 —	0° 245	0° 248	3,978
— 5 —	0° 310	0° 310	4,972

Il y a bien le plus souvent, 6 fois sur 8, une différence légère à la vérité entre l'abaissement observé et l'abaissement calculé au profit de celui-ci, mais nous pouvons dire toutefois que la pseudo-solution de caséinate de chaux dans les limites de concentration en caséine

(1) Contribution à l'abaissement du point de congélation des liquides physiologiques *Zeit f. Physiol. Ch.*, T. 56, p. 495-506, 1908.

et en chlorure de sodium données ici, n'apporte aucune diminution sensible et régulière du Δ relevant du chlorure de sodium ajouté. Il est logique d'admettre qu'il en doit être ainsi des autres sels solubles, et d'ailleurs, comme nous le verrons plus loin, il y a toujours concordance entre les Δ trouvés et les Δ calculés. Nos expériences ne justifient donc pas les résultats trouvés par TEZNER et ROSKA.

Comme il y a dans le lait également de l'albumine, nous devons ajouter au caséinate de chaux de l'albumine. Au lieu de nous adresser au sérum sanguin, mélange d'albumine et de globuline, dont la charge saline est complexe et élevée, nous avons pensé que l'on pouvait utiliser l'albumine d'œuf assez facile à séparer de la globuline par dilution du blanc d'œuf, avec plusieurs volumes d'eau et filtration. Il était indiqué de déterminer la richesse saline de cette albumine, notamment en chlorure de sodium, et en même temps de calculer son Δ .

90 cm³ de blanc d'œuf sont battus avec 270 cm³ d'eau distillée, puis filtrés. Nous avons obtenu un extrait sec correspondant à 33 gr.,32 par litre, et la liqueur a un point de congélation $\Delta = - 0^{\circ},405$. Le chlorure de sodium, dosé sur cette solution, par la méthode CHARPENTIER, comme elle l'est dans le lait, y a un taux de 0°,585 par litre, auquel correspond un Δ calculé de $- 0^{\circ},037$. Le poids des cendres de la solution d'albumine est de 1 gr.,025 par litre ; on n'y trouve pas de phosphate et de chaux.

Nous avons pris 5 grammes d'albumine pour reconstituer un litre de lait artificiel, contre 30 grammes de caséine, proportion très acceptable. Il est évident que, dans la reconstitution de l'édifice salin de ce lait artificiel, nous devons tenir compte de l'apport chloruré sodique qui est fait par l'albumine.

L'abaissement du point de congélation dû à ces 5 grammes d'albumine avec les matières salines qu'il contient sera de $- 0^{\circ},0156$; il faudrait, évidemment, en retrancher ce qui appartient au chlorure de sodium que l'albumine apporte et qui est de $- 0^{\circ},0055$; les calculs faits nous montrent que l'albumine renfermant encore des matières salines intervenant dans Δ pour $- 0^{\circ},010$.

Si nous y ajoutons l'influence du caséinate de chaux, nous voyons que l'ensemble des matières protéiques du lait contribue dans l'abaissement cryoscopique de ce liquide, pour environ $- 0^{\circ},025$ à $- 0^{\circ},030$, chiffre nullement négligeable.

Le calcul théorique des Δ pour une des combinaisons des matières salines que nous avons admises dans un litre de lait se résume dans le tableau suivant :

	I		II	
	en gr. par litre	Abaisse- ment cryoscopique calculé	en gr. par litre	Abaisse- ment cryoscopique calculé
Chlorure de sodium	1,09	0 073	0,95	0,065
— potassium.....	0,92	0,047	0,85	0,046
Sulfate de potassium.....	0 15	0,004	0,20	0,005
Citrate tricalcique.....	1,80	0,015	2 03	0,017
— tripotassique.....	0,75	0 009	0,54	0,007
— trimagnésien.....	0,70	0,003	0,58	0,003
Phosphate mono-potassique ...	1	0,036	1,05	0,037
— bi-potassique	1,10	0,031	0,95	0,030
Urée (répondant à l'azote non protéique) ..	9,50	0,017	0,60	0 021
Lactose	50	0,293	50	0,293
Bicarbonate de soude.....	0,25	0,004	0,25	0 004
		0,532		0,525

Il faudrait y ajouter ce qui dépend des colloïdes et on aurait — 0°,557 à — 0°,562 pour la combinaison I, — 0°,550 à 0°,555 pour la combinaison II.

La résistance électrique de la partie cristalloïde I à 20° est de 166 ohms ; son indice de réfraction : $n = 1,3412$ à 14°.

La partie colloïdale a une résistance à 20° de 1030 ohms et l'indice de réfraction du sérum acétique obtenu : $n = 1,3345$.

Le lait reconstitué (1) avec la partie colloïdale donne $\Delta = -0,558$. une résistance de 220 ohms à 15° et un indice de réfraction de 1,3430 à 15°.

*
**

Etant donné les quantités de matières salines que nous avons introduites dans le lait artificiel, nous avons maintenant à voir quelle est la part que chacune d'elle a dans l'abaissement du point de congélation. A totaliser en somme toutes ces parts, nous verrons si nous atteignons le Δ normal. Si notre but est atteint, nous justifions ainsi

(1) Le volume du sel étant négligeable, nous pouvons admettre qu'il y ait un litre d'eau.

le mode de répartition des substances minérales que nous avons adopté. A la vérité, nous aurions pu en choisir un autre tout en assurant à Δ sa valeur ; mais rappelons-nous ce que nous avons dit antérieurement, il fallait en même temps tenir compte d'un grand nombre de données chimiques que l'analyse, la dialyse, la filtration sur bougie de porcelaine, la réaction du lait vis-à-vis de la phthaléine du phénol, en attendant des mesures plus précises sur la concentration en ions hydrogène, nous imposaient.

Pour le calcul de la part qui revient à chacun des composants salins du lait, il importe de nous reporter aux formules de RAOULT.

Dans la formule $K = \frac{C \times M}{P}$, P représente le poids de substances dissoutes dans 100 grammes de dissolvant. Or, quand nous parlons du lait et que nous prenons l'habitude de rapporter tous les éléments qu'il contient au litre, il est indispensable ici de tenir compte uniquement de l'eau du lait qui, approximativement, représente 900 grammes.

Par conséquent, dans le calcul de l'influence sur Δ de chacun des composants du lait, électrolytes et non électrolytes, P représente le poids de substances dissoutes dans 90 grammes de dissolvant, une fois le lait définitivement reconstitué. Aussi, quand nous calculons l'influence particulière d'un sel dissous dans un litre de solution (1), le chiffre du Δ calculé demande évidemment à être rectifié s'il s'agit de la même quantité de ce sel dans un litre de lait. C'est ainsi que 1 gr.,09 de chlorure de sodium qui donne dans un litre d'eau un Δ calculé de $-0,066$, donne avec 900 cm³ d'eau, — c'est la quantité d'eau d'un litre de lait, — un $\Delta = -0,073$; c'est ce dernier chiffre qui doit être accepté pour le lait reconstitué, avec une constante K de 36,5.

Dans la reconstitution du lait artificiel, nous avons, en quelque sorte, procédé par touches successives, pris chaque constituant du lait séparément en quantité correspondant à celle qu'il affecte dans ce lait synthétique, et déterminé le Δ , r et n .

Si le Δ total est une somme des Δ de chaque constituant (1), autrement dit si l'abaissement du point de congélation est une propriété additive, il n'en est pas ainsi en ce qui concerne l'indice de réfraction et la résistance électrique ; c'est ainsi qu'on ne peut pas dire que la résistance traduite en ohms est la moyenne des résistances de la partie colloïdale et de la partie saline, car, dans la reconstitution d'un lait synthétique par addition de la partie colloï-

(1) Peut-être y a-t-il lieu d'apporter ici une légère correction qui serait imposée par les colloïdes, ceux-ci pouvant s'opposer, dans une certaine mesure, très faible au demeurant, à la dissociation électrolytique des matières salines, ce qui tend évidemment à diminuer de Δ correspondant aux sels ionisables.

dale dont la résistance à 20° est de 1030 ohms et de la partie saline, dont la résistance à la même température est de 166 ohms, on obtient un ensemble dont la résistance est de 220 ohms à la même température.

Il n'est donc pas exact de dire, comme certains auteurs l'avancent, que la résistivité électrique n'est pas influencée par la caséine, ou mieux le caséinate dans le lait, et disons d'une façon générale, par les matières protéiques (1).

Alors que l'urée nous a donné une résistance électrique pour ainsi dire infinie, nous avons eu pour des solutions de lactose à 50 gr. par litre une résistance à 18° de 17.000 ohms, résistance considérable, mais témoignant par là de l'existence certaine de traces de matières salines dans le lactose, qui était cependant un lactose de cinquième cristallisation. L'indice n de cette solution était à 19° de 1,3396.

Si nous pouvons maintenant aborder l'étude des conditions générales de ce travail, nous le ferons en rappelant ce que nous avons dit tout au début. Ce travail n'est qu'une approximation et l'empirisme n'est point absent de la méthode à laquelle il a eu recours. Toutefois, si l'on veut bien nous permettre de nous rendre à nous mêmes cette justice, nous croyons l'avoir poussé assez loin et lui avoir donné cette logique qui résulte des faits que nous avons glanés dans toutes les directions où les recherches physiologiques, chimiques et physico-chimiques peuvent être poursuivies.

Nous avons opéré par synthèse, mais le travail peut s'aborder également par la voie analytique aussi riche en aperçus et en conséquences que la voie synthétique, et qui a de plus cet avantage, c'est qu'elle vise le lait lui-même, tel qu'il est sécrété par un animal en bonne santé et nourri rationnellement. Nous avons commencé cette étude et nous comptons en donner les résultats ici même un peu plus tard. Dans le présent travail, nous avons à résoudre en quelque sorte x équations à x inconnues, x comprenant une dizaine de termes, et sans recourir précisément à la discipline de l'algèbre, du moins nous sommes-nous appuyés sur de nombreuses connues dont on pouvait jouer de plusieurs façons pour résoudre les x équations.

(2) Une expérience, d'ailleurs, permet de le montrer ; nous avons préparé des solutions de caséinate de chaux de richesses variables en caséine et en chaux, mais ayant toute la même résistance électrique. Si nous y dissolvons la même quantité de chlorure de sodium nous trouvons des résistances électriques résultantes différentes.