**LA MÉTHODE SYNTHÉTIQUE DANS L'ÉTUDE DU LAIT.
LE LAIT AU POINT DE VUE COLLOIDAL.
RECHERCHES SUR LE MÉCANISME DE L'ACTION
DE LA PRÉSURE**

par Ch. PORCHER,

Docteur ès sciences physiques

(Suite)

LA TEMPÉRATURE OPTIMUM DE L'ACTION DE LA PRÉSURE

La présure de caillotte de veau résiste aux basses températures, puisqu'elle a pu être portée à -180° sans être touchée ; mais la chaleur l'altère. HAMMARSTEN estimait déjà que la température de 37° nuisait par son action prolongée. Ce sont les températures supérieures qui sont les plus nocives, lorsque la présure est en solution aqueuse. Lorsqu'elle est à l'état de poudre extrêmement sèche, elle peut être portée jusqu'à 130° sans altération sensible. En solution, la présure résiste d'autant mieux qu'elle est plus concentrée. LÖRCHER a montré que ce sont les extraits glycélinés qui supportent mieux les températures les plus élevées. Enfin, ce qui est plus intéressant encore à considérer, c'est de déterminer la température optimum d'action de la présure.

Déjà STORCH et SEGELCKE avaient indiqué la température de $41^{\circ}25$. FLEISCHMANN (232) a étudié également l'action de la présure entre 15° et 50° , et bien que ses expériences soient peu nombreuses, il semble en résulter que la marche du phénomène puisse se traduire par une courbe logarithmique. C'est à cette conclusion que sont arrivés plus tard VIETH et SIEGFELD. Pour GRIMMER et KRUGER, 40° est la température optimum. FULD portait cet optimum à 45° .

La courbe que nous donnons résume des recherches répétées et qui sont d'accord avec celles de GRIMMER et KRÜGER ; la température optimum d'action de la présure est donc bien de 40° . Les temps de coagulation représentent une fonction logarithmique de la température.

L'acidité du lait frais était de 17° D. La force de la présure était telle que, à 40° avec 25 cm^3 de lait et $\frac{1}{2}\text{ cm}^3$ de présure, il y avait prise en 345 sec.

On a fait agir la même présure sur la même quantité de lait. On élève la température de ce dernier de 5° en 5° depuis 15° jusqu'à 50° et voici les résultats trouvés :

(232) FLEISCHMANN. — *Das Molkereiwesen*, 1876, p. 745.

TABLEAU XL.
TEMPS DE PRISE DU LAIT EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE,

Temps de prise		
15°	1 h. 10	ou 4200 sec.
20°	28 min.	ou 1680
25°	11 m. 40 sec.	ou 700
30°	7 m. 30	ou 450
35°	6 m. 10	ou 370
40°	5 m. 45	ou 345
45°	6 m. 15	ou 375
50°	8 m. 50	ou 530

Il y a un minimum qui correspond à 40° ; c'est la température pour laquelle la présure a son maximum d'action. On pourrait penser que la détermination de la force de la présure, au lieu de s'effectuer à 35° comme il est dit dans les ouvrages, devrait se faire à 40°, température optima ; mais c'est que dans l'industrie, la température de 35°, — encore est-ce un grand maximum, — est plus communément suivie pour toutes les espèces de fromages que celle de 40° qui n'est qu'exceptionnellement notée.

On doit se demander aussi quelle est la *température minimum* à laquelle la présure cesse d'agir.

On l'estimait autrefois à 15°. Mais L. CAMUS et L. GLEY (233), MORGENROTH, FULD, ont montré qu'à 8° et au-dessous, la présure agit encore à la condition qu'on laisse les liqueurs pendant très longtemps à cette température, au moins 24 à 48 heures. La preuve en est donnée par le fait que du lait emprésuré à froid coagule rapidement quand on le porte à 32°.

L'acte essentiel de l'emprésurage est dans le dédoublement de la caséine en paracaséine et une protéose soluble. Pourquoi sous l'action des basses températures, la coagulation qui est la traduction visible du second temps de l'emprésurage ne s'effectue-t-elle pas ? Plus on fait agir la présure à une température élevée, plus facilement et plus rapidement le paracaséinate de calcium précipite ; au contraire, plus on refroidit, plus il faut de sels calciques pour amener la même précipitation.

Nous pensons également que les phénomènes de protection sont plus marqués aux basses températures qu'aux températures hautes, et si l'attaque de la caséine se fait très lentement aux basses températures, la protection du paracaséinate par le caséinate non encore attaqué, doit être très manifeste.

Dans l'action de la chaleur sur la présure, il est indiqué d'examiner l'influence de la réaction de la liqueur.

(233) L. CAMUS et L. GLEY. — Persistance d'activité de la présure à des températures basses ou élevées. *C. R. Ac. Sc.* 1897, **125**, 256.

Nous avons vu, en effet, que si la présure agit dans un milieu vraiment neutre, c'est-à-dire de $pH = 7$ ou même >7 , et allant jusqu'à

GRAPHIQUE IV

LA TEMPÉRATURE OPTIMUM D'ACTION DE LA PRÉSURE

7,4-7,5, son action n'en est pas moins très facilitée par les acides. C'est l'influence de ceux-ci que nous allons d'abord étudier et nous la feront suivre de celle des alcalins.

INFLUENCE DE L'ACIDITÉ SUR L'EMPRÉSURAGE

Lorsqu'on cherche à déterminer la force de certaines solutions de présure, on est amené à constater que pour des quantités de lait et de présure toujours les mêmes, on peut obtenir des temps de coagulation très différents, et par suite, des produits différents. C'est qu'un nouveau facteur est intervenu : *l'acidité du lait*, ou même *l'acidité de la présure*, ainsi qu'on le verra un peu plus loin en dépouillant le travail de GRIMMER et RUDZIK (234).

STORCH et SEGELCKE, dans leurs recherches sur l'action de la présure et la possibilité de la mettre en équation, avaient déjà remarqué combien grande était l'importance du facteur acidité, d'où la nécessité de le faire entrer dans l'étude mathématique de l'action de la présure.

AUFSBERG (235) divise en deux parties le lait à mettre en expériences, l'une est conservée à basse température et l'autre portée à 30° environ pour qu'elle s'acidifie rapidement; puis, il mélange des proportions diverses des deux liqueurs de façon à réaliser des échantillons de lait dont l'acidité croît au fur et à mesure que la proportion du lait acide s'élève de son côté. *Il note qu'une augmentation d'acidité de 1° se fait sentir surtout pour les premières acidités, c'est-à-dire au début; autrement dit, l'acidité agit d'autant plus fortement que l'on part de l'acidité normale du lait.* C'est ce qui se trouvera d'ailleurs traduit dans les courbes que nous avons établies à l'aide de nos recherches personnelles.

GRIMMER et KRÜGER (226) donnent aux recherches d'AUFSBERG une traduction mathématique et montrent que *les temps de coagulation sont une fonction exponentielle du degré d'acidité.*

Laisser le lait s'acidifier, comme l'a fait AUFSBERG, n'est peut-être pas toujours un processus heureux, parce que nous ignorons tout de la flore du lait mis en expérience, et il peut se faire, — ceci n'est pas une simple vue de l'esprit, mais s'appuie sur les constatations de tous ceux qui travaillent sur le lait, — que la flore composite dont le développement engendre l'hyperacidité du lait renferme des espèces présurigènes. Il suffit de noter ce fait pour comprendre le trouble apporté dans les expériences.

Nous préférons de beaucoup la technique de ALLEMAN et SCHMIDT (228) qui ajoutent au lait des quantités déterminées d'acide acétique.

VIETH et SIEGFELD (236) plus logiquement ont recours à l'acide lactique, de la fermentation spontanée du lait, mais leurs observations, comme celles de ALLEMAN et SCHMIDT (228), de GRIMMER et KRÜGER

(234) W. GRIMMER et W. RUDZIK. — Beiträge zur Kenntnis der Labwirkung. 2° mémoire. — *Milch. Forsch.* 1926, 3, 361.

(235) TH. AUFSBERG. — Säuregrad der Milch und Labwirkung. *Molkerei Zeitung* Hildesheim, 1900, 14, 293.

(236) P. VIETH et M. SIEGFELD. — Ueber Labwirkung und Labprüfung. *Milchzeitung*, 1900, 29, 657 et 673.

(224), conduisent à mettre en relief cette donnée que les vitesses de coagulation représentent une fonction logarithmique de l'acidité. Mais il ne s'agit dans toutes ces recherches que d'acidité évaluée titrimétriquement.

Aujourd'hui que l'on peut déterminer l'acidité en fonction du nombre des ions H, il est intéressant de superposer aux données titrimétriques les données potentiométriques, car, — et en cela tous les auteurs sont d'accord, — il est préférable de recourir à la méthode électrique, l'emploi des indicateurs colorés ayant une moindre sensibilité.

Il est évident, d'après les recherches de tous, ainsi que des nôtres propres, que l'acidité du lait est un facteur beaucoup plus important qu'on ne l'avait cru jusqu'ici. Aussi, de toute nécessité, doit-on, dans le calcul de la force de la présure, bien spécifier en présence de quelle acidité on se trouve.

Mais s'il est facile de dégager cette remarque capitale, il faut, par contre, bien spécifier que l'indication de l'acidité ne vaut que si on la place dans une suite de recherches de même ordre et très voisines dans le temps, car une même valeur de cette donnée ne correspond pas nécessairement à des laits identiques.

Nous avons eu l'occasion d'appeler l'attention sur l'importance de l'étalonnage du lait dans les recherches sur la présure, et de montrer que pour des expériences s'étalant sur une longue série de jours, il fallait être assuré d'avoir un lait qui fût toujours semblable à lui-même.

Dans l'industrie laitière, on a toujours affaire à des laits de grands mélanges dont le type varie peu du jour au lendemain dans une même exploitation, et l'on peut dire qu'ils sont assez semblables d'un jour à l'autre. Aussi, les recherches que les auteurs peuvent faire en utilisant de tels laits comportent des éléments de comparaison intéressants ; c'est le cas de MUNDIGER (237). Non seulement, ces laits varient peu du jour au lendemain, dans une même exploitation ou dans une même laiterie, au point de vue chimique, mais également fort peu dans leur façon de réagir vis-à-vis de la présure.

Mais pour les recherches de laboratoire, on n'a toujours pas sous la main ces laits de grands mélanges, et nous devons nous contenter de laits individuels ou, tout au moins, de laits de petits mélanges provenant de deux ou trois animaux que l'on peut avoir à sa disposition.

LENK, pour vérifier la loi de STORCH, avait recours au lait qui provenait de la même vache traite le matin, et ce lait était conservé à la glacière jusqu'au moment où les essais étaient effectués dans l'après-midi du même jour ; il s'agissait donc ici de laits individuels. Or, ces laits manquent d'uniformité ; indiscutablement au point de vue de leur

(237) MUNDIGER. — Contribution à la connaissance de l'action de la présure. *Milch. Forsch.* Mai 1927, 4. 368-390.

taux butyreux, moins au point de vue de la grossière composition chimique de leur extrait dégraissé telle que l'analyse courante peut nous la donner, mais ils en manquent aussi au point de vue de leur réaction vis-à-vis de la présure et *ils ne coagulent pas dans le même temps, avec la même quantité de la même présure d'un jour à l'autre*; il y a des écarts qui sont parfois assez sensibles.

Nous ne faisons pas allusion ici à l'emploi de laits individuels qui ne seraient pas tout à fait normaux, parce qu'ils proviennent de mamelles plus ou moins enflammées et qu'ils répondent au type des laits dits « paresseux »; nous restons dans le cadre des laits sains.

Il n'est donc pas possible de définir un lait, considéré dans sa réaction vis-à-vis la présure, en lui attribuant un coefficient qui puisse être comparé à un coefficient du même ordre pour un autre lait. Il ne saurait y avoir de lait-étalon, dès l'instant où on a la prétention de s'adresser à du lait liquide frais. On a toute chance de réussir si l'on utilise, comme nous l'avons fait remarquer plus haut, du lait maigre reconstitué avec une poudre préparée selon le procédé Krause, lequel lait peut être additionné d'une quantité déterminée de CaCl_2 . Il est, en effet, plus que probable que les livraisons de poudres de lait qui se succèdent se ressemblent beaucoup dans leur façon de se comporter vis-à-vis de la présure, mais, cependant, on ne saurait identifier tout à fait deux livraisons qui sont fournies à plusieurs mois d'intervalle, car, entre les laits d'hiver et les laits d'été, il est des différences d'ordre chimique qui retentissent sur l'empresurage.

Le véritable étalon pour apprécier une présure consiste dans l'obtention d'un système formé de *caséinate de calcium* + *un sel soluble de calcium*, lequel système serait toujours préparé dans les mêmes conditions de température, avec les mêmes masses de caséine, de chaux et du sel de calcium employé. En l'espèce, c'est le CaCl_2 que nous recommandons; nous en verrons plus tard la raison.

Les divers facteurs de l'acidité du lait. — L'acidité du lait, comme nous l'avons fait ressortir, qu'elle soit déterminée titrimétriquement ou potentiométriquement, relève de facteurs différents, si bien qu'à une même acidité, soit titrimétrique, soit potentiométrique, ne correspond pas toujours le même équilibre salin du lait.

Si nous comparons différents laits, nous voyons, en effet, que leur degré d'acidité et leur pH ne correspondent pas toujours, autrement dit, à des degrés titrimétriques identiques ne répondent pas nécessairement des pH semblables et inversement.

Dans son travail, MUNDIGER estime qu'on ne saurait dire a priori que des laits de même pH doivent donner des temps de coagulation identiques,

et la meilleure preuve, il l'emprunte à un tableau du travail de ALLEMANN (238).

TABLEAU XLI

ACIDITÉ TITRIMÉTRIQUE, CONCENTRATION EN IONS H ET VITESSE DE COAGULATION DE LAITS INDIVIDUELS.

Nom de la vache	Acidité A	Conc. en ions H	Temps de coagulation
Spyri.	5,4	$4,12 \times 10^{-7}$	520 sec.
Rundi.	5,3	3,00	712
Bläse	5,8	2,79	936
Lerche	5,8	1,72	1168
Gemse	6,8	3,98	614
Moosi.	4,8	1,24	932
Goldi	7,6	1,84	861
Venner I	5,9	1,41	1063
Dachs.	7,0	3,03	695
Wachtel.	5,1	1,29	587
Venner II.	5,8	1,94	938
Taube I.	6,2	1,79	770
Prins	8,2	3,45	486
Cretli.	7,2	1,84	1049

D'un autre côté, pour différents laits d'un même degré d'acidité titrable on obtient, avec la même présure, des temps de coagulation différents. Il faudrait pour expliquer dans le détail les raisons de ces divergences disséquer l'acidité du lait, en distinguer les divers facteurs, et leur attribuer à chacun d'eux la part qui leur revient. Sans aller jusque-là, nous dirons que cette acidité du lait est en gros la somme de deux acidités, celle du caséinate et celle des substances dissoutes dans le sérum. C'est cette dernière qui intervient d'une façon dominante dans le pH et, par là, dans le phénomène de la coagulation par la présure.

L'INTERVENTION DES IONS H. — VAN DAM (239) estime que la vitesse de la coagulation par la présure est directement proportionnelle à la concentration en ions H. Cette donnée, ALLEMANN s'est d'abord employé à la vérifier, soit en acidifiant le lait par des quantités équivalentes de HCl ou d'acide acétique. Bien que les degrés d'ionisation de ces acides ne soient pas les mêmes, ALLEMANN constate, lorsqu'on les ajoute à des mêmes quantités de lait en quantités équivalentes, qu'ils

(238) O. ALLEMANN. — Die Bedeutung der Wasserstoffionen für die Milchgerinnung. *Biochem. Zeitschr.*, 1921, **45**, 346.

(239) W. VAN DAM. — Beitrag zur Kenntnis der Labgerinnung. *Zeitschr. für physiol. Chem.*, **58**, 295. 1908-1909.

en augmentent l'acidité titrimétrique dans la même proportion, de même qu'ils conduisent à des pH égaux. C'est que le lait est un milieu complexe, possédant un pouvoir tampon, si bien que les ions H actuels comme les potentiels sont liés, et ce qu'on mesure comme ions libres n'est rien autre que les nouveaux ions formés par glissement des phosphates du lait du côté acide en faveur des monophosphates. L'action régulatrice du lait a toutefois une limite dans la transformation du phosphate bimétallique en phosphate monométallique. En effet, l'addition d'ions acides a pour but également de décalcifier le caséinate ce qui se fait presque en même temps que la transformation du phosphate bimétallique en phosphate monométallique, et le moment arrive où il y a une précipitation de caséine, ou mieux, comme nous l'avons vu antérieurement, de caséinate monocalcique, selon la terminologie de L. L. VAN SLYKE et BOSWORTH.

Pour exclure l'action régulatrice du lait, ALLEMANN utilisa le tampon connu : acétate de sodium + acide acétique, et il en conclut que conformément à l'hypothèse de VAN DAM, *les temps de coagulation sont modifiés proportionnellement à la concentration en ions H .*

L'INTERVENTION DES IONS Ca . — D'après ses expériences, MUNDIGER estime qu'on ne peut pas admettre sans restriction que la vitesse de coagulation soit directement proportionnelle à la concentration en ions H et qu'un autre facteur doit intervenir : *ce sont les ions Ca .*

Ceci ressortira très nettement de recherches sur les complexes que nous exposerons ultérieurement. Nous verrons que des complexes de même pH coagulent d'autant mieux que leur richesse en ions Ca est plus forte, mais nous saurons en même temps montrer que le rôle des ions Ca est d'une tout autre nature que celui des ions H .

Les recherches de GRIMMER et RUDZIK, d'ALLEMANN, de MUNDIGER, ainsi que les nôtres, montrent *combien est différente l'influence d'un degré selon sa place sur l'échelle des acides*. Elle est grande lorsqu'on débute ; avec telle présure, lorsqu'on passe de l'acidité 7,4 à l'acidité 8,4 (degrés Soxhlet-Henkel), les temps de coagulation tombent rapidement de 5 minutes environ, alors que pour des acidités beaucoup plus marquées, l'influence de 1° en plus est à peine sensible.

MUNDIGER confirme la loi de GRIMMER relativement à l'influence de l'acidité sur les temps d' emprésurage ; il suit les acidités au pH :

TABLEAU XLII.

VARIATIONS DES TEMPS DE COAGULATION EN FONCTION DU pH

pH	Temps de coagulation	
	Observés	Calculés
6,9	946	950
6,8	818	808
6,7	691	704
6,6	658	591
6,5	565	509
6,4	467	440
6,3	325	383
6,1	283	295
5,9	223	233
5,8	223	210
5,7	157	
5,6	70	

L' emprésurage est donc dépendant : a) de l'acidité, c'est-à-dire du nombre des ions H ; b) de la quantité de présure ; c) de la nature du lait ; d) de la température ; enfin : e) de la quantité des ions Ca qu'il renferme.

Influence de la réaction des solutions de présure. — GRIMMER et RUDZICK ont ajouté un autre facteur : la réaction des solutions de présure. Nous savons que ces auteurs ajoutent à une quantité donnée de cm^3 de lait, un nombre de cm^3 de la solution de présure parfois considérable, atteignant jusqu'à 50 %. Si la présure est nettement acide, on conçoit que les ions H qu'elle apporte dans le mélange puissent influer considérablement l'emprésurage. Mais est-on en droit de dire que c'est la présure très acide qui agit et ne doit-on pas séparer le ferment de l'acide ? La présure très acide étudiée par GRIMMER et RUDZICK est peut-être d'une nature un peu différente des autres présures commerciales, puisque son fabricant recommande d'ajouter à sa solution un peu de HCl lors de l'emprésurage du lait dans la fabrication du fromage. Avec cette présure, ou soi-disant présure très acide, la loi de STORCH n'est plus valable : Les produits du temps de la coagulation par la quantité de ferment augmentent plus rapidement au début, puis peu à peu plus lentement. Ils se rapprochent d'une valeur maximum dans une courbe également d'allure logarithmique.

L'influence de la forte acidité de la pseudo-présure étudiée par GRIMMER et RUDZICK est bien mise en évidence par quelques expériences que nous avons faites avec les macérations chlorhydriques de caillettes préparées au laboratoire. Elles nous montreront une fois de plus la grande sensibilité de l'emprésurage vis-à-vis des acides.

A 25 cm^3 de lait, nous ajoutons un $\frac{1}{2}$ cm^3 de la macération de caillettes ; la quantité de HCl apportée par celle-ci correspond à 0 gr. 08 par litre de lait,

quantité extrêmement faible, mais qui néanmoins influence nettement le temps de prise, puisque lorsqu'elle disparaît par dialyse, nous voyons celle-ci s'allonger.

TABLEAU XLIII.

Durée de la dialyse de la macération chlorhydrique de présure	Temps de prise
0 heure	70 sec.
2 heures	75
7 »	80
32 »	100
48 »	100

Aucune différence n'est à noter entre les dialyses de 32 et de 48 heures. C'est que l'acide chlorhydrique a entièrement disparu au bout de 32 heures.

Si nous considérons les 16 heures qui s'écoulent entre les deux derniers essais, nous voyons qu'ils ont donné des temps de prise identiques ; nous pouvons conclure que la présure proprement dite n'a nullement perdu de sa force et qu'elle n'a pas traversé la membrane du dialyseur. Peut-être qu'avec des dialyses plus prolongées, en ayant recours à des dialyseurs à parois très perméables, obtiendrait-on des diminutions dans la force de la présure, ce que nous traduirions en disant qu'une certaine quantité de celle-ci a pu, avec le temps, traverser la membrane.

Il y a lieu de comparer l'acide chlorhydrique et l'acide acétique, c'est-à-dire un acide minéral et un acide organique, à l'acide lactique qui est l'acide régulier des acidifications spontanées du lait. Les quantités des acides qu'on ajoute au lait originel nous permettent d'augmenter cette acidité, degré par degré Dornic ; nous pourrions suivre aussi cette acidité avec le potentiomètre. *On peut même ajouter l'acide d'une façon très mesurée pour que l'acidité ne s'accroisse que par quart de degré Dornic (a).*

L'acidité, la consistance du caillé et la synérèse. — *Au fur et à mesure que l'acidité s'élève, la consistance du caillé devient plus ferme en même temps que la synérèse s'accuse plus rapidement.*

Voici les diverses expériences que nous avons faites sur cette question : l'acidité du lait originel était de 21° D.

TABLEAU XLIV
VARIATIONS DU TEMPS DE PRISE EN FONCTION DE L'ACIDITÉ
(PRÉSURE FORTE)

Degré D	Temps de prise	Degré D	Temps de prise
21°	290 sec.	29°	60 sec.
22°	250	30°	50
23°	200	31°	45
24°	160	32°	40
25°	125	33°	35
26°	100	34°	30
27°	80	35°	25
28°	70	36°	25

(a) Dans nos premières recherches, vieilles déjà de près de six ans, nous déterminions l'acidité titrimétriquement. Puis, nous avons utilisé le potentiomètre. On trouvera ici des résultats exprimés de l'une et de l'autre manière, soit isolés, soit accolés.

Le graphique V traduit les résultats du tableau XLIV.

GRAPHIQUE V.

INFLUENCE DE L'ACIDITÉ LACTIQUE SUR L'EMPRESURAGE (PRÉSURE FORTE)

Nous avons opéré avec le même lait, mais en prenant une *présure trois fois plus faible* pour augmenter les temps de coagulation.

Voici quels sont les temps de coagulation :

TABLEAU XLV

VARIATIONS DU TEMPS DE PRISE EN FONCTIONS DE L'ACIDITÉ (PRÉSURE FAIBLE)

Degré D	Temps de prise	Degré D	Temps de prise
21°	910 sec.	35°	155 sec.
22°	780	40°	140
23°	625	45°	125
24°	485	50°	110
25°	405	55°	100
27°	315	60°	100
30°	190		

Avec 55° D., commence la précipitation par les acides seuls ; en effet, le lait porté au B.M. avant toute addition de présure, précipitait partiellement.

La courbe VI reproduit graphiquement les données du tableau qui précède. La comparaison avec la précédente n'est pas dépourvue d'intérêt. En effet, lorsque la présure est forte, la courbe a une allure asymptotique, est plus couchée sur la ligne des abscisses, se relève moins vers celle des ordonnées ; mais quand la présure est faible et que le temps de prise initial est grand, on saisit bien mieux l'influence de l'acidité.

GRAPHIQUE VI.
INFLUENCE DE L'ACIDITÉ LACTIQUE SUR L'EMPRÉSURAGE (PRÈSURE FAIBLE)

Voici deux autres graphiques (Courbes VII et VIII) qui donnent l'allure de la courbe obtenue en fonction des degrés D. ajoutés expé-

GRAPHIQUE VII.
INFLUENCE DE L'ACIDITÉ SUR LA COAGULATION DU LAIT PAR LA PRÉSURE

GRAPHIQUE VIII.
INFLUENCE DE L'ACIDITÉ SUR LA VITESSE DE LA COAGULATION LABIQUE

GRAPHIQUE IX.

LA VITESSE DE COAGULATION DU LAIT PAR LA MÊME PRÉSURE A DES DEGRÉS DE CONCENTRATION DIFFÉRENTS

Ce graphique nous permet de renouveler l'observation qui vient d'être formulée à propos des courbes V et VI. Avec la présure faible, la courbe se relève plus nettement vers la ligne des ordonnées ; avec la présure forte, elle est plus couchée sur la ligne des abscisses.

rimentalement. Les pH de certains points de la deuxième courbe ont été obtenus par la voie potentiométrique.

Lorsque l'accroissement de l'acidité se fait par quart de degré D., et

GRAPHIQUE X.
ACCROISSEMENT DE L'ACIDITÉ PAR 1/4
DE DEGRÉ D.

qu'on emploie des présures faibles, avec lesquelles il est plus facile comme nous venons de le voir, de saisir l'influence de l'acidité, on se rend aisément compte une fois de plus de la grande importance de celle-ci.

Comparaison de divers acides : acétique, chlorhydrique et lactique. — Dans la comparaison des actions de l'acide acétique, de l'acide chlorhy-

GRAPHIQUE XI.
COMPARAISON DES ACIDES LACTIQUE,
CHLORHYDRIQUE ET ACÉTIQUE

drique et de l'acide lactique, on peut *a priori* penser qu'en raison de la dilution faible de ces acides dans le lait, leur ionisation doit être identique et par suite identiques les résultats ; c'est ce que l'expérience a montré.

Des quantités équimoléculaires de ces trois acides ont été utilisées pour acidifier le lait, de deux degrés en deux degrés D. ; aucune différence n'est perçue.

ACTION DE L'ACIDE CARBONIQUE SUR L'EMPRÉSURAGE

L'ACIDE CARBONIQUE DU LAIT. — Plusieurs auteurs avaient déjà remarqué que, dans les heures qui suivent la traite, le lait se modifie un peu dans sa façon de se comporter vis-à-vis de la présure. On doit

d'abord penser qu'en prenant contact avec l'air, il a perdu une partie de ses gaz. Parmi eux, il faut citer en premier lieu l'anhydride carbonique dont le taux en volume par litre de lait est assez élevé, puisqu'il est estimé par certains chercheurs à près de 200 cm³. Ce dernier chiffre s'adresse bien entendu au *lait pris dans la mamelle*, car dès que ce liquide a quitté la glande qui l'a sécrété, il perd la plus grande partie de son CO² puisque la tension de ce gaz dans le lait est beaucoup plus grande que celle qu'il a dans l'air où elle est pour ainsi dire négligeable.

L. L. VAN SLYKE et J. C. BAKER (240) estiment que la tension de CO² dans le lait est à peu près égale à 50-55 millimètres de mercure. Le lait serait donc approximativement une solution N/100 de CO³H².

Le travail de ces auteurs a éclairé les esprits sur l'importance de CO² dans le lait. Il nous laisse évidemment penser que le liquide que nous recueillons par la traite ne peut être strictement identifié à celui qui était contenu dans la glande, à l'intérieur des acinis et des petits canaux intraglobulaires, avant qu'il ait pris contact avec l'air. La perte de CO² ne va pas sans entraîner des modifications dans l'équilibre salin du lait tel qu'il a été sécrété. Il y aurait donc intérêt à entreprendre une étude complète de ce côté; nous en marquons simplement ici la nécessité.

Quoi qu'il en soit, l'importance que nous y attachons nous a engagé à voir quels résultats donnerait pour l'emprésurage l'acidification du lait par CO².

L'action de CO² sur le lait est *a priori* du même ordre que celle d'un acide non volatil soluble dans l'eau. En se dissolvant partiellement dans l'eau du lait, CO² crée des ions H selon l'équation connue :

En même temps, *il modifie l'équilibre salin préexistant en solubilisant une partie des sels de calcium.*

Nous avons fait barboter CO² dans le lait à raison d'une bulle par seconde environ pour 100 cm³ de lait. Il est facile avec un double détenteur sur la bombe d'obtenir cette faible vitesse du passage du gaz. Evidemment, avec CO² qui est volatil, nous ne pouvons pas être assuré de toujours dissoudre dans le lait les mêmes quantités de CO², toutes conditions nous paraissant semblables par ailleurs. Avec les acides lactique, acétique et chlorhydrique, nous sommes tout à fait maître de notre acidification. Nous ne le sommes que fort peu lorsque nous employons CO²; néanmoins, il est encore possible de procéder par comparaison.

Le lait original a 19° D.; des prises de lait ont été faites successivement après

(240) L. L. SLYKE et J. C. BAKER. — Carbonic acid and carbonates in cow's milk. — *New-York Agric. Exp. Stat.* Juin 1919., Techn. Bull. n° 69.

barbotage de 1 minute, 2 minutes, 5 minutes, 10 minutes et 30 minutes ; en même temps, on prenait l'acidité correspondante et on emprésurait.

Il en est ici comme de tous les cas où l'acidité est augmentée par l'apport d'un acide fixe. Le caillé est d'autant plus ferme que la prise est plus rapide.

Voici les chiffres obtenus :

TABLEAU XLVI

ACTION FAVORABLE DE CO ² SUR L'EMPRESURAGE		
	Acidité D,	Temps de prise
Lait originel.	19	210 sec.
Après passage de CO ²		
Passage pendant : 1 min.	22	155
» 2 »	35	50
» 5 »	42	35
» 10 »	52	30
» 30 »	57	25

Le graphique joint donne les résultats fort intéressants obtenus.

GRAPHIQUE XII.

Le rôle de CO² est double. — Nous voyons qu'un seul barbotage de deux minutes à la faible vitesse que nous avons indiquée ci-dessus : une bulle par seconde pour 100 cm³ de lait, améliore considérablement l'empresurage, puisqu'il réduit le temps de prise de plus des trois-quarts, de 210 secondes à 50 secondes. Le rôle du CO², comme d'ailleurs celui des autres acides dont il a été parlé auparavant, est toujours double.

a) *D'une part*, avons-nous vu, il crée des ions H , et engendre ainsi une acidité réelle ;

b) *D'autre part*, à la faveur de cette acidité, il contribue à solubiliser les sels de chaux du lait, à transformer les sels insolubles tels que le phosphate tricalcique en sels solubles : phosphate bi- et surtout phosphate monocalcique, toutes circonstances qui ne peuvent que faciliter l'emprésurage.

Nous reviendrons sur ce point lorsque nous étudierons la mécanique chimique des phosphates de calcium, car nous verrons ce que deviennent ces phosphates sous l'influence du barbotage carbonique.

Le barbotage carbonique dans les laits paresseux. — Les laits dits *alcalins* dont le pH approche 7 et le dépasse même coagulent fort mal par la présure et tardent à le faire en donnant un coagulum mou, si bien que lors du *rompage* du caillé dans la fabrication du fromage, on a des pertes considérables ; et encore, nous ne tenons pas compte ici de la diminution de qualité du produit fabriqué. Ces laits sont dits « paresseux ». Ils proviennent le plus généralement, pour ne pas dire toujours, de mamelles malades. Au point de vue chimique, ils se caractérisent par une diminution de la caséine, de l'acide phosphorique et de la chaux, — c'est-à-dire de tous les éléments dits *coagulants* qui jouent le rôle essentiel dans la coagulation du lait en la facilitant, — et par une augmentation de l'albumine et de la globuline, — éléments protecteurs qui, par contre, gênent cette coagulation. Dans les laits malades, — et les modifications que nous venons de donner de leur composition dans les directions indiquées sont d'autant plus marquées que la mamelle est plus atteinte, — toutes conditions sont donc réalisées pour que l'emprésurage aboutisse à des résultats médiocres, sinon nuls.

Lorsqu'on fait barboter CO_2 dans de tels laits, on leur rend la possibilité de gélifier par la présure lorsqu'ils ne coagulaient pas antérieurement, ou on raffermi le caillé lorsque, coagulant, l'emprésurage n'aboutissait chez eux qu'à un bloc mou et diffusant. Si la glande est trop touchée, le produit de sécrétion (?) n'est plus du lait et il ne saurait intervenir dans ces considérations.

Nous pensons que CO_2 aura sa place un jour dans l'industrie laitière pour hâter et faciliter l'emprésurage de ces laits « paresseux » : laits malades, laits alcalins. Il y a plusieurs années que nous avons appelé l'attention sur cette question, mais nous ne croyons pas que la pratique s'en soit préoccupée. Un jour viendra sans doute où la bombe à gaz carbonique fera partie du matériel des fromageries.

En fait, les deux résultats auxquels conduit l'emploi de CO_2 , c'est-à-dire l'augmentation d'acidité du milieu et celle des sels calciques solubles dans le lait, sont intimement liés et ne peuvent être séparés l'un de l'autre.

GRAPHIQUE XIII

TEMPS DE PRISE PAR LA PRÉSURE D'UN LAIT ADDITIONNÉ DE SOUDE

Dans cette expérience, nous avons comparé, en somme, des échantillons d'un même lait alcalinisé à des titres divers.

Si nous comparons un lait alcalinisé à un autre lait également alcalinisé, rien ne dit que nous obtiendrons des résultats identiques pour des mêmes degrés titrimétriques. Les laits ne se ressemblent pas tous à l'état normal, et nous savons que pour une même réaction titrimétrique, c'est-à-dire pour une même acidité potentielle, ils peuvent avoir des *pH* différents, c'est-à-dire des acidités actuelles non identiques, quoique voisines. Dans ces conditions, ils ne réagissent pas de façon semblable dans les mêmes circonstances, après addition de la même quantité de la même présure. Les laits dits *alcalins*, d'une façon générale coagulent plus tardivement que les autres, mais des laits alcalins de diverses origines ayant titrimétriquement le même degré D, peuvent très bien coaguler avec la même présure au bout de temps différents.

ALCALINISATION PAR L'AMMONIAQUE. — Nous avons utilisé l'ammoniaque dans les mêmes conditions que la soude, c'est-à-dire que nous avons abaissé l'acidité originelle du lait degré par degré.

TABLEAU XLVIII.

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR L'EMPRÉSURAGE

Acidité	Temps de prise	Acidité	Temps de prise
20° (Lait originel)	95 sec.	13° (Lait originel)	1170 sec
19° »	120	12° »	1620
18° »	155	11° »	2100
17° »	200	10° »	2700
16° »	250	9° »	3420
15° »	465	8° »	4200
14° »	780	7° »	5100

Après, il n'y a plus de coagulation. Les résultats ont donc la même allure qu'avec la soude.

ACTION DE LA CHAUX. — Si l'on utilise l'eau de chaux pour abaisser l'acidité du lait, degré par degré D, on arrive pour les abaissements notables à des dilutions assez fortes.

Dans nos premières expériences faites avec de l'eau de chaux, nous avons obtenu les résultats suivants :

TABLEAU XLIX.

ACTION DE LA CHAUX SUR LA COAGULATION LABIQUE

Acidité D	Temps de prise	Aspect des caillés
20° (lait originel)	80 sec.	Caillés assez fermes
19° »	85	
18° »	95	
17° »	110	

GRAPHIQUE XIV.

TEMPS DE PRISE PAR LA PRÉSURE D'UN LAIT ADDITIONNÉ D'AMMONIAQUE

GRAPHIQUE XV.

TEMPS DE PRISE PAR LA PRÉSURE D'UN LAIT ALCALINISÉ PAR L'EAU DE CHAUX

Au lieu de prendre de l'eau de chaux, et afin de supprimer l'inconvénient d'une grande dilution inévitable, nous avons ajouté au lait de la chaux pure calcinée extemporanément. La quantité de chaux nécessaire est placée dans un mortier et broyée soigneusement dans 1 ou 2 cm³ de lait, lequel, sous l'action de cet apport alcalin important, devient translucide et prend rapidement l'aspect de colle. Quand la chaux est dissoute dans les premiers cm³ de lait utilisé, on apporte peu à peu les autres, tout en continuant à broyer et ainsi on répartit la chaux uniformément dans tous les échantillons mis en expérience.

TABLEAU XLIX (suite).

Acidité D		Temps de prise	Aspect des caillés
16°	(lait originel)	120	Caillés moins fermes
15°	»	130	
14°	»	150	
13°	»	170	
12°	»	195	
11°	»	220	
10°	»	250	Coagulation tardive ; les flocons ne se soudent pas
9°	»	380	
8°	»	520	
7°	»	750	

Au delà, il n'y a plus de floculation.

TABLEAU L.

ALCALINISATION DU LAIT PAR LA CHAUX			
Acidité D	pH	Temps de prise	Aspect des caillés
21°	6,77	50 sec.	Caillés fermes
19°	6,91	65	
17°	7,05	75	
15°	7,19	85	Caillé mou
13°	7,30	100	Flocons qui ne se sou- dent que tardivement
11°	7,40	225	
9°	7,52	450	Flocons sans tendance à la soudure
7°	7,60	Pas de prise.	

Nous voyons qu'il n'y a plus de coagulation par la présure au delà d'un $pH = 7,5$. Avec le $pH = 7,60$ correspondant à 7 degrés D. pour le lait en question, aucune floculation n'apparaît.

Cela répond bien à ce que nous avons vu dans les pages qui précèdent : au-delà d'un $pH = 7,4-7,5$, la présure n'agit plus.

LES ROLES RESPECTIFS DES IONS H ET DES IONS Ca. — Cette expérience nous permet de revenir sur certaines considérations du plus grand intérêt. Nous avons vu, et nous le verrons encore plus loin, qu'il faut, pour que la présure coagule le lait ou les complexes synthétiquement préparés, d'une part, des ions H, c'est-à-dire une réaction convenable et, d'autre part, des ions Ca. Nous verrons encore à dissocier l'action propre de chacun de ces ions, mais retenons d'ores et déjà qu'en présence d'une masse plus que suffisante d'ions Ca, dès l'instant où la réaction de la liqueur dépasse un certain pH : 7,4-7,5 — 7,5 paraît être l'extrême limite, — il n'y a pas de lyse de la caséine sous l'influence du ferment-lab. D'un autre côté, si nous avons un pH convenable, mais insuffisamment d'ions Ca, nous réaliserons bien le clivage de la protéine, mais nous ne provoquerons pas la précipitation du paracasinate calcique.

GRAPHIQUE XVI.

TEMPS DE PRISE PAR LA PRÉSURE D'UN LAIT ALCALINISÉ PAR LA CHAUX

Les ions H sont indispensables au premier temps, — le temps essentiel, redisons-le encore, — de la coagulation du lait, c'est à-dire le dédoublement de la caséine en paracaséine et protéose soluble. Les ions Ca sont réclamés uniquement par le second temps : la précipitation du paracaséinate.

Ainsi que nous l'avons fait remarquer tout à l'heure *a priori*, nous pouvons constater, à réactions égales, une différence notable entre l'action de la chaux et celle des bases fixes ou volatiles.

TABLEAU LI

COMPARAISON DE LA CHAUX ET DE LA SOUDE DANS LEUR ACTION DÉFAVORABLE SUR L'EMPRESURAGE

		Temps de prise :	
		1 ^{re} expérience	2 ^{me} expérience
Lait originel.		50 sec.	170 sec.
Acidité du lait abaissée de :	20°	soude. 90	290
		chaux. 55	180
" "	50°	soude. 190	735
		chaux. 75	240
" "	100°	soude. 1620	6600
		chaux. 130	380

Pour toute alcalinisation, qu'elle soit effectuée par la soude, l'ammoniaque ou la chaux, le caillé est de moins en moins ferme, au fur et à mesure que l'acidité diminue ; cette diminution dans la consistance du gel lacté est plus rapidement obtenue avec la soude et l'ammoniaque qu'avec la chaux.

GRAPHIQUE XVII.

ACTION DE LA SOUDE ET DE LA CHAUX SUR LA COAGULATION LABIQUE

Les différences très sensibles dans l'emprésurage que nous relevons entre la soude et la chaux, pour des alcalinisations égales du même lait, sont explicables. La soude est un agent solubilisant, *peptisant*, comme on dit encore dans le langage colloïdal ; la chaux est un agent *coagulant*.

Les sels de sodium de la paracaseïne qui se forme sous l'action de la présure sont solubles ; les sels de calcium, au contraire, sont insolubles.

L'alcalinisation par la chaux suivie de barbotage carbonique.

— Il est intéressant de savoir ce que l'on obtiendrait avec des laits additionnés de chaux dans lesquels on ferait ultérieurement barboter du gaz carbonique, afin, non seulement de détruire l'alcalinité due à la chaux ajoutée, mais aussi de développer dans la liqueur une acidité due au gaz lui-même après que la chaux aurait été antérieurement neutralisée. La réponse est facile à donner. Lorsqu'à du lait, nous ajoutons de la chaux, puis que nous faisons barboter CO_2 , dès l'instant où la neutralisation de la chaux est atteinte, *l'excès de gaz carbonique tend à former du bicarbonate calcique, c'est-à-dire un sel soluble de calcium dont la présence ne peut que favoriser l'emprésurage.*

Nous avons vu un peu plus haut que le simple barbotage carbonique facilite singulièrement la coagulation du lait par l'apport des ions H qu'il engendre. Mais ici, nous avons commencé par apporter au lait une charge supplémentaire en ions Ca.

Nous reviendrons sur ce point particulier, lorsque nous relaterons les expériences qui ont porté sur les laits additionnés de sels calciques solubles.

INFLUENCE DU BICARBONATAGE SUR L'EMPRÉSURAGE. — Tout à l'heure, nous avons vu les résultats de l'alcalinisation du lait par les bases libres ; voyons maintenant ce qui résulte de l'addition des carbonates de ces bases. Nous nous sommes contenté d'étudier l'influence du bicarbonatage du lait sur l'action de la présure, le bicarbonate de sodium étant souvent employé par des commerçants sans conscience pour « rattraper » leurs laits acides.

Nous ferons tout d'abord remarquer que pour abaisser l'acidité du lait attaqué par les ferments lactiques, il faut, moléculairement parlant, de plus grandes quantités de bicarbonate que de base libre. L'acidité dans un milieu comme le lait est bien neutralisée rapidement, tout de suite peut-on dire, par la base libre, mais elle l'est moins aisément par le bicarbonate de la même base. On n'obtient pas, dans l'un et l'autre cas, des systèmes salins identiques.

Des portions de 100 cm³ de lait frais, écrémé toujours, ont été successivement additionnées de bicarbonate de sodium correspondant à 0 gr. 25, 0 gr. 50, 1 gr., 1 gr. 50, 2 gr., et 2 gr. 50 par litre. La quantité de bicarbonate à dissoudre est triturée au préalable dans quelques cm³ de lait tiédi, jusqu'à dissolution complète, et on reverse la solution obtenue dans la prise de 100 cm³ qui avait été diminuée de la petite quantité prélevée pour dissoudre le sel.

Il y a lieu de noter que l'acidité originelle qui était de 19° D. au début n'a été abaissée d'abord qu'à 18 pour finir à 17. C'est qu'ici, redisons-le, il ne s'agit pas de soude libre, mais de son carbonate acide.

Voici les résultats obtenus traduits sur la courbe jointe :

TABLEAU LII.

ACTION DU BICARBONATE DE SODIUM SUR LA COAGULATION DU LAIT PAR LA PRÉSURE

	pH	Temps de prise	Aspect des caillés
Lait (à l'origine)	6,29	120 sec.	
CO ^s NaH 0 gr. 25	6,43	165	Caillé assez ferme
» 0 gr. 50	6,59	210	Le caillé moins ferme avec 0,50 devient de plus en plus mou à mesure que la quantité de CO ^s NaH augmente.
» 1 gr.	6,99	320	
» 1 gr. 50	7,31	450	
» 2 gr.	7,43	585	
» 2 gr. 50	7,52	750	

Nous avons cherché à voir ce que deviendrait l'empresurage après retour des laits bicarbonatés vers une réaction nettement acide.

GRAPHIQUE XVIII.

ACTION DU BICARBONATE DE SODIUM

Tous les laits de l'expérience ci-dessus ont été mélangés et 25 cm³ du mélange font prise à 40° avec ½ cm³ de présure en 435 secondes. 100 cm³ de ce mélange sont additionnés d'une assez forte proportion d'acide chlorhydrique, 2 cm³ HCl N/1. Il en résulte que l'acidité du lait remonte à 35° Dornic, c'est-à-dire très fortement ; les 100 cm³ ainsi acides font prise en 35 sec. seulement, c'est-à-dire en un temps 12,5 fois plus faible que le lait bicarbonaté.

Nous étions guidé dans cette recherche par l'idée que du lait additionné d'eau de Vichy, par exemple, une fois dans l'estomac, soumis par conséquent à l'action de l'acide chlorhydrique du suc gastrique, ferait prise aussi vite que s'il n'avait pas été additionné d'eau minérale, l'acide chlorhydrique ayant neutralisé le bicarbonate sodique.

BIBLIOGRAPHIE ANALYTIQUE

1° JOURNAUX, REVUES, SOCIÉTÉS SAVANTES PRODUCTION, HYGIÈNE

R.-C. FISHER et G.-C. WHITE — **Le nettoyage des machines à traire.**
Connecticut Storrs Sta. Bul. 144 (1927), 20 p. 6 fig. An in. *Bul. mens. Rens. Frig.* novembre-décembre 1927, p. 1102.

Le nettoyage et la stérilisation des pièces de caoutchouc des machines à traire constituent un problème important. On fit des essais avec quatre méthodes de stérilisation. Les agents employés étaient du désinfectant B K., de l'eau chaude, de la vapeur et de l'eau courante froide. On utilisa chaque méthode pendant une période totale d'environ huit semaines. On fit des dénombrements bactériens sur du lait trait avec des ustensiles dont certaines parties étaient stérilisées de différentes manières ; on établit des statistiques du temps employé à l'entretien des machines, et on fit des observations au sujet de l'action des différents agents sur les pièces de caoutchouc. Après la traite, on fit passer de l'eau froide dans chaque machine, et ensuite de l'eau chaude à travers les tubes. Tout l'outillage fut démonté une fois par semaine et nettoyé à la brosse. Les seaux furent stérilisés quotidiennement à la vapeur.

Comme on l'a constaté précédemment, la solution B. K. à concentration ordinaire est insuffisante pour maintenir à un bas niveau la teneur en bactéries. Une solution à concentration double (8 onces pour 10 gallons d'eau) convient si elle est renouvelée deux fois par semaine ou si une surcharge de 4 onces est ajoutée tous les deux jours. La stérilisation à l'eau chaude à 200° F. (3/2 C) pendant cinq minutes donne de faibles teneurs en bactéries et le dommage causé aux pièces de caoutchouc n'est pas excessif par cette méthode. On ne peut à de plus basse températures compter sur une stérilisation réelle. La stérilisation à la vapeur, tout en réussissant à tuer les bactéries, détruit rapidement le caoutchouc. L'emploi de l'eau froide à moins de 55° F. (12° BC) est efficace, mais ce procédé est impropre en été à cause de la température élevée de l'eau. Quel que soit le traitement, l'accumulation bactérienne dans les tubes peut être réduite par rinçage à l'eau froide