	Kilogrammes
Lait entier	700
Crème	44,4
4. Lait standard	700
Crème	51
Poudre de lait écrémé	44
5. Lait concentré sucré	100
Lait standard	927
6. Lait concentré sucré	100
Crème	92
Poudre de lait	78
7. Poudre de lait entier 28 %	133
Crème	18

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DU LAIT

par

W. KOPACZEWSKI

GÉLIFICATION DU LAIT (*suite*)

B. Gélification du lait par la présure

I. HISTORIQUE

La présure a peu été étudiée au point de vue physico-chimique. Notons tout d'abord, que son individualité a été contestée : pour PAWLOW, elle serait identique à la pepsine ; la différence entre les deux ferments consisterait uniquement en la liquéfaction du gel provoqué par l'action de la pepsine, alors que celui dû à la présure est irréversible.

Notons aussi, avec DANILEWSKY et SAWIALOW, que la présure peut provoquer la floculation des peptones et des protéoses.

Voici ce que l'on savait sur les caractères physico-chimiques de la présure.

La constante de diffusion a été mesurée par HERZOG et KASAR-
NOWSKI : elle est analogue à celle de la pepsine et deux fois plus forte (0,064) que celle de la saccharase et de l'émulsine ; celle d'ovalbumine est dans les mêmes conditions expérimentales, de 0,054. En appliquant à ces chiffres la formule proposée par THOVERT, le poids micellaire d'ovalbumine serait de 17.000 et celui de la présure de 14.000.

La présure *dialyse* à travers les membranes amniotique (JACOBY); elle est presque totalement arrêtée par les membranes lécithinées (SWART) et ne traverse pas celles de cellulose (VANDEVELDE).

La présure extraite de *Withania coagulans* ne traverse même pas les filtres de kaolin (LEA).

L'adsorption de la présure fut examinée par plusieurs auteurs : la fibrine la fixe (BRÜCKE) ; le lycopode — pas (DAUWE).

La charge électrique de la présure dialysée (?) serait électro-négative, comme celle de tous les ferments en général, sauf de l'amylase du pancréas (BIERRY, HENRI et SCHAEFFER). Par contre, pour MICHAELIS, les ferments, en général, seraient amphotères et leur charge dépendrait de la réaction réelle du milieu.

Examinons les faits connus concernant les conditions d'activité de la présure.

Un des traits le plus caractéristique de la gélification, par la présure est son caractère explosif : quelques minutes avant la prise en masse, le lait présuré garde sa fluidité, et sa viscosité est à peine augmentée ; rien de pareil ne s'observe au cours de la gélification microbienne : on constate, tout d'abord, une augmentation progressive de la viscosité, puis la formation d'un gel au fond du tube, qui progresse et gagne, au bout d'un certain temps, tout le récipient.

Parmi les facteurs physiques, on a examiné l'influence de l'agitation. Certains ferments en sont inactivés (ABDERHALDEN). SCHMIDT-NIELSEN (1908) a vu que l'inactivation de la présure croît avec la vitesse de l'agitation, avec le degré de dilution et avec la température ; la présence des acides la modifie, sans que la seule concentration en ions H puisse l'expliquer. Ce phénomène semble être en corrélation avec la condensation, dans la mousse, des albumines (RAMSDEN, en 1894), des saponines (MUELLER-HOESSLY), des résines (KOPACZEWSKI), etc.

La chauffe exerce une action sur la présure comme sur tous les ferments. CAMUS et GLEY, en 1897, ont constaté un optimum à 40° C. pour une présure à réaction acide ; d'après FELD, la température optima serait de 45° C. L'action de la présure, quoique lente, se manifeste à 0° C. ; une fois desséchée elle supporte la chauffe à 100° C.

Les effets des radiations ont été peu étudiés. D'après SCHMIDT-NIELSEN la lumière solaire serait peu active ; mais certains autres auteurs admettent l'inactivation de ce ferment lorsqu'il est longtemps exposé aux radiations visibles. Par contre, les rayons ultraviolets sont très nocifs, surtout à partir d'une longueur d'onde de 253 m μ : la présure perd alors 96 % de son activité ; la présence de l'oxygène et l'élévation de la température ne modifient pas cet effet (SCHMIDT-NIELSEN). Les rayons de radium n'influenceraient pas l'activité de la présure (V. HENRI).

Le rôle des facteurs chimiques a été examiné par un grand nombre d'auteurs, et par MAZÉ plus récemment, mais, ainsi que l'a dit,

déjà en 1910, OPPENHEIMER, l'imprécision des méthodes d'appréciation de l'activité des ferments, la diversité des conditions expérimentales, la méconnaissance de certains paramètres tels, par exemple, que la concentration en général et celle des ions H en particulier, enlèvent toute valeur à ces travaux.

Les recherches modernes sont plus exactes, mais n'ont guère apporté de précision sur le mécanisme d'action de la présure.

Rappelons quelques faits saillants. La présure agit en présence d'acides : la concentration finale d'acide chlorhydrique de 4‰ n'entrave pas son activité (PFLEIDERER) ; par contre, l'alcalinité l'arrête : la soude caustique en concentration finale de M/500 l'affaiblit de 50% ; la présence de bicarbonate de Na à 8,4‰ l'arrête complètement ; d'autres sels alcalins, ou alcalino-terreux, l'affaibliraient également (LANGLEY). Selon certains auteurs l'optimum du travail de la présure serait au $pH^+ = 7,0$. En tout cas au $pH^+ = 8,2-10,5$ (virage de la phtaléine de phénol), la présure est inactive (SCHMIDT-NIELSEN). L'aldéhyde formique est considéré comme un paralysant énergétique.

L'activité de la présure est *périodique* en fonction de l'âge du lait, ce qui a été signalé par EFFRONT :

Age du lait (heures)	Temps de lagélification (minutes)
1	2
8	26
24	29
72	23
96	4
120	0,3

Notons que certains laits ne se gélifient pas par la présure, ou très lentement, ou bien incomplètement. Le lait pasteurisé, ou bouilli, ne se prend en masse qu'en présence de $CaCl_2$ en concentration finale de 2‰.

II. RECHERCHES PERSONNELLES

Nous avons essayé de compléter ces données. Nous avons utilisé soit un extrait aqueux de caillette de veau (1), soit la présure fournie par HANSEN, de Copenhague, sous forme de pastilles, dispersées en concentration de 1% dans de l'eau distillée, soit sous forme liquide, fabriquée en France (deux échantillons) en concentrations variées, adaptées à l'expérimentation envisagée. Les méthodes d'investigations que nous avons employées furent les mêmes que celles ayant servies à la détermination des caractères

(1) Nous remercions M^{lle} Le François, Chef du Laboratoire des Etablissements Fabre, de son aimable concours.

physico-chimiques du lait, retracées dans le chapitre précédent.

1. **Activité de la présure selon la température.** La présure utilisée en concentration de 1 % fut celle de HANSEN, de Copenhague, sous forme de pastilles. Voici les résultats obtenus avec du lait frais du jour :

OPTIMUM THERMIQUE DE L'ACIDITÉ DE LA PRÉSURE

Températures	Gélification en minutes
27°5	131
35°0	35
37°5	27
40°0	22
42°3	21
47°0	26
48°0	27
51°8	167
57°0	au delà de 240

Fig. 10

Activité de la présure et température.

Ces chiffres sont représentés par les courbes (fig. 10).

Mais cette action varie selon la nature du lait utilisé : elle est retardée au contact du lait condensé, sucré ou non sucré :

TABLEAU XVIII
GÉLIFICATION DU LAIT PAR LA PRÉSURE (HEURES)

Laits	Concentration de la présure					
	1.0 ‰		2.5 ‰		5.0 ‰	
	15° C	30° C	30° C	15° C	15° C	30° C
Frais	220,0	1,0	4,0	0,3	1,5	0,1
Condensé	—	14,0	—	—	—	—
Condensé sucré	220,0	22,0	100,0	—	80,0	24,0

2. Activité de la présure et sa conservation. Conservée à la température du laboratoire durant environ 15 ans dans une armoire, l'activité de la présure liquide, commerciale, faiblit à peine. Voici la comparaison des deux présures liquides : une fraîche et l'autre livrée en 1934 : en concentration finale de 1%, à la température de 30° C., agissant sur du lait condensé sucré américain (« Bess » de San Francisco)

Présure	Gélification en heures
B.	22,5
P.	21,0

La conservation des solutions de la présure diluée additionnée de chloroforme n'affaiblit que peu son activité : voici les temps de gélification du lait frais du jour à la température de 41° C. pour la présure à 1% (HANSEN) conservée 13 jours en présence d'une goutte de chloroforme pour 50 cm³ de la solution :

Présure fraîche	: gel en 25 minutes
Présure conservée	: gel en 34 minutes

3. Activité de la présure d'un lait à l'autre. Nous avons examiné l'activité de la présure à 30° C. sur des laits de provenances variées : on ajoutait une goutte de la présure à 2 cm³ du lait et l'on homogénéisait le mélange en effectuant 20 renversements à la main ; voici les résultats obtenus :

ACTIVITÉ DE LA PRÉSURE SELON LA PROVENANCE DES LAITS

Echantillons	Temps de gélification (minutes)
1 (individuel)	22,5
2	22,0
3	18,5
4	14,0
5	13,5
6	7,0
7	24,0
8	11,0
9 (mélange)	31,0

On voit, par conséquent, des variations très nettes d'un échantillon du lait à l'autre.

4. Activité de la présure selon la concentration finale. En faisant varier ces concentrations, nous avons pu constater que l'activité de la présure n'est pas proportionnelle à la concentration pour le même échantillon du lait. Voici quelques chiffres :

ACTIVITÉ DE LA PRÉSURE ET CONCENTRATIONS FINALES

Concentrations finales	Temps de gélification à 30° C
1/1.000	3,5-4,0 heures
2/1.000	2,5 heures
5/1.000	45 minutes
1/100	32 minutes
2/100	10 minutes
5/100	5 minutes

Or, l'activité de cette présure selon les indications du fabricant, aurait dû être la suivante, à 31° C. :

1/400.000	120 minutes
1/200.000	60 minutes
1/100.000	30 minutes

Notons que la présure étudiée était d'une livraison récente (décembre 1947), et n'a subie aucune manipulation.

5. Activité de la présure et la concentration initiale. On admet, en général que ce facteur n'a aucune importance pour le travail du ferment en question ; il n'en est rien, à en juger par quelques résultats obtenus par nous-mêmes. Voici quelques expériences effectuées, parallèlement, avec une solution de la présure diluée au dixième et avec la présure-mère :

Présure B pure en concentration finale de 1%, gel en 24 h. à 30° C

Présure B diluée au 1/10^e concentration finale de 1%, gel en 22 h. 5 à 30° C

Présure P pure en concentration finale de 1%, gel en 18 h. à 30° C

Présure P diluée au 1/10^e concentration finale de 1%, gel en 21 h. à 30° C

6. Activité de la présure et la dialyse. La présure conserve son activité gélifiante après la dialyse à fond à travers les parois de collodion contre l'eau distillée jusqu'à la stabilisation de la conductibilité électrique de l'eau extérieure ; voici quelques chiffres, concernant la gélification du lait par la présure « Hansen » en concentration finale de 5,0% :

Températures	Gélification en minutes Présure non dialysée	Présure dialysée
35°0	35	37
40°0	22	21
42°3	21	20
44°0	20	19
47°0	26	24
48°0	27	26
51°8	67	40

Il ne semble donc pas que la dialyse modifie le pouvoir gélifiant de la présure.

7. Caractères physico-chimiques de la présure. Ces caractères furent déterminés en utilisant trois présures liquides françaises, la présure de Hansen en pastilles (en concentration de 1 % dans de l'eau distillée) et un extrait aqueux de 10 grammes de caillette de veau desséchée à poids constant, macérée durant 48 heures dans 100 cm³ de l'eau distillée, et filtrée.

Voici les caractères physiques de ces présures, déterminés à 15° C. :

TABLEAU XIX
CARACTÈRES PHYSICO-CHIMIQUES DES PRÉSURES

Caractères physico-chimiques	Extrait aq. de caillette (10 %)	Présure Hansen (1 %)	Présure liquide F. (pure)	Présure liquide B. (pure)	Présure liquide P. (pure) (1)
Densité	1,013	1,004	1,142	1,165	1,155
Tension superficielle (dynes/cm.)	53,8	70,6	51,2	64,2	64,0
Viscosité spécifique	1,29	1,21	1,42	1,53	1,66
Conductibilité électrique (10 ⁻⁴)	42,0	58,8	5.880,0	8.820,0	8.820,0
pH (color)	4,9	6,3	4,9	6,9	6,9

(1) Présure vieille de 13 ans, conservée à l'abri de la lumière.

Il semble donc qu'aucun des caractères physico-chimiques étudiés n'est spécifique pour la présure.

Nous avons essayé de déterminer le rH de la présure, en l'additionnant d'indicateurs appropriés : bleu de méthylène, rouge neutre, vert de Janus, etc., : aucune action (décoloration ou virage) n'a été constatée, ni à froid, ni à 30° C., même en prolongeant les expériences durant 48 heures. Mais, le lait présuré acquiert un pouvoir réducteur après un certain temps de contact ; nous résumerons cette question en parlant de l'allure physico-chimique de la gélification du lait par la présure. De plus, au cours de ces expériences nous avons constaté que certaines matières colorantes, utilisées comme indicateurs du rH possèdent un pouvoir accélérateur sur le travail de la présure, ce qui nous a donné l'idée d'examiner leur action de plus près.

8. Caractères colloïdaux de la présure. Ainsi que nous l'avons vu, on n'est pas définitivement fixé sur la charge électrique de la présure : pour les uns, elle est amphotère, pour les autres — électronégative. Voici les résultats que nous avons obtenus, en

étudiant diverses présures, aussi bien par l'analyse électrocapillaire que par le transport électrique direct.

Le transport électrique de la présure a été effectué en appliquant un potentiel de 10 volts aux bornes distantes de 14 cm. l'une de l'autre, placées dans un tube en U de 1 cm. 5 de diamètre ; notons tout d'abord, que l'intensité du courant qui traverse les liquides examinés augmente au cours de l'expérience (1). Dès le début, on constate, aux deux pôles, l'apparition d'une mousse, surtout abondante au pôle négatif ; au pôle positif, il se forme un coagel blanc grisâtre, plus ou moins abondant selon la présure utilisée ;

Fig. 11

Transport électrique de la présure.

ces coagels tombent au fond du tube en U, et le liquide de la branche positive s'éclaircit progressivement ; celui de la branche négative reste, en apparence, sans changement. Dans les cas des présures liquides on voit, en outre, un dégagement du chlore au pôle positif. Après 9 heures de passage du courant (fig. 11), la coagulation au pôle positif est terminée et le liquide s'éclaircit dans toute cette branche ; le coagel tombe au fond du tube (2).

On sépare les liquides de chacune des deux branches, on les

(1) Voici quelques chiffres à ce sujet :

Présures	Intensité du courant (mmA)	
	Début	Fin
Extrait Hansen 1 %	2,4	4,3
Extrait de caillettes 10 %	1,75	2,4
Liquide F. (pure)	24,0	26,0
Liquide B. (pure)	48,0	60,0

(2) Dans les cas des présures liquides on constate, à la fin du transport électrique, sur les parois de la branche positive la présence de cristaux en forme d'octaèdre, de prismes hexagonaux à facettes et de prismes tétraonaux réguliers ; on retrouve les mêmes cristaux dans le coagel de la branche positive séparé par la filtration, et desséché dans le vide.

filtre et on éprouve leur activité gélifiante envers le lait. D'autre part, le coagel formé est desséché sous vide, à poids constant, et dispersé, en concentration correspondant à celle de la présure utilisée, dans un des trois liquides suivants : eau distillée, acide chlorhydrique M/100, et la soude caustique M/100. Disons tout de suite que ces trois dispersions n'ont aucun effet gélifiant envers le lait. Le liquide de la branche négative est actif à ce point de vue dans certaines séries expérimentales, tandis que celui de la branche positive l'est d'une manière constante. Nous avons cherché la cause de ces variations dans les modifications de la réaction (pH) que ces liquides subissent sous l'influence du courant électrique :

En voici quelques chiffres (1) :

TABLEAU XX
VARIATIONS DU pH AU COURS DU TRANSPORT ÉLECTRIQUE

Présures	Extrait de cailllette	Hansen	Présure liquide F.	Présure liquide B.
Présure avant le transport ..	4,9	6,3	4,6	6,7
Branche électronégative	6,8	8,9	7,2	7,5
Branche électropositive	4,5	4,1	4,1	4,8
Mélange des deux branches à parties égales	5,0	7,0		

Voici la rapidité de la gélification du lait frais individuel observée après l'addition de présures électrophorétisées.

TABLEAU XXI
RAPIDITÉ DE LA GÉLIFICATION DU LAIT PAR LES PRÉSURES SOUMISES
A L'ACTION DU COURANT ÉLECTRIQUE (HEURES)

Présures	Extrait de cailllette	Hansen	Présure liquide F.	Présure liquide B.
Présure avant le transport .	0,1 (4,5)	0,3 (6,3)	0,5 (5,1)	2,5 (6,9) (2)
Branche électronégative ...	7,0 (9,3)	9,0 (8,9)	96,0 (7,5)	96,0 (8,8)
Branche électropositive ...	0,1 (4,6)	0,1 (4,6)	1,0 (6,5)	1,2 (6,8)
Mélange des deux branches à parties égales	0,1 (5,0)	3,0 (7,0)	1,0	3,5
Témoin (gélification micro- bienne)	7,0	9,0	9,0	10,0

(1) Les chiffres du pH ne sont qu'approximatifs, pour deux raisons suivantes : 1° les virages en présence de la soude caustique sont peu nets ; 2° le liquide de la branche électropositive décolore rapidement les indicateurs utilisés (action du chlore).

(2) Les chiffres entre parenthèses représentent les pH .

Il semble donc que l'affaiblissement de l'activité de la présure soumise aux effets du courant continu et transportée vers le pôle négatif, est dû à la diminution de la concentration en ions H.

Pour vérifier cette conclusion nous avons fait la contre-épreuve suivante : l'extrait aqueux de caillettes est acidifié par l'acide chlorhydrique en concentration finale de 5 %, ou bien alcalinisé par la soude caustique en concentration finale de 2 % ; d'autre part, la même présure est soumise au transport électrique dans les conditions précitées et, après ce transport, le liquide de chacune des deux branches est acidifié, ou alcalinisé, dans les mêmes conditions expérimentales. Voici les variations de l'activité gélifiante des présures ainsi modifiées :

TABLEAU XXII
ACTION DES ACIDES ET DES BASES SUR LA PRÉSURE

Présures	Temps de gélification (heures)
Gélification microbienne (témoin)	11,0
Extrait de caillettes pur ($pH = 5,0$)	0,8
Extrait de caillettes acidifié ($pH = 4,0$)	0,5
Extrait de caillettes alcalinisé ($pH = 8,0$)	11,0
Branche électronégative ($pH = 6,8$)	5,0
Branche électronégative acidifié ($pH = 4,0$)	0,5
Branche électropositive ($pH = 4,5$)	0,5
Branche électropositive alcalinisé ($pH = 8,0$)	11,0
Mélange des deux branches à parties égales ($pH = 5,0$)	0,6

On peut donc tirer la conclusion suivante : la présure est amphotère et son activité n'est influencée que par les modifications de la réaction réelle.

Les résultats obtenus par l'analyse électrocapillaire diffèrent d'une présure à l'autre. Voici l'action des présures étudiées sur les dispersions aqueuses à 1 ‰ de trois colloïdes colorants (voir tableau ci-après).

Comparons ces données avec le degré d'ascension (fig. 12) et nous pouvons conclure que l'extrait de caquette se comporte comme s'il portait une charge électrique faiblement positive ; la présure de Hansen en pastilles — comme étant amphotère, la présure liquide F — comme faiblement positive et la présure liquide B — comme faiblement négatives ; en somme, la charge semble dépendre de la réaction réelle du milieu, tout comme dans les expériences du transport électrique.

TABLEAU

Présures	Colorants		
	Electronégatif (Nigrosine)	Amphotère (Congorubine)	Electropositif (Vert de Janus)
Extrait de caillottes .... (pH = 5,0)	Floculation forte	Trouble	Floculation faible
Présure Hansen	Floculation totale	Floculation partielle	Floculation faible
Présure liquide F	Floculation-traces	Sans action	Sans action
Présure liquide B	Sans action	»	Floculation-traces

9. Action des colorants sur la gélification du lait par la présure. Pour rendre cette action plus manifeste et plus nettement apercevable, nous avons utilisé la présure en concentrations faibles (1/10.000) ; les matières colorantes, en concentrations finales de 1/2.000, furent choisies selon leur charge électrique et selon leur degré de dispersion. Voici ces résultats :

TABLEAU XXIII

MATIÈRES COLORANTES ET LE POUVOIR GÉLIFIANT DE LA PRÉSURE 1‰

Matières colorantes	Degré de dispersion	Charge électrique	Temps de gélification (minutes)
Crocéine	Dialysable	Basique	360
Bleu de méthylène ..	Lentement dialysable	»	90
Bleu de toluidine	» »	»	90
Jaune d'acridine	» »	»	90
Bleu de Capri	» »	»	95
Bleu de Nil	Non dialysable	Electropositive	100
Brun de Bismarck ...	»	»	100
Gris direct	»	»	100
Vert de Janus	»	»	105
Carmin d'indigo	Dialysable	Acide	140
Erythrosine	Lentement dialysable	»	180
Aurantia	» »	»	300
Rouge-trypan	» »	»	260
Rose de Bengale	» »	»	125
Bleu-coton	Non dialysable	»	140
Bleu direct	»	»	125
Azorubine	»	électronégative	140
Soudan G	»	»	125
Noir direct W	»	»	125
Rouge neutre	Lentement dialysable	Amphotère	140
Rouge de Congo	Non dialysable	»	150
Témoins (lait et présure)			110-115

ANALYSE ÉLECTROCAPILLAIRE

Concentration finale des colorants : 1‰ ; 1 : Noir direct W ;
2. Congorubine F ; 3. Vert de Janus.

A. B. C. D. E.

Fig. 12. *Présures variées*. (T : 15° C. ; hygrométrie : 85%) : A — dispersion aqueuse ; B — extrait de caillettes ; C — présure solide de Hansen ; D — présure liquide F ; E — présure liquide B.

A. B. C. D.

Fig. 15. *Caséines* (T : 13° C. ; hygrométrie : 89%) : A — dispersion aqueuse ; B — caséine sodique 3,3% ; C — caséine sodique 10% ; D — Id. conservée 1 mois.

A. B. C. D. E. F. G.

Fig. 13. *Gélification du lait par la présure* (T : 11° C. ; hygrométrie 85%) : A — dispersion aqueuse ; B — lait entier du jour ; C — présure 1% ; D — lait présuré 1% ; E — Id. après 3 heures ; F — Id. après 12 heures ; G — petit-lait.

L'examen de ce tableau permet de conclure que les colorants basiques ou électropositifs, n'exercent pas une action notable sur la gélification du lait par la présure, à l'exception de la crocéine, qui n'est pas une dispersion colloïdale ; tous les autres colorants retardent la gélification en question, quelle que soit leur charge électrique ou leur degré de dispersion. Ces résultats ne correspondent pas à ceux obtenus dans la gélification microbienne ; lorsqu'on utilise la présure en concentrations finales de 0,5% à 5,0%, l'accélération légère de la gélification du lait par les colloïdes positifs s'efface : la présence de la présure modifie l'action des colloïdes colorés. Les propriétés antibiotiques des colorants doivent être prises en considération, lorsqu'on voudra tirer de ces essais une conclusion théorique.

Il serait intéressant d'élargir et d'approfondir ces expériences.

Au cours de ces essais nous avons fait des constatations intéressantes concernant la synérèse des gels formés et l'adsorption par eux des colorants variés.

En ce qui concerne l'*adsorption* des colorants par les gels lactiques obtenus par l'action de la présure, on peut constater les faits suivants : cette *adsorption*, c'est-à-dire l'obtention de gels colorés alors que le liquide synérétique reste incolore, s'observe en présence de tous les colorants négatifs, à la seule exception du bleu direct ; nous faisons abstraction des colorants tels que le bleu d'indigo, l'azorubine, qui se décolorent au cours de l'expérience (phénomène de réduction), quoique le liquide synérétique reste légèrement coloré, mais à la surface seulement. Ces résultats sont analogues à ceux obtenus au cours de la gélification microbienne.

La *synérèse* à lieu, à un degré plus ou moins accentué, dans tous les cas, sauf en présence de la crocéine, du rouge-trypan, d'azorubine, du rouge de Congo et du vert de méthyle.

Tout comme dans la gélification microbienne, on ne peut pas, pour le moment, mettre en corrélation cette *synérèse*, ni avec le degré d'hydratation micellaire, ni avec la charge électrique, ni avec les caractères capillaires des colorants étudiés.

Nous avons répété ces expériences avec du lait condensé sucré : les résultats sont analogues à ceux obtenus avec du lait frais ; par contre, dans le cas du lait condensé non sucré, ils paraissent s'en écarter, mais nous n'avons fait qu'une seule série expérimentale.

10. L'allure physico-chimique de la gélification du lait par la présure. Elle a été étudiée à l'aide de méthodes expérimentales, déjà décrites à propos de la gélification microbienne. Résumons les faits observés sous forme du tableau suivant :

TABLEAU XXIV

MODIFICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES AU COURS DE LA GÉLIFICATION PAR LA PRÉSURE

Caractères physico-chimiques	Lait I		Lacto-sérum	Lait II			Lacto-sérum	Lait III			Lacto-sérum
	Pur	Présuré 5%		Pur	Pré-suré 2,5%	Idem après 3 heures		Pur	Pré-suré 1%	Idem après 4 heures	
Densité à 15° C.	1,028	1,032	1,0305	1,035	1,034	1,034	1,032	1,0285	1,028	1,028	1,027
Tension superficielle dynes/cm.	52,6	—	52,5	52,7	51,8	51,2	52,4	52,6	52,6	50,9	52,5
Viscosité 1,59	—	—	1,70	1,70	1,76	3,35	1,23	1,82	2,00	2,06	1,13
Cond. électr. (10 ⁻⁴) ..	47,9	142,3	147,0	36,8	91,8	86,5	94,8	36,8	38,7	42,0	33,1
pH (color)	6,3	—	6,4	6,3	6,4	6,4	6,35	6,35	6,3	6,3	6,4
Gélification microb. 30° C. en heures	8,0	2,5	—	18,0	1,5	0,5	—	17,0	1,5	—	—
Lactogélification 15° C. en minutes (1 goutte p. 2 cm ³)	2,0	2,0	(1)	5,0	5,0	(1)	(1)	1,0	1,0	—	(1)
Pouvoirs-tampon :											
Oléate Na 1%	—	—	48,1	40,0	49,5	48,7	47,5	50,0	49,3	48,7	47,7
KCl M/100	51,9	—	147,0	44,1	98,0	91,8	108,8	42,4	44,5	47,2	54,9
HCl M/100	—	—	6,4	6,25	6,4	6,35	6,3	6,35	6,3	6,3	6,35
NaOH M/100	—	—	6,4	6,35	6,5	6,45	6,4	6,4	6,35	6,35	6,4

Complétons ces résultats par l'étude de la charge électrique. Elle a été examinée par les deux méthodes habituelles : l'analyse électrocapillaire et le transport électrique direct ; elles démontrent (fig. 13) que le lait frais, additionné de la présure à 5% se gélifie au pôle positif ; au pôle négatif on observe la formation d'un bouchon compact de matières grasses, à en juger par ses caractères de solubilité. Le lait gélifié, rendu homogène par une agitation vigoureuse, montre que les graisses sont transportées vers le pôle positif et le gel se reforme également dans cette branche. Le lactosérum se coagule en stries au pôle positif ; ce coagel tombe rapidement au fond du tube en U, et toute la branche positive devient transparente (fig. 14).

Donc, dans la gélification par la présure, la charge électrique du gel formé est négative. Comment expliquer alors la colorabilité de ce gel uniquement par les colorants électronégatifs, ainsi que nous l'avons vu dans des expériences directes, instituées à cet égard ? Etant donné que la charge électrique des colloïdes dans le lactosérum est électropositive, on peut admettre la floculation des

(1) Coagulation sans gélification.

colorants par des colloïdes et leur emprisonnement au sein du gel formé ; mais c'est une hypothèse à vérifier.

Examinons tous ces résultats en détail.

Fig. 14

Transport électrique du lait au cours de la gélification par la présure.

En ce qui concerne la *tension superficielle* nous constatons qu'au moment de la gélification elle s'abaisse légèrement pour retrouver sa valeur primitive dans le lactosérum ; c'est une analogie avec la gélification microbienne. JOIGNEREZ a noté qu'au cours de la gélification du lait la tension superficielle s'abaisse au delà de 40 dynes/cm., tandis que celle par la présure donne lieu à une augmentation légère, après un abaissement marqué :

	Dynes/cm.
Lait pur	51,9
Lait pur additionné de présure.	46,5
Lait pur additionné de présure et gélifié	45,7
Lait après la gélification (lacto-sérum)	52,3

Tout autres sont les faits signalés par CARDOSO et WAUCOLLE, confirmant ceux de NUTI (1934) : en utilisant une méthode statique (arrachement d'un anneau), ces auteurs ont pu effectuer des mesures très rapprochées et ils ont démontré que la tension superficielle du lait présuré augmente progressivement jusqu'au moment de la gélification, puis s'abaisse de quelques dynes pour ne plus varier ensuite. Voici une série expérimentale tirée du travail de CARDOSO :

TENSION SUPERFICIELLE ET ACTION DE LA PRÉSURE

Temps de contact (en minutes)	Tension superficielle (dynes/cm.)
0	49,4
2	50,4
4	53,3

Temps de contact (en minutes)	Tension superficielle (dynes/cm.)
8	55,7
11	58 7
13	61,7
17	65,3
18	64,7
23	61,5

Ces résultats sont conformes à ceux que nous avons signalés en 1927 dans la coagulation des colloïdes hydrophiles.

Au cours de la gélification du lait par la présure, la *viscosité* s'accroît brusquement au moment de la gélification ; dans le lactosérum elle est bien au-dessous de la valeur du lait total.

La *concentration ionique globale* augmente légèrement pour s'abaisser dans le lactosérum, compte tenu de la conductibilité électrique propre parfois très élevée de la présure.

Les *pouvoirs régulateurs*, capillaire et ionique, s'affaiblissent, dans le lactosérum.

L'*acidité réelle* ne se modifie pas au cours de la gélification par la présure. COSMOVICI signale même une alcalinisation allant à $pH = 7,3$; il se peut que la présure utilisée fut la cause de cette alcalinisation ; le pH de la nôtre était en effet supérieur à celui du lait (6,9).

Le *pouvoir oxydo-réducteur* ne subit pas de variations, s'il existe. Mais, le contact prolongé entre le lait et les indicateurs du rH fait apparaître une réduction discrète.

L'abolition du pouvoir gélifiant de l'acide lactique envers le lactosérum s'explique par l'absence des protides gélifiables (caséine). Rappelons à cet effet la composition de ce liquide :

COMPOSITION CHIMIQUE DU LACTO-SÉRUM

Composants	Teneur ‰
Extrait sec	69,4-72,9, dont :
Matières grasses	1,3- 6,1
Lactose	50,9-53,1
Protides	9,0-10,7
Acide lactique	1,1- 2,1
Cendres	5,2- 5,8

Étudions la gélification du lait par des substances chimiques variées.

C. Gélification du lait par les substances chimiques

La classification des substances étudiées, en ce qui concerne leurs effets gélifiants, est malaisée : en effet, selon les conditions expérimentales, la même substance peut provoquer soit une gélifi-

cation, soit une floculation ou une coagulation hétérogène, soit une stabilisation permettant de conserver le lait sous forme liquide, soit enfin, une disjonction sur laquelle nous reviendrons plus tard.

Le comportement des sels calciques solubles est, à ce point de vue, particulier. En 1893, E. DUCLAUX a constaté que l'addition de CaCl_2 en concentration finale de 0,5% permet de gélifier le lait de vache lorsqu'on chauffe ce mélange à 100° C. ; la gélification a lieu à 40° C., si la concentration finale est de 4%, et elle s'ensuit déjà à la température de 15° C., si cette concentration est élevée à 12%. En 1904, LOEVENHART a retrouvé ce fait, mais, plus récemment, IONIN (1936) a constaté que les concentrations de CaCl_2 au-dessous de 1% accélèrent la gélification (la température de la gélification s'abaisse) ; les concentrations allant jusqu'à 3% élèvent cette température de 10 à 15° C., tandis qu'au-dessus de cette concentration (jusqu'à 7%) on observe plutôt un retard dans la prise en masse. Nous verrons plus loin que ce sel permet, en concentration 0,65 à 1,3%, de retarder la gélification microbienne du lait de vache de 1 à 6 jours.

Nous ne faisons donc figurer dans ce chapitre que des substances dont l'effet principal apparent est de gélifier le lait.

Nous avons fait ces expériences dans les conditions suivantes :

Le lait utilisé était un lait marocain du jour ; sa densité variait de 1,031 à 1,036, à 15° C. ; on additionnait 5 cm³ de ce lait de quantités croissantes des réactifs étudiés, on bouchait les tubes, on notait le temps de gélification et l'apparition de phénomènes connexes, à la température du laboratoire (15 à 18° C.).

Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux ci-après.

Notons un effet particulier du tri-chlore-étylène et de l'alcool iso-amylique en concentration inférieure à 20% : sans influencer la gélification, ces réactifs provoquent une synérèse tellement abondante qu'elle peut atteindre 4/5^e du volume primitif du lait ; lorsque la concentration de ces réactifs dépasse 20% la gélification du lait est retardée.

On retrouve avec certains de ces réactifs la *périodicité* de la formation et la *réversibilité*, c'est-à-dire la liquéfaction, des gels formés. Mais, à ce point de vue, l'action des bases inorganiques et du carbonate de Na est particulièrement démonstrative (1) : selon la concentration, le temps de contact, la température et autres conditions expérimentales, on assiste soit à une gélification normale, accélérée ou retardée, soit à une coagulation hétérogène, soit, enfin, à une floculation ; dans d'autres cas on obtient une disjonction du

(1) L'action gélifiante de la soude caustique sur le lait a été vue, en 1846, par F. Selmi.

TABLEAU XXV
ACTION DES SUBSTANCES CHIMIQUES SUR LE LAIT
PRODUITS INORGANIQUES

Réactifs	Concentrations finales ‰	Effets observés
ZnCl ₂	10 à 74	<i>Gélification instantanée</i>
FeCl ₃	0,44	Gélification retardée de quelques heures
	0,132	Gélification retardée de 1 jour
	0,176	Gélification retardée de 1 jour
	2,0	Gélification retardée de 3 jours
	4,0	Floculation
	5,0	<i>Gélification instantanée</i>
ThCl ₄	2,0	Gélification normale
	3,9	Gélification normale
	7,6	Gélification accélérée de quelques heures
SnCl ₄	14,7	<i>Gélification instantanée</i>
	0,02	Gélification retardée d'un jour
	0,06	Gélification retardée de 2 jours
	0,18	<i>Gélification instantanée</i>
Na ₂ S	13 à 25	<i>Gélification instantanée</i> rapidement réversible (liquéfaction)

PRODUITS ORGANIQUES

Réactifs	Concentrations finales ‰	Effets observés
Acétate de Pb	2,5	Gélification retardée
Acétate de Pb	5,0	Floculation
Acétate de Pb	10,0-20,0	<i>Gélification instantanée</i>
Acétate de Pb	25,0	Floculation
Aldéhyde benzoïque	20,0	Gélification accélérée
Aldéhyde benzoïque	40,0	Coagulation
Glucose	0,1-1,6	Gélification légèrement accélérée compacte
Glucose	3,2	Gélification retardée d'un jour
Ethanol	10,0-160,0	Gélification normale
Ligroïne	10,0-20,0	Gélification normale
Essence de térébenthine	»	Gélification normale
Benzoate de benzyle	»	Gélification normale
Héparine	0,4-6,4	Gélification normale

complexe lacté que nous étudierons plus loin ; enfin, une stabilisation du lait peut être obtenue, permettant sa conservation durant

un laps de temps parfois considérable. De plus, la gélification apparaît comme un processus réversible : parfois, sitôt le gel formé, une liquéfaction lui fait suite, débutant par la périphérie (phénomène d'un glaçon fondant) ; une gélification nouvelle peut réapparaître. On retrouve ici les faits que nous avons décrits en 1936 pour le sérum sanguin et pour les protides que MACHEBŒUF vient de retrouver intégralement tout dernièrement.

Enfin, ces phénomènes s'accompagnent des variations de la réaction réelle des mélanges en question qu'il nous paraît intéressant de signaler. Voici les détails de ces expériences (tableaux XXVI à XXVIII) :

TABLEAU XXVI
ACTION DE LA SOUDE CAUSTIQUE (CONCENTRATION INITIALE 5M)

Temps de contact	Concentrations finales					
	1‰	2‰	4‰	8‰	1,6%	3,2%
0'	—	—	—	Sirupeux	Semi gel sans prise en masse	Semi gel sans prise en masse
30'	—	—	—	—	—	Gel dichroïque rouge-vert
2 h.	—	—	—	—	Gel rouge-bordeaux	—
4 h.	Disjonction presque totale			Gel rose	—	—
9 h.	—	—	—	—	Liquéfaction (début)	Liquéfaction
24 h.	—	—	—	Liquéfaction (début)	—	Gélification nouvelle
40 h.	—	—	—	Liquéfaction (1/2)	Liquéfaction totale	Liquéfaction (2/3)
65 h.	Gel blanc	—	Semi gel	—	—	—
90 h.	—	—	Gel jaune	—	—	—
144 h.	—	Gel jaune	—	—	—	—
168 h.	Liquéfaction (début)	—	—	—	—	—

Le témoin s'est gélifié en 38 heures à 16° C.

Conclusions. Lorsqu'on étudie une gamme de concentrations suffisamment étendue, et lorsqu'on prolonge la durée de l'observation, on constate que non seulement les acides, mais aussi les bases, tout comme certains cations et les anions polyvalents peuvent gélifier le lait dans des conditions déterminées ; cette

TABLEAU XXVII
ACTION DE L'AMONIAQUE (CONCENTRATION INITIALE 20%)

Temps de contact	Concentrations finales				
	4‰	8‰	1,6%	3,2%	6,4%
45 h.	Disjonction presque totale				
40 h.	—	Semi gel	Semi gel	Semi gel	Semi gel
65 h.	—	Gel transparent	Gel transparent	Semi gel	Semi gel
90 h.	—	Liquéfaction	—	Gel	Gel
114 h.	Gel	—	—	Liquéfaction	Liquéfaction
144 h.	»	Semi gel	—	Semi gel	»

TABLEAU XXVIII
ACTION DU CARBONATE DE SODIUM (CONCENTRATION INITIALE 15%)

Temps de contact	Concentrations finales				
	1,0‰	2‰	4‰	8‰	1,6%
2 h.	—	—	—	Semi Gel	Semi Gel
3 h.	—	—	—	»	Gel transparent
8 h.	—	—	Gel transparent	Gel transparent	»
18 h.	—	Gel blanc	»	Liquéfaction (début)	»
65 h.	Gel blanc	—	»	»	»
14 j.	—	—	»	»	Liquéfaction
15 j.	—	—	Liquéfaction	»	»
18 j.	Liquéfaction	—	Gel blanc	»	»
30 j.	—	—	Liquéfaction	Liquéfaction presque totale	»

gélification peut même être instantanée. Parfois, on observe une liquéfaction des gels formés, qui peut être suivie d'une nouvelle gélification. C'est donc un phénomène périodique et réversible.

D. Gélification du lait par les facteurs physiques

Nous avons déjà signalé la possibilité de gélifier le lait par quelques facteurs physiques. Donnons-en quelques détails.

LOEVENHART, en 1904, a constaté que l'on peut gélifier le lait de vache frais dans un *tube scellé et porté à 110-130° C.* Rappelons que le lait d'ânesse se gélifie à l'ébullition grâce à sa richesse en protides. On sait, par ailleurs, que la chauffe du lait frais provoque la formation d'une pellicule ridée à la surface, composée, semble-t-il, d'albumine et de phosphate de calcium (« frangipane »).

En 1934, de TOMASI a signalé l'action du champ électrique : le lait de vache frais se gélifie à 21-25° C. dans un champ électrique de 3.000 volts-cm², en 15 à 20 heures au $pH = 6,1-6,2$; les voltages plus bas ont un effet analogue, mais au-dessus de 40.000 volts on n'observe aucune action. Les courants alternatifs n'ont aucune influence. On s'explique alors la gélification du lait pendant les orages, lorsque le potentiel électrique de l'atmosphère augmente parfois dans des proportions considérables.

E. Gélification des dispersions de la caséine

I. HISTORIQUE

En renvoyant nos lecteurs aux monographies spéciales pour tout ce qui concerne les méthodes modernes de préparation et de purification de la caséine (1), nous allons retracer rapidement l'état de nos connaissances concernant les propriétés colloïdales de la caséine.

1. **Caractères physiques.** La *dissociation* de la caséine peut être effectuée dans des solutions alcalines (sels alcalins), acides (solutions à 1 % des acides inorganiques et de quelques acides gras, tels que butyrique et valérianique), ou neutres (fluorure de sodium, oxalate de K ou de NH⁴, KI, NaCNS, Na²HPO⁴ etc.). Ces données ont été obtenues par ARTHUS, ROBERTSON, LOEB, LEVITES et autres.

Voici le degré de dispersibilité de la caséine dans les réactifs alcalins :

Réactifs	Dispersibilité 1 gr. de caséine pour
Hydroxyde de K, de Li ou de Na	1,75
Ammoniaque	2,5
Carbonate de Na	2,75
Bicarbonate de Na	3,5
Sulfite de K, de Li ou de Na	9,0
Borax	9,5
Silicate de K, de Li ou de Na	10,0
Tungstate de Na	12,5
Hydroxyde de Sr	20,0
Arséniate de K, Li, ou de Na	20,0

Signalons, toutefois, que toutes ces dispersions se décomposent lentement, ce qui se traduit par l'apparition de H₂S, indiquant que le soufre a abandonné la micelle de caséine. Cette décomposition se fait même en suspension aqueuse ; TAYLOR a constaté la formation de la leucine dans des conditions d'asepsie parfaite. Un autre point

(1) Voir notre « L'Etat colloïdal et l'industrie », 2^e édition, Paris 1942, Béranger, éditeur.

intéressant : la caséine peut être séparée par les alcalis forts de ses dispersions dans les alcalis en concentration faible.

On ignore encore dans quel état se trouve la caséine dans le lait, qui en contient environ 3,0%. On supposait qu'elle forme une combinaison avec le phosphore (0,75-0,85‰) et avec le calcium. Or, les expériences de Van SLYKE et BOSWORTH, et d'autres, montrent que la centrifugation à grande vitesse permet de séparer du lait une certaine quantité de phosphore tricalcique. PIETTRE, en appliquant la dialyse, contre le sirop de sucre ou contre la glycérine, a pu éliminer de la caséine 80% de phosphate tricalcique ; bien plus, la dialyse en présence de citrate trisodique peut enlever 95% de calcium. L'auteur a conclu que le calcium n'est lié à la micelle de caséine que d'une manière lâche, de sorte qu'une méthode physique suffit à rompre cette liaison. Rappelons que pour DUCLAUX il y aurait dans le lait 3,81% de caséine en « suspension » et 0,84% en « solution ».

2. Les caractères physico-chimiques des dispersions de la caséine ont été peu étudiés.

Les dimensions des micelles de la caséine dans le lait sont de l'ordre de 130 à 170 m μ (WIEGNER), de sorte qu'elles sont arrêtées par une bougie en porcelaine (GROSSER).

La tension superficielle, relativement forte dans les préparations fraîches, baisse rapidement (JOHNSTON) et se stabilise, pour des concentrations de 1 à 1,5 %, aux environs de 60 dynes/cm. (BOTTAZZI) ; elle possède des maxima et des minima selon le pH.

La viscosité, pour une dispersion à 1 %, est de 1,24 à 25° C. (HOLWERDA) ; cette fois aussi elle oscille selon le pH (CHICK et MARTIN).

Les caractères électriques des hydrosols de caséine ont été étudiés par LAQUEUR et SACKUR, par HOLWERDA, MICHAELIS, LOEB et CLARK.

La conductibilité d'un hydrosol sodique (NaOH à 0,02 M) serait, d'après HOLWERDA, de 9, 54.10⁻⁴ et celle d'un hydrosol calcique (Ca (OH)² à 0,35 M) de 18,0.10⁻⁴.

La zone de labilité serait, d'après MICHAELIS et CLARK, située entre pH = 4,1 à 4,7.

La charge électrique des hydrosols de caséine serait amphotère.

Un point très intéressant a été constaté par ABDERHALDEN et ROSSNER : le *spectre d'absorption* des différentes caséines (lait de vache, de femme et de chèvre) sont identiques.

3. Propriétés colloïdales de la caséine. On a très largement étudié le phénomène d'*adsorption*. La caséine forme des complexes

avec des acides, des bases, des sels et même avec des inélectrolytes ; on connaît la formation d'une matière plastique (galalithe, découverte par BENEDICENTI), en faisant agir l'aldéhyde formique sur la caséine. D'une façon générale, les hydrosols de caséine gélifiés par des acides ou par des sels ne gonflent plus dans l'eau, mais acquièrent, par contre, des propriétés élastiques et plastiques.

Des hydrosols de caséine possèdent un *pouvoir protecteur* envers les hydrosols suspensoïdes métalliques (ZSIGMONDY).

La *gélification* a été étudiée par quelques auteurs. Certains affirment encore aujourd'hui, que la caséine ne se gélifie pas par les produits chimiques : « caséine libre ne se gélifie pas... elle gonfle dans les alcalis... ; les sels de caséine ne se gélifient pas... ; les combinaisons calciques donnent lieu à la formation d'une membrane superficielle lorsqu'on les chauffe. » (OPPENHEIMER). D'après HAMMARSTEN, les dispersions de la caséine ne se gélifient pas par l'ébullition, mais donnent lieu à la formation d'une membrane plissée, analogue à celle que l'on constate avec du lait. HAMMARSTEN remarqua, en outre, plusieurs faits intéressants, oubliés depuis : la coagulation des dispersions de caséine par les acides et la liquéfaction de ces coagels dans l'excès du même réactif, ainsi que la coagulation par les sels de métaux lourds (Al, Zn, Cu).

ISGARYTSCHEW et BOGOMOLOV ont souligné que la gélification de la caséine par les acides ne dépend pas uniquement de la concentration en ions H.

M. H. FISCHER a étudié cette gélification par un grand nombre d'acides. Les résultats obtenus peuvent être résumés de la façon suivante : les acides agissent chacun à sa manière ; l'influence de la concentration en ions H n'est pas prépondérante ; ainsi, H^2SO^4 n'arrive en aucune concentration à former un gel avec la caséine en question, tandis que HCl, tout comme HBr et HNO^3 , donne des gels en concentration 0,04 M.

TABLEAU XXIX

LES ACIDES ET LA GÉLIFICATION DE LA CASÉINE (FISCHER)

Gel transparent en concentration :				
0,04 N	0,06 N	0,08 N	0,20 N	0,50 N
Chlorhydrique	Lactique	Malonique	Citrique	Acétique
Bromhydrique	Formique	Tartrique	—	—
Azotique	Phosphorique	Oxalique	—	—

En ce qui concerne l'action des bases, FISCHER a pu constater

que toutes les bases étudiées (NaOH , KOH , LiOH , $\text{NH}_4(\text{OH})$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{Ba}(\text{OH})_2$) provoquent, en concentration 0,04 N, une gélification parfaite, à l'exception des deux dernières, dont le gel est moins consistant et très trouble.

L'action des sels neutres a été étudiée sur une dispersion de caséine en présence de l'acide chlorhydrique. Les résultats obtenus sont relevés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU XXX
LES SELS NEUTRES ET LA GÉLIFICATION DE LA CASÉINE (FISCHER)

Gel transparent en concentration :						
0,2 M	0,15 M	0,10 M	0,056 M	0,02 M	0,017 M	0,01 M
KCl	NaCl	MgCl ²	AlCl ³	K SO ⁴	Na HPO ⁴	Na ³ citrate
	—	SrCl ²	—	—	—	Na ³ PO ⁴
	—	CaCl ²	—	—	—	—

L'auteur a tiré de ces résultats la conclusion suivante : dans leurs actions gélifiantes, les cations et les anions se rangent selon leur valence.

II. RECHERCHES PERSONNELLES

Tel était l'état de nos connaissances sur la caséine en 1936. A cette époque nous avons entrepris l'étude de sa gélification par divers agents chimiques ; nous les retracerons plus loin. Cette étude était précédée de la détermination des caractères physico-chimiques des dispersions de caséine, préparées dans des conditions variées.

1. Caractères physico-chimiques des dispersions de caséine. Ces caractères dépendent de la nature des réactifs employés de leur concentration, du mode de préparation, etc. Voici les résultats que nous avons obtenus avec trois variétés de ces dispersions :

La caséine I provenait de la Maison Poulenc et datait d'avant 1914 (« caséine pure, exempte de graisses »). On expérimentait sur des dispersions à 10% faites avec de la soude caustique ; on prenait, tout d'abord, de la soude en concentration de M/100, puis, au bout d'un certain temps, lorsque la dispersion ne progressait plus, on ajoutait goutte à goutte de la soude en concentration de M/l ; d'une façon générale on pouvait aboutir ainsi à des dispersions de caséine à 10% dans la soude caustique à M/30. ;

La caséine II (même produit que la caséine I, conservé depuis) fut préparée par l'addition de petites quantités de la soude caustique à M/1, la trituration dans un mortier jusqu'à l'obtention d'une masse homogène et l'addition progressive de l'eau distillée afin d'obtenir une dispersion à 20% dans NaOH à M/2,5.

La caséine III provenait des Usines chimiques des Laboratoires français (produit technique) ; 20 gr. de ce produit furent additionnés de petites quantités de la soude caustique M/1 et broyés dans un mortier en verre, puis additionnés d'eau distillée, afin d'obtenir une concentration de caséine à 15% et de soude caustique à M/4.

Voici les caractères physico-chimiques de ces dispersions :

TABLEAU XXXI
CARACTÈRES PHYSICO-CHIMIQUES DES DISPERSIONS DES CASÉINES

	Caséine I (10%)	Caséine II (3,3%)	Caséine III (10%)
Densité à 15° C.....	1,025	1,006	1,016
Tension superficielle (dynes/cm.)	47,2	52,9	49,4
Viscosité	1,74	1,05	3,05
Conductibilité électrique (10^{-4})	81,0	4,3	54,4
pH (colorimétrique)	5,8	6,6	7,0

Nous avons, en outre, étudié le pouvoir-tampon, la charge électrique, le degré d'hydratation micellaire, le pouvoir d'oxydo-réduction et la lactogélification des dispersions de la caséine II.

2. **La charge électrique** de la caséine solique (en concentration de 3,3 % à 10 % a été déterminée, tout d'abord, par l'analyse électrocapillaire (fig. 15, p. 376). Les trois colloïdes colorants, ayant servi à cette analyse, montrent une condensation à la périphérie, ce qui permet de supposer que la charge de la caséine serait électropositive (la condensation et l'ascension augmentées du vert de Janus).

Telle n'est pas la conclusion qui se dégage des résultats du transport électrique direct ; en appliquant aux bornes, distantes de 14 cm., une chute de potentiel de 10 volts, il passe à travers la dispersion en question un courant d'une intensité de 0,10 mA et cette intensité reste invariable durant toute la durée du transport (9 heures) ; au bout de ce temps, la branche électronégative devient, transparente ; dans la branche positive, il se forme un coagel blanc stratifié. Tout se passe donc comme si la caséine étudiée portait une charge électrique négative. Peut-on invoquer, comme dans du lait, l'intervention d'un clivage micellaire sous l'influence d'un courant électrique continu ? Nous avons noté qu'au cours du transport électrique du lait frais complet l'intensité du courant passe, dans les mêmes conditions expérimentales, de 2,5 à 3,6 mA — au début de l'expérience, à 4,5-7,0 mA — à la fin ; tout se passe donc comme si un clivage de la micelle caséinique eut lieu, ce qui ne s'observe point avec les dispersions de la caséine isolée du lait.

3. Le pouvoir réducteur. Les dispersions sodiques de caséine, en concentration de 10 à 20 %, additionnées de vert de Janus, provoquent un virage rose de ce colorant au bout de 6 jours de contact. D'autres indicateurs sont également, plus ou moins nettement, décolorés ; ainsi, le bleu de méthylène, le bleu de Capri, le carmin d'indigo accusent une décoloration partielle, l'azorubine complète. Il va sans dire que ces expériences ont été exécutées dans des conditions d'asepsie rigoureuse ; elles ont eu lieu à 30° C., dans des tubes hermétiquement bouchés.

4. Le pouvoir régulateur de la caséine. Dans les conditions expérimentales déjà retracées, on a obtenu les résultats suivants :

TABLEAU XXXII
POUVOIRS RÉGULATEURS DE LA CASÉINE

Réactifs	Concentrations finales	Résultats
Oléate de soude	0	52,9 dynes/cm.
	1 ‰	42,1 »
	2 ‰	36,6 »
KCl	0	4,3.10 ⁻⁴
	M/200	10,5 »
	M/100	15,9 »
	M/50	26,5 »
HCl	0	6,6 (pH)
	M/200	6,2 »
	M/100	5,8 »
NaOH.....	M/200	6,95
	M/100	7,2

Il s'ensuit de ces expériences que les dispersions de la caséine isolée du lait n'ont aucun pouvoir régulateur, dans nos conditions expérimentales, s'entend.

5. La lactogélification de la caséine. Lorsqu'on ajoute à la caséine en dispersion sodique de 3,3 % de l'acide lactique (pure, Codex), on constate avec les premières gouttes l'apparition immédiate de coagels volumineux prenant un aspect arborescent ou membraneux. Cette coagulation disparaît après l'agitation et ne laisse qu'une opalescence très légère. Après 24 heures de repos, on ajoute, goutte à goutte, encore de 1 à 16 gouttes d'acide lactique, chaque addition étant précédée d'une agitation énergique et l'on

constate que la gélification n'a pas lieu. Nous avons pensé que l'acide lactique produirait une gélification homogène de dispersions de caséine au bout d'un certain temps ; en effet, lorsqu'on ajoute, à une dispersion d'une concentration à 7,5 % dans NaOH à M/30, de l'acide lactique en concentration finale M/5, on obtient un gel après 22 jours, à la température de 15° C. ; une dispersion de caséine dans NaOH M/2,5 donne un gel avec de l'acide lactique à 10 % — en 16 jours et avec de l'acide à 5 % — en 37 jours. Ces gels sont transparents ; ils ne se liquéfient pas et ne donnent pas de synérèse même au bout de 30 jours après la formation du gel. On voit donc que l'action de l'acide et de l'alcali s'ajoute l'une à l'autre. Nous étions ainsi amenés à étudier la gélification des dispersions de caséine par diverses autres substances chimiques.

6. La gélification de la caséine par les substances chimiques. Parmi ces substances nous avons pris comme type d'acide — l'acide chlorhydrique, comme type d'alcali — la soude caustique et comme type de cation — le chlorure de calcium. Nous avons également étudié l'action des diverses substances proposées comme antigélifiantes envers le sang ou le plasma sanguin. En raison de la longue durée des expériences, on a opéré dans des conditions d'asepsie rigoureuse (tyndallisation et obturation des tubes, avec de la paraffine). Les essais concernant le pouvoir antigélifiant ont été exécutés en provoquant la gélification des dispersions de caséine par l'acide lactique.

Voici les résultats d'une série expérimentale concernant le chlorure de calcium :

TABLEAU XXXIII
GÉLIFICATION DE LA CASÉINE PAR CaCl_2 (15° C.)

Concentration de la caséine	Concentration du CaCl_2	Faits observés
7,5 % dans NaOH M/30	M/300	Opalescence
7,5 % dans NaOH M/30	M/150	Gel blanc en 120 heures
7,5 % dans NaOH M/30	M/100	Gel blanc en 70 heures
10,0 % dans NaOH M/30	»	Gel blanc en 50 heures
7,5 % dans NaOH M/30	M/90	Gel en 40 heures
7,5 % dans NaOH M/80	M/80	Gel opalescent en 30 heures
7,5 % dans NaOH M/30	M/70	Gel opalescent en 2 heures
7,5 % dans NaOH M/30	M/60	<i>Gel blanc instantané</i>
7,5 % dans NaOH M/30	M/40	Coagulation instantanée

Cette fois-ci également la gélification présente certaines particularités intéressantes. Ainsi, avec la concentration M/90 on observe

la formation d'une membrane superficielle, suivie d'une gélification, 4 heures après l'apparition de cette membrane.

Les gels formés par l'action de CaCl_2 M/70 se liquéfient au bout de 20 heures.

Les gels obtenus ne donnent pas de synérèse.

L'aspect des gels obtenus par la concentration M/60 est celui du kéfir, à peine plus consistant.

Lorsqu'on ajoute à l'acide lactique de l'acétyl-glycocolate de Ca, à raison de 0,3 %, on accélère notablement la gélification de la caséine, comparée à celle obtenue par l'acide lactique seul.

Il va sans dire que, dans nos conditions expérimentales, l'action de la soude caustique sur les solutions du chlorure de calcium ne conduit pas à la formation de l'hydroxyde de calcium.

TABLEAU XXXIV
GÉLIFICATION DE LA CASÉINE PAR HCl (A 15° C.)

Dispersion de caséine	Concentra- tions finales de HCl	Actions observées
5,0 % dans NaOH M/10	M/30	Gel transparent en 600 heures
5,5 % dans NaOH M/30	M/15	Coagulation sans redispersion
5,5 % dans NaOH M/30	M/10	Gel transparent en 0,1 heure
7,5 % dans NaOH M/30	M/3	Coagulation
	M/4	Coagulation
	M/5	<i>Gel blanc instantané</i>
	M/6	<i>Gel blanc instantané</i>
	M/7	Gel presque transparent en 0,1h
	M/8	Gel transparent en 42 heures
	M/16	Coagulation

On constate que la gélification par l'acide chlorhydrique tout comme celle par CaCl_2 revêt une allure périodique.

Il n'y a pas de synérèse de ces gels au bout de 20 jours d'observation.

III. Conclusions

1. Les dispersions sodiques de caséine se gélifient par diverses substances chimiques, contrairement aux assertions éparpillées dans diverses monographies.

2. L'action gélifiante de ces substances est additive ; ainsi, au pouvoir gélifiant d'un acide, tel que l'acide lactique, s'ajoute celui d'une base, telle que la soude caustique ; certains sels accélèrent la

TABLEAU XXXV
GÉLIFICATION DE LA CASÉINE PAR Na OH (A 15° C.)

Dispersion de caséine	Concentra- tions finales de NaOH	Actions observées
5,5 % dans NaOH M/30	4,4 M	Congel instantané
5,5 % dans NaOH M/30	3,3 M	<i>Gel blanc instantané</i>
7,5 % dans NaOH M/30	3,3 M	Gel presque transparent en 6 h.
7,5 % dans NaOH M/30	2,2 M	Opalescence croissante mais pas de gel après 10 jours
7,5 % dans NaOH M/30	1,1 M	Ni opalescence, ni gel

TABLEAU XXXVI

ACTIONS DES ÉLECTROLYTES VARIÉS SUR LA GÉLIFICATION DE LA CASÉINE
A 7,5% DANS NaOH M/40 (A 15° C.) PAR L'ACIDE LACTIQUE 0,75M

Electrolytes	Concentrations finales	Gélification (jours)	Caractères des gels formés
Témoin		56	Transparent
NaCl	M/10	42	Opalescent
NaBr	M/10	1,0	Trouble
NaI	M/100	66	Transparent
NaNO ³	»	52	Transparent
NaHCO ³	»	72	Transparent
NaCNS	»	55	Trouble assez fort
NaCO ³	»	68	Transparent
Na ² SO ⁴	M/10	0,1	Trouble
Na ³ PO ⁴	M/100	16	Trouble
Na ³ FeCN ⁶	M/100	8	Trouble
Na ⁴ FeCN ⁶	M/100	0,5	Trouble
BaCl ²	M/100	55	Trouble
MgCl ²	M/10	55	Coagulation
CuCl ²	M/100	55	Transparent
PbCl ²	M/10	50	Transparent
UOCl ²	M/100	56	Transparent
CdCl ²	M/10	44	Trouble fort
LaCl ³	M/20	45	Opalescent
FeCl ³	M/100	52	Transparent
AlCl ³	»	50	Transparent
CeCl ³	»	40	Transparent
ThCl ⁴	M/20	52	Trouble rose
SnCl ⁴	M/10	50	Opalescent

gélification des dispersions de caséine par une base, par un acide ou par toute autre substance.

3. Le phénomène de gélification revêt parfois un caractère de périodicité en fonction de la concentration employée.

4. Les gels obtenus par les sels solubles de Ca se liquéfient ; le phénomène est donc réversible.

5. Les gels formés par la soude caustique donnent lieu à une synérèse plus ou moins rapide ; dans d'autre cas la synérèse n'a pas lieu, même au bout de 2 mois d'observation.

6. L'addition à une dispersion de caséine dans NaOH, soit de l'acide lactique, soit de chlorure de Ca, provoque la formation d'une membrane blanche avec chaque goutte des réactifs en question ; ces membranes se redispersent par agitation.

7. L'aspect des gels obtenus par l'action des sels de Ca est particulier : pour une concentration déterminée on voit un gel blanc qui se liquéfie par l'agitation légère ((thixotropie), rappelant par cette réversibilité et par sa consistance le kéfir.

8. L'action des électrolytes, incapables par eux-mêmes de gélifier les dispersions sodiques de caséine, est assez enchevêtrée ; certains accélèrent la gélification, d'autres la retardent, d'autres encore ne semblent point l'influencer à des doses expérimentées ; par ailleurs, cette action des électrolytes dépend, pour certain d'entre eux, de la concentration finale. Compte tenu de ces remarques générales, on peut classer les électrolytes étudiés de la façon suivante :

a) Accélérateurs : $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{PO}^4 \rightarrow \text{SO}^4 \rightarrow \text{FeCN}$, parmi les anions, et $\text{Cd} = \text{La} = \text{Ce}$ parmi les cations ;

b) Sans action : Mg, Cu, Fe, Al, Pb, Ur, Th et Sn ;

c) L'action renversée selon la dose : I, HCO^3 , CO^3 , etc.

Lorsqu'on compare ces résultats avec ceux signalés par LOERCHER et par E. DUCLAUX, on constate plusieurs désaccords. Il convient, toutefois, de remarquer que les auteurs signalés ne sont pas, eux aussi, d'accord ni entre eux, ni avec SOXHLET et SOELDNER.

Cette analogie entre la gélification du sang et du lait a été étudiée par von DUNGERN : le rôle de la température, du mouillement, des gaz inertes, du gaz carbonique, des acides et des bases, serait le même dans les deux cas. Toutefois, les résultats de von DUNGERN ne correspondent pas aux nôtres ; en ce qui concerne les acides et les bases, cet auteur n'a pas étudié l'échelle suffisamment étendue des concentrations, de sorte que la périodicité d'action gélifiante des acides et des bases lui a échappée.

7. La gélification de la caséine par la présure a été examinée par CHEVREUL, puis par NEUMEISTER, HAMMARSTEN et autres. D'après ces auteurs, sous l'action de la présure, les dispersions de caséine se transformaient, de telle sorte, que l'addition ultérieure de sels calciques solubles produirait une gélification. Mais, dans ces expériences, les auteurs ont oublié le pouvoir gélifiant propre du chlorure de calcium ; le problème était donc à reprendre.

Nous avons essayé, en 1912, de le résoudre, mais sans succès : l'action des sels calciques sur les dispersions de la caséine (sodiques, calciques et phosphoriques) s'est montrée sous dépendance des concentrations initiales, finales et des diverses autres conditions expérimentales, capricieuses en apparence. Nos recherches de 1936 sur le pouvoir gélifiant propre des diverses substances chimiques envers la caséine nous ont montré la façon de procéder.

Nous avons donc préparé une dispersion sodique de caséine en concentration de 15% dans la soude caustique à M/4 ; une portion de cette dispersion fut utilisée telle quelle, ou diluée à 10% et à 5% ; c'est la caséine A ; une autre fut additionnée d'acide chlorhydrique M/1 jusqu'au $pH = 7,0$; c'est la caséine B ; la première fut soumise à une dialyse dans un sac formé par 3 couches de dispersion acétonique de cellulose à 5%, durant 3 jours, en changeant l'eau distillée trois fois par jour ; le pH de cette eau est descendu de 8,7 à 6,2, correspondant à celui de l'eau distillée. Aucune dilution de la dispersion de caséine ne s'est faite dans le sac de collodion durant la dialyse ; c'est la caséine C (1).

En additionnant ces dispersions de présure, à 30° C., nous n'avons pu constater qu'une floculation, mais pas de gélification. Certes, l'addition de $CaCl_2$ provoque une gélification des dispersions ainsi traitées, mais elle s'obtient directement par les mêmes concentrations du chlorure de Ca (formation d'hydroxyde de Ca).

Voici quelques détails sur ces essais.

Donnons, tout d'abord, les caractères physico-chimiques de nos dispersions de caséine, en concentration de 5 % :

TABLEAU XXXVII
CARACTÈRES PHYSICO-CHIMIQUES DES DISPERSIONS DE CASÉINE (15° C.)

	A	B	C
Densité	1,0160	1,0155	1,0160
Tension superficielle (dynes/cm.)	49,4	50,8	60,0
Viscosité spécifique	3,05	2,95	2,51
Conductibilité électrique	54,4	76,1	52,5
pH (color.)	7,0	6,0	6,7

(1) Notons, toutefois, que la perméabilité de cette membrane est faible : ainsi, la solution de 1% d'orangé G, matière rapidement dialysable à travers un sac de collodion à 6%, commence à traverser le sac de cellulose au bout de 36 heures.

Les dispersions de la caséine C, additionnées soit de chlorure de calcium, soit d'acide lactique, donnent des gels en présence des concentrations suivantes :

Caséine 15 % (NaOH M/4) additionnée de CaCl_2 M/10 ..	Opalescence
Caséine 15 % additionnée de CaCl_2 M/5	Gel blanc immédiat ($\text{pH} = 5,8$)
Caséine 10 % additionnée de CaCl_2 M/10	Gel blanc immédiat ($\text{pH} = 6,2$)
Caséine 5 % additionnée de CaCl_2 M/10	Gel blanc immédiat ($\text{pH} = 7,0$)
Caséine 15 % additionnée d'acide lactique 4 %	Gel blanc immédiat ($\text{pH} = 5,0$)
Caséine 10 % additionnée d'acide lactique 2 %	Gel blanc immédiat ($\text{pH} = 4,5$)
Caséine 5 % additionnée d'acide lactique de 2 à 20 % ..	Opalescence

Mais, lorsque la caséine est dispersée dans la soude caustique en concentration plus faible (au-dessous de M/30) et la concentration de chlorure de calcium ne dépasse pas M/60, la présure ne gélifie pas de telles dispersions de caséine.

Il est donc difficile, dans ces conditions, d'admettre l'existence d'un pouvoir gélifiant propre de la présure envers la caséine isolée du lait et dispersée dans des solutions électrolytiques utilisées à ce jour.

F. Mécanisme de la gélification du lait

Récapitulons, tout d'abord, les faits établis par nos expériences :

1. Le lait se gélifie par les acides, par les bases, par les cations et par les anions polyvalents.

2. Ces gélifications sont, dans certaines conditions expérimentales, périodiques en fonction des doses, et réversibles en fonction de temps, pour une dose déterminée.

3. Le lait possède plusieurs zones de labilité alternant avec des zones de stabilité, en fonction de la réaction réelle.

4. Les substances qui gélifient le lait, gélifient également les dispersions de caséine, et, cette fois également, cette gélification revêt une forme périodique et réversible.

Tout se passe donc comme si la gélification du lait soit due surtout à la caséine, fait admis depuis longtemps : on sait, en effet, que le petit-lait ne se gélifie plus.

Notons, toutefois, l'existence de quelques divergences entre la gélification du lait et celle de la caséine. Ces divergences se ramènent, croyons-nous, au fait que la caséine une fois extraite du lait, ne semble pas avoir les mêmes caractères physico-chimiques que celle qui se trouve en dispersion dans le lait naturel. Notons deux

différences qui nous paraissent capitales : sa dispersibilité et sa charge électrique.

En ce qui concerne la dispersibilité de la caséine dans du lait naturel, rappelons, tout d'abord, la composition minérale du sérum lactique. Les cendres forment 0,7 % de matières sèches du lait ; elles se décomposent de la façon suivante :

Eléments chimiques	Teneur %	Concentration
		% dans du lait (1)
Na	5,8	0,04
K	23,6	0,16
Ca	27,3	0,19
P	26,9	0,18
Cl	13,6	0,10

Or, nous avons vu que pour obtenir des dispersions à 3,0 % (teneur du lait) de la caséine isolée du lait, il faut une concentration saline beaucoup plus élevée.

La dispersibilité de la caséine du lait de sa séparation du lait est donc changée ; or, le degré de dispersion conditionne, comme nous le verrons plus loin, le phénomène de gélification.

En ce qui concerne la charge électrique de la caséine, il semble que, dans du lait, elle est amphotère et devient négative après la gélification ; la caséine isolée du lait et dispersée dans la soude caustique M/30 en concentration de 3,5 % possède également une charge électro-négative au $pH = 5,8$.

Tenant compte de ces changements des caractères physico-chimiques survenant dans la caséine une fois isolée du lait, on peut comprendre certaines divergences de son comportement envers divers agents chimiques gélifiants.

Ceci étant posé, examinons quel peut être le mécanisme de la gélification des dispersions de caséine et, partant, celui du lait ?

On peut, tout d'abord, admettre qu'un certain degré de *grossissement micellaire* est nécessaire pour que la gélification puisse avoir lieu. Le rôle de ce grossissement, de cette polymérisation micellaire, a été soupçonnée par divers expérimentateurs qui ont défendu les conceptions physiques de la gélification dont nous avons parlé au début de ce chapitre ; mais, expérimentalement, le fait n'a pas été démontré.

Toutefois, certaines observations plaident en faveur d'une telle polymérisation : on savait que la chauffe provoque la formation à la surface du lait d'un film d'albumine coagulée probablement combinée avec des sels de Ca (« frangipane ») ; il était donc plausible

(1) En admettant une ionisation complète de ces éléments minéraux, ce qui est loin d'être le cas.

d'admettre qu'un phénomène analogue ait lieu avec la caséine : en effet, certaines dispersions de caséine forment également un tel film après l'ébullition. D'autre part, on savait aussi que le lait concentré ne se gélifie plus par la présure et qu'une addition complémentaire des sels calciques solubles est nécessaire pour que cette gélification puisse apparaître ; or, nous savons que ces sels gélifient directement le lait.

Nous avons essayé d'apporter une preuve expérimentale en faveur du rôle de ce grossissement micellaire préalable dans le phénomène de gélification. On sait que la gélification du sang est accélérée au contact des poudres et que les parois lisses la retardent. De même l'addition de poudres finement porphyrisées et chimiquement inertes (5 cm³ du lait complet frais et 0 gr. 01 de ces poudres) accélère souvent la gélification :

GÉLIFICATION DU LAIT EN PRÉSENCE DE POUDRES INERTES

Poudres	Gélification (heures)
Plâtre	10,0
Carbonate de Ca	8,5
Carbonate de Pb	9,5
Charbon animal	8,5
Oxyde de zinc	13,5
Litharge	10,5
Témoin	13,5

Fait plus important : l'observation des gels de caséine provoqués par l'action des substances chimiques montre que, d'une façon générale, ces gels sont troubles et parfois nettement blancs (Ca). Dans le cas où ils apparaissent transparents, les mesures néphélométriques prouvent qu'un grossissement micellaire a eu lieu. Dans les autres cas, la mesure du degré d'absorption des rayons ultraviolets permettra, très probablement, de déceler ce début de polymérisation.

DIATCHENKO, en 1936, a étudié les caractères physico-chimiques du lait de vache au cours de la chauffe : après 30 minutes, on constate une baisse de la viscosité (minimum) et une augmentation de la tension superficielle (maximum). L'auteur conclut que l'on assiste, dans ces conditions, au premier stade de la gélification, à celui du grossissement micellaire.

Ainsi, la gélification de la caséine nécessite un stade préalable de grossissement micellaire. Or, ce grossissement micellaire s'obtient, avant tout et surtout, par l'atténuation ou la suppression des charges électriques des micelles colloïdales. On a ainsi l'explication de l'action gélifiante des orages (modification profonde du potentiel électrique).

Le grossissement micellaire faible a été constaté dans d'autres processus de gélification, par exemple par RONA, SCHADE et autres au cours de la gélification des sels d'optoquine, de quinine, d'acétate de Li, etc. KRISHNAMUTRI, BACHMANN, USHER ont étudié à ce point de vue la gélification des savons et des divers corps vitreux ; ils ont constaté, tout d'abord, l'arrêt du mouvement brownien, l'aggrégation de micelles amicroniques, la formation de micelles secondaires, « auxiliaires » et l'apparition, enfin, d'un « feutrage » micellaire. Ce grossissement a été confirmé par les mesures néphélométriques (HATSCHEK, MARDLES, ARISZ, DONNAN et autres), ainsi que par les mesures de spectres de diffraction dans les rayons X (HEYMANN) ou par l'apparition d'une réfraction optique, électrique et magnétique (ZOCHER).

On sait aujourd'hui qu'à *un degré de dispersion déterminé correspond un maximum d'hydratation micellaire*. Ce fait a été démontré par MEHLITZ en ce qui concerne la pectine : en procédant à l'ultrafiltration fractionnée des dispersions de pectine, cet auteur a vu que seules les micelles dont les dimensions ne dépassent pas $0,2 \mu$ peuvent donner des gels. On peut trouver des indications analogues en ce qui concerne l'argile (ATERBERG), l'amidon (FOUARD), les globulines (SCHMIDT, THE SVEDBERG), etc.

L'hydratation au cours de la gélification a été mesurée par divers auteurs dans des cas variés (WEBER, SÖRENSEN, JORDAN-LLOYD, MORAN) : elle peut atteindre 25 à 40 % en poids de la matière solide. Bien plus, le corps vitreux de l'œil ne contient que $1/100$ de matières solides et c'est un gel. Les données sur le gonflement de la caséine montrent que cette matière peut fixer 20 fois de son volume d'un réactif approprié : nous l'avons constaté au contact d'une solution saturée de chlorure ou d'iodure de strontium.

Le rôle d'hydratation micellaire dans la gélification des dispersions de caséine ou du lait frais apparaît au cours de l'action de l'acide lactique : la gélification ne se fait que lorsqu'on utilise l'acide en concentration à 98 %, mais elle n'a pas lieu avec l'acide à 75 % ; on peut concentrer le lait dans le vide à 50 % de son volume, sans le gélifier par un tel acide dilué, même lorsque la concentration finale dépasse celle utilisée avec de l'acide pur.

La gélification des dispersions de caséine et, partant, du lait, semble donc être une *hydratation optimale de la caséine ayant acquis par l'action des agents chimiques ou physiques un degré de dispersion déterminé*. On retrouve ici une analogie avec la gélification du sérum sanguin : en 1936, nous avons démontré que « la gélification du sérum sanguin par l'acide chlorhydrique ou par la soude caustique ne peut se faire que lorsque les micelles protidiques du sérum acquièrent un certain degré de grossissement bien déterminé et qu'elle

n'est, en somme, qu'une polymérisation et une hydratation progressive des micelles » (p. 224-225.)

Quels sont les rapports entre la gélification du lait par les facteurs physiques ou chimiques et celle par la présure ?

Ici commence un *no man's land* expérimental. Nous ignorons le mécanisme des diverses actions catalytiques. Signalons, toutefois, deux analogies entre ces deux modes de gélification : on retrouve dans les deux cas l'influence du facteur temps et celui de la température, ainsi que l'apparition d'un grossissement micellaire dans l'action de la présure sur du lait, dégraissé au maximum par la centrifugation.

C'est de telle façon que l'on peut comprendre, à l'état actuel de nos connaissances, le mécanisme de la gélification du lait. Nous apporterons à la fin de ce travail d'autres arguments *per analogiam* en faveur de cette conception.

REVUE

L'INDUSTRIE LAITIÈRE DANS LE MONDE

par

G. GÉNIN

Ingénieur E. P. C.

ÉTATS-UNIS

La valeur alimentaire du sérum

Le Dr L. K. RIGGS a publié récemment une étude sur l'utilisation du sérum dans laquelle il signale que la protéine du sérum, connue sous le nom de lactalbumen, présente une valeur biologique extraordinairement élevée. Du point de vue nutritif, sa valeur biologique est de 96,4 %, par rapport à 85,5 % pour la caséine.

Or on sait qu'actuellement le monde entier manque de protéines de haute valeur nutritive, et s'il était possible d'utiliser la totalité de lactalbumen contenu dans le sérum, il deviendrait facile de fournir aux hommes une quantité considérable d'un produit naturel de haute valeur.

Lorsque le sérum est manipulé avec autant de soin que le lait frais, puis pasteurisé et desséché, il donne un produit de haute qualité et de goût excellent. Jusqu'à présent, cette substance a surtout été utilisée pour la nourriture du bétail et pour l'alimentation des volailles. On l'a cependant déjà employé également pour la nourriture de l'homme, par exemple comme constituant de certains fromages, ainsi que dans la fabrication de gâteaux et de la pâtisserie.