LE LAIT

REVUE GÉNÉRALE DES QUESTIONS LAITIÈRES

SOMMAIRE

Mémoires originaux :

- Ch. PORCHER †, H. VOLKRINGER
et M^{lle} J. BRIGANDO. —
Contribution à l'étude de la
caséine. 1041
- W. DORNER. — Recherches
sur les présures naturelles et
les cultures employées en
fromagerie 1047
- J. M. ROSELL. — Quelques
conclusions pratiques tirées
de huit ans d'étude de la
mammite en Europe et en
Amérique du Nord (*fin*) . . 1050
- C. G. FINK et Fr. A. ROHRMAN.
— La corrosion des métaux
par le lait (*à suivre*) 1060

Revue :

- M. TOUBEAU. — La nouvelle
lois sur les produits laitiers. . 1068

Bibliographie analytique :

- 1^o Les livres. 1071
- 2^o Journaux, Revues, Sociétés
savantes 1074
- 3^o Brevets 1104

Bulletin bibliographique :

- 1^o Livres 1106
- 2^o Journaux, Revues, Sociétés
savantes 1106
- 3^o Brevets 1110

X^e Congrès mondial de laiterie (Rome-Milan, 30

avril-6 mai 1934) : 2^e section
(*suite*) :

- W. WINKLER. — Succès obtenus jusqu'ici par l'emploi du courant électrique pour conserver et désacidifier le lait . 1111
- C. GORINI. — Sur le mouvement et les méthodes pour la production hygiénique du lait dans les différents pays . . . 1116
- W. LINTZEL. — Le chimisme de la formation du lait . . . 1125
- K. J. DEMETER et H. O. CHRISTIANSEN. — Les essais de catalase et son emploi dans les déterminations biologiques de la qualité du beurre 1130
- HENNEBERG. — La culture en coup de plume, indispensable aux recherches concernant la bactériologie du lait . . . 1135

Documents et informations :

- Le contrôle laitier à l'Etranger
(*suite*). 1137
- Congrès d'automne de l'American Chemical Society . . . 1141
- La limitation de l'élevage du bétail bovin aux Pays-Bas 1144
- Table des matières. 1145
- Table des auteurs 1160
- Table des ouvrages analysés. . 1182

MÉMOIRES ORIGINAUX (1)

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CASÉINE

par

Ch. PORCHER †, H. VOLKRINGER et M^{lle} J. BRIGANDO

HAMMARSTEN [1] a montré que sous l'action de la présure, la caséine se scinde en deux albumines, dont l'une, la plus impor-

(1) Reproduction interdite sans indication de source.

tante, forme le caillé avec le phosphate de calcium, tandis que l'autre, produit de séparation restant dans le petit-lait, est une matière analogue aux peptones.

Il a ainsi distingué les deux temps du phénomène de l'emprésurage : le premier se traduisant par la décomposition chimique de la caséine sous l'action de la présure en l'absence de sels de chaux ; le deuxième, par la coagulation déterminée, — nous dit l'auteur, — par l'impossibilité qu'aurait la caséine de dissoudre les phosphates de calcium [1]. Il fait ainsi jouer un rôle fondamental au phosphate de calcium.

Différents auteurs ont mis en évidence, que ce sont les sels solubles de calcium qui sont responsables de la précipitation du paracasinat calcique. CH. PORCHER a précisé que le premier temps, l'attaque de la protéine par le ferment, est uniquement conditionné par les ions H, et que le second temps, la précipitation du paracasinat calcique, l'est, uniquement, par les ions calcium [2]. Il a, d'autre part, déterminé la fraction de protéine dissoute dans le sérum. Elle représente 4% du poids de la caséine traitée [3]. Ces chiffres confirment ceux obtenus par S. SCHMIDT-NIELSEN [4].

De nombreux travaux ont été effectués en vue de différencier la caséine de la paracasiné. Ce problème est rendu difficile par le fait que la fraction détachée ne représente qu'une très faible partie de la caséine.

WRIGHT [5], par l'étude du pouvoir rotatoire spécifique et des courbes de racémisation, n'aboutit à aucun résultat probant et considéra les deux protéines comme chimiquement identiques.

A. W. BOSWORTH [6] a trouvé, par l'analyse élémentaire, que la caséine et la paracasiné ont la même composition.

A. HARDEN et A. MACALLUM [7] ont montré que la protéine détachée de la caséine renferme de l'azote, du phosphore et de la chaux.

L. PALMER et G. A. RICHARDSON [8] ont trouvé que l'addition d'une même quantité d'acide ou de base à la caséine et à la paracasiné donne des résolutions de pH différents.

CH. PORCHER a différencié les solutions de caséinate et de paracasinat de calcium au point de vue de leur viscosité [9], de leur précipitation par les acides [10] et de leur sensibilité aux sels de calcium [11].

Dans le but d'apporter une contribution à l'étude du mécanisme de ces réactions, nous avons fait une étude des spectres d'absorption de ces différentes substances.

PRÉPARATIONS DU CASÉINATE ET DU PARACASÉINATE

Ces études ont porté sur le caséinate et le paracasinat de sodium moins opaques que les sels calciques correspondants.

La caséine utilisée comme matière première était une caséine très pure obtenue au laboratoire et contenant 0,15% de cendres.

Pour avoir des résultats absolument comparables, le caséinate et le paracaséinate ont été préparés en partant d'une même solution de caséinate. Une moitié fut additionnée d'une faible quantité de présure, à la température optima d'emprésurage, soit 40° C. ; l'autre moitié fut additionnée de la même quantité de présure, chauffée préalablement au bain-marie à 100°, afin d'annuler l'effet diastatique.

On précipite parallèlement la caséine et la paracaséine de leurs solutions par l'acide chlorhydrique ($pH = 4,7$).

Les produits bien lavés sont dissous dans la soude à un $pH = 6,6$. Pour éviter qu'il ne se trouve en suspension des grains de caséine non dissous, les solutions sont centrifugées. La concentration de chacune de ces deux solutions est contrôlée par un dosage d'azote. Au cours de nos expériences, la concentration était très voisine de 30 gr. de caséine par litre.

OBTENTION DE LA PROTÉINE DÉTACHÉE

On prépare une solution de caséinate de calcium dont la teneur en caséine est de 30 gr. par litre et dont le pH est inférieur à 7. On ajoute par litre de caséinate un gramme de chlorure de calcium et une faible quantité de présure diluée.

Dans nos expériences, l'azote apporté par la présure a été dosé et représentait le 1/1.000 de l'azote de la protéose.

La liqueur est portée au bain-marie à 40°. La coagulation a lieu en 2 minutes environ. On décante immédiatement le sérum qui est centrifugé et refroidi. Il est ensuite concentré, par distillation, sous le vide à une température ne dépassant pas 30°. La protéose est précipitée à 0° par l'acétone, également à 0°. Elle est ensuite dissoute dans l'eau et évaporée sous le vide sulfurique. Le produit obtenu se présente en lamelles transparentes très solubles dans l'eau.

DÉTERMINATION DANS L'ULTRA-VIOLET DES SPECTRES D'ABSORPTION DU CASÉINATE ET DU PARACASÉINATE

La source de rayonnement employée a été le tube à hydrogène de Chalonge et Lambrey qui donne un spectre continu, intense, allant du visible à l'extrême ultra-violet. L'appareil dispersif était constitué par un spectrographe Hilger de 50 cm de distance focale et muni d'un prisme de Cornu. Les cuves utilisées ont été des cuves en quartz, d'épaisseur variable de l'ordre d'un quart de millimètre environ (modèle de Chatelet). La méthode utilisée a été une méthode de photométrie photographique.

Sur une même plaque, on a pris tout d'abord un spectre de la

source en interposant sur le trajet du rayonnement la solution de caséinate contenue dans la cuve ci-dessus, puis, à l'aide de la même cuve, un spectre, en interposant la solution de paracaséinate ; on a pris, ensuite, toujours sur la même plaque, une série de clichés qui permettront de tracer pour chaque longueur d'onde, une courbe de noircissement de la plaque. Pour cette dernière opération, la cuve a été remplie d'eau distillée afin d'éliminer les perturbations que pourraient apporter les phénomènes de réflexion ou de réfraction sur les faces de la cuve et on a fait une série de six spectres en affaiblissant, dans des rapports connus, l'énergie reçue par la plaque. Ce résultat fut atteint en interposant, à la sortie du prisme, des écrans de hauteurs variables et connues, l'écran le plus grand ayant été utilisé pour les spectres d'absorption.

Tous les spectres d'une même plaque ont été pris avec le même temps de pose et, grâce au déplacement d'un volet devant la fente du spectrographe, à chaque spectre fut juxtaposé un spectre du fer comme repère.

Après développement, on a enregistré, à l'aide du microphotomètre de Chalonge et Lambert, les opacités correspondant aux régions intéressantes des divers spectres. Les temps de pose étaient tels, qu'on se trouvait dans les portions rectilignes des courbes de noircissement. On a déterminé ainsi : les courbes donnant les coefficients d'absorption du caséinate de sodium et du paracaséinate de sodium en fonction de la longueur d'onde.

Le coefficient d'absorption ainsi déterminé est l'*absorption spécifique* k donnée par la formule suivante :

$$I = I_0 10^{-kcd}$$

expression dans laquelle I_0 désigne l'intensité du rayonnement tombant sur la substance absorbante, I l'intensité du rayonnement transmis, c la concentration en grammes par litre et d , l'épaisseur en cm de la cuve.

Les premiers essais ont fait apparaître l'existence, pour le caséinate de sodium, comme pour le paracaséinate, d'une bande d'absorption s'étendant de la région $\lambda = 2.600 \text{ \AA}$ à la région $\lambda = 2.900 \text{ \AA}$. environ. Une absorption générale continue commence ensuite au voisinage de $\lambda = 2.500 \text{ \AA}$.

Les essais qualitatifs ont été suivis de recherches quantitatives en vue de déterminer les valeurs numériques des coefficients d'absorption relatifs au caséinate et au paracaséinate.

Les résultats obtenus ont été rassemblés sur la figure ci-jointe. Les $\bullet$ représentent les points expérimentaux relatifs au paracaséinate. Les $\circ$ représentent les points expérimentaux concernant le caséinate.

La considération des résultats obtenus appelle les remarques suivantes :

1° La courbe d'absorption est la même pour le caséinate et pour le paracaseinate. Les différences, bien que paraissant systématiques dans les régions comprises entre 2.800 Å et 2.920 Å. — et, 2.400 Å. et 2.450 Å., ne semblent pas dépasser les erreurs d'expériences possibles.

2° L'absorption présente un maximum pour $\lambda = 2.770$. Cette bande semble donc tout à fait analogue aux bandes d'absorption découvertes par d'autres auteurs pour diverses albumines et acides aminés [12].

3° Cette bande présente un maximum secondaire vers $\lambda = 2.840$ Å. Ce maximum secondaire a été obtenu sur tous nos clichés et est directement visible sur les enregistrements. Ceci est à rapprocher des résultats obtenus par VLÈS [13].

4° Les courbes présentent un minimum pour $\lambda = 2.510$ Å. longueur d'onde à partir de laquelle commence une absorption continue.

Ces études faites sur l'absorption du caséinate et du paracaseinate ont été complétées par des recherches faites sur l'absorption de la protéine détachée par la présure. Cette substance a été préparée comme il a été indiqué plus haut, et on en a fait une solution où cette protéine avait la même concentration que dans la solution de caséine.

Avec les dimensions de cuves utilisées précédemment, on a constaté que l'absorption ne commence à être perceptible que pour des longueurs d'onde inférieures à $\lambda = 2.400$ Å.

Si on augmente l'épaisseur de la cuve, le seuil de l'absorption

continue, se déplace vers les grandes longueurs d'onde, mais on ne retrouve pas la bande 2.770 Å.

CONCLUSIONS

De nombreux travaux, mentionnés plus haut, sur les albumines, les acides aminés, et entre autres ceux de DHERE, ont conduit leurs auteurs à attribuer l'existence d'une bande d'absorption dans la région 2.770 Å à la présence de tyrosine, de tryptophane et de phénylalanine. Il pouvait être intéressant de vérifier chimiquement ces résultats sur la caséine, la paracaséine et la protéine détachée.

Dans ce but, nous avons fait les essais suivants :

Nous avons employé la réaction de VOISENET pour la détermination du tryptophane et la réaction de MILLON ainsi que la réaction xanthoprotéique pour la tyrosine

Nous avons obtenu des résultats positifs avec la caséine et la paracaséine. Pour l'étude de la protéine détachée, nous avons opéré comparativement avec une solution de caséinate alcalin de même teneur en azote. Alors que pour cette dernière les réactions colorées étaient très nettes, nous n'avons rien obtenu avec la protéine soluble. Ces résultats sont d'accord avec ceux déjà mis en évidence par la spectrographie, la protéine soluble ne présentant pas de bande d'absorption dans la région 2.700 Å.

Les résultats chimiques et spectrographiques nous permettent d'affirmer que la protéine soluble ne renferme ni tyrosine, ni tryptophane, ni phénylalanine.

Dans la protéine détachée, nous avons déterminé du phosphore et du soufre. Ce dernier corps nous permet de déduire la présence de cystine.

Nous trouvons :

	<i>Protéine détachée</i>	<i>Caséine</i>
$\frac{\text{Soufre}}{\text{azote}}$	8,3	5,1
$\frac{\text{Phosphore}}{\text{azote}}$	6,1	5,36

Nous avons dans la protéine soluble une augmentation nette du rapport $\frac{\text{Soufre}}{\text{Azote}}$.

[1] Von Olof HAMMARSTEN. *Zür Kenntnis des Caséins und der Wirkung des Labfermentes. Mitgetheilt der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften Zu Upsala am 19 Juli 1877.*

[2] Ch. PORCHER. Le lait au point de vue colloïdal.

[3] Ch. PORCHER. *Loc. cit.*, p. 444.

- [4] S. SCHMIDT-NIELSEN. Die Beziehung des Molkeneiweisses zur Labgerinnung (Parakaseinbildung). *Beitrag z. Chem. Physiol. u. Pathol.* 1907, **9**, 322.
- [5] N. C. WRIGHT. The action of Rennet and of Heat on Milk. *Bioch. Journ.*, 1924, **18**, 245.
- [6] A. W. BOSWORTH. The action of Kennin on Casein. *Journ. of Biol. Chem.* 1913, **14**, 203-236.
- Composition and properties of same Caséin and Paracasein compounds. *New-York State Agricultural Experiment Station Technical, Bulletin*, n° 26, 1912.
- [7] A. HARDEN et A. MACALLUM. *Bioch. Journ.* 1914, **8**, 90.
- [8] L. S. PALMER et G. A. RICHARDSON. The colloid chemistry of Rennet Coagulation. *Journ. Series Paper 548 Minnesota agric. Exp. Stat.*
- [9] Ch. PORCHER. *Loc. cit.*, p. 430.
- [10] Ch. PORCHER. *Loc. cit.*, p. 449.
- [11] Ch. PORCHER. *Loc. cit.*, p. 421.
- [12] J. L. SORET. Recherches sur l'absorption (5^e Mémoire). *Arch. de Sc. phys. et natur.* (33^e période), X, 429-495, 1883.
- A. WYNTER BLYTH. The ultra-violet absorption spectrum of proteids in relation to tyrosine. *Journ. of the Chem. Soc.*, LXXXV (Transactions), 1162-1899.
- DHERE. Recherches spectrographiques sur l'absorption des rayons ultra-violet par les albumines, les protéides et leurs dérivés. Fribourg, 1909.
- Gladys A. ANSLOW et Mary Louise FOSTER. The influence of substituent groups on the visible and ultra-violet absorption spectra of amino acids and related substances. *J. Biol. Chem.*, **97**, p. 37-46, 1932.
- Frank CAMPBELL SMITH. The ultra-violet absorption spectra of certain aromatic amino acids and of the serum proteins. *Proc. Roy. Soc.*, **104**, 1929, p. 198.
- [13] F. VLÈS et PRAGER. Sur la structure spectrale ultra-violette de certaines substances protéiques. *Arch. Phys. Biol.*, X, 1932, p. 5.

RECHERCHES SUR LES PRÉSURES NATURELLES ET LES CULTURES EMPLOYÉES EN FROMAGERIE

par le Dr W. DORNER

Bactériologiste à l'Etablissement fédéral d'Industrie laitière (Liebefeld-Berne).

Depuis l'année 1875 où le savant allemand COHN affirmait que la maturation des fromages était produite par des bactéries et que ces bactéries provenaient de la présure, bien des progrès ont été effectués. Dans l'ensemble, les idées de COHN ont été confirmées par les travaux de nombreux savants, en particulier de FREUDENREICH, DUCLAUX et THÖNI. C'est ce dernier qui a mis en évidence le rôle des bâtonnets acidolactiques dans la présure et a proposé leur emploi en cultures pures. Plus tard, des observations de PETER et les travaux de KÜRSTEINER ont établi, qu'à côté des lactobacilles, les streptocoques jouaient un rôle important dans les présures.