LE LAIT

REVUE GÉNÉRALE DES QUESTIONS LAITIÈRES

SOMMAIRE

MÉMOIRES ORIGINAUX :

- S. KUZDZAL-SAVOIE. — Les acides gras du beurre. Connaissances actuelles . . . 129

- B. PANIC, J. RASIC, V. HRISTIC. — Variation de la teneur du Kéfir en vitamine B12 pendant sa fabrication et sa maturation . . 148

- J. LENOIR. — Note sur la dégradation des protides au cours de la maturation du Camembert 154

REVUE :

- G. GÉNIN. — Le lait dans le monde ! 165

BIBLIOGRAPHIE ANALYTIQUE :

- 1^o Les livres 174

- 2^o Journaux, Revues, Sociétés savantes 180

- 3^o Brevets 227

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE :

- 1^o Journaux, Revues, Sociétés savantes 231

DOCUMENTS ET INFORMATIONS :

- IV^e Plan. Perspectives françaises 235

- Le plan septennal en cours de réalisation 237

- Méthode d'aromatisation du beurre et de la margarine . 238

- Détérioration superficielle du beurre 239

- Documentation étrangère . . 239

- Bottin Europe 239

MÉMOIRES ORIGINAUX (1)

LES ACIDES GRAS DU BEURRE. CONNAISSANCES ACTUELLES (2)

par

SIMONE KUZDZAL-SAVOIE

Station centrale de Microbiologie et de Recherches laitières
Centre national de Recherches zootechniques, Jouy-en-Josas (Seine-et-Oise).

I. — INTRODUCTION

On a assisté au cours des dernières décades à un développement des études et recherches sur la biochimie des lipides et leur rôle physiologique. Parmi d'autres causes, une hypothèse, formulée par les milieux médicaux — ou introduite dans ces milieux — a certai-

(1) Reproduction interdite sans indication de source.

(2) *Ann. Tech. Agr.*, 1962, II (2), 153.

nement contribué à ce développement. Selon cette hypothèse, l'accroissement des cas de maladies cardio-vasculaires dans les pays à haut niveau de civilisation est lié au taux élevé de graisses consommées et à une prédominance, dans l'alimentation, de graisses d'une nature déterminée.

Dans le même temps, les méthodes analytiques classiques de la biochimie des lipides se sont trouvées progressivement renouvelées et remplacées par des méthodes plus modernes d'investigation, faisant appel en premier lieu à des notions de physique moléculaire et de chimie structurale.

Dans la revue actuelle nous ferons le point des découvertes récentes en ce qui concerne la composition de la matière grasse du beurre. Cette matière grasse est formée dans la proportion de 99 p. 100 par des triglycérides, et, c'est aux acides gras constitutifs de ces triglycérides que nous nous attacherons plus spécialement.

HILDITCH, dans son livre « The chemical constitution of natural fats », (édition de 1947) établit ainsi la liste des acides gras existant dans la matière grasse du lait de vache : acides gras normaux à nombre pair d'atomes de carbone, saturés de C_4 à C_{20} et insaturés de C_{10} à C_{22} . Parmi ces derniers on trouve les acides monoènes en C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{16} et C_{18} , les acides polyènes en C_{18} (octadécadiénoïque) et C_{20} . On signale la présence d'un acide insaturé en C_{22} et la présence d'acides isomères de l'acide linoléique (stéréo-isomère et isomère comportant les doubles liaisons en position conjuguée).

HILDITCH et ses collaborateurs utilisent principalement la technique de distillation fractionnée pour séparer et identifier les acides gras.

Depuis 1947, cette technique a encore été très largement utilisée dans l'étude des acides gras du beurre, et grâce à elle et aux perfectionnements qu'ils y ont apportés, SHORLAND et al. (1950-1961) et HANSEN et al. (1950-1961) en Nouvelle-Zélande, ont découvert de nouveaux acides gras dans la matière grasse du lait de vache.

D'autre part, depuis 1947, des techniques récentes de séparation et d'identification des acides gras ont été appliquées à l'étude de la matière grasse du lait et des produits laitiers. Nous en exposerons brièvement les résultats.

La chromatographie sur papier ou sur colonne en phase normale ou inversée a permis de séparer les acides volatils (HISCOX et BERRIDGE, 1950 ; KEENEY, 1956 ; KEMP et HETRICK, 1958 ; KOSIKOWSKI, 1959) ou les acides à plus longue chaîne, saturés et insaturés (BOLDINGH, 1953 ; KAUFMANN, 1956 ; INOUE, NODA et HIRAMAYA, 1955 ; STADHOUDERS et MULDER, 1956 ; INOUE,

HIRAYAMA et NODA, 1956) que l'on savait déjà être présents dans la matière grasse du lait.

La chromatographie en phase gazeuse a permis de « découvrir » de nouveaux acides gras et de confirmer l'existence des acides découverts depuis peu par les chercheurs de Nouvelle-Zélande cités plus haut.

Cette technique a déjà été largement appliquée à l'étude des acides gras de la graisse du lait. Citons en premier lieu l'étude approfondie de JAMES et MARTIN (1956) et JAMES, PEETERS et LAURYSSENS (1956) sur le lait de chèvre, puis les nombreux travaux se rapportant aux acides gras du beurre (HAWKE, 1957, ANSELM, BONIFORTI et MONACELLI, 1960 ; PATTON, 1960 ; NILSSON, 1960 ; WOLFF, 1960 ; FRANCESCO et AVANCINI, 1961 ; SMITH, 1961 ; KUZDZAL-SAVOIE et PAQUOT, 1962). L'étude des produits formés, ou libérés, au cours de l'affinage des fromages a été également abordée par cette technique (NILSSON, 1960). Par ailleurs, la chromatographie en phase gazeuse a apporté des informations sur la composition de la fraction à haut point de fusion de la graisse du lait (PATTON et KEENEY, 1958 ; THOMPSON, BRUNNER et STINE, 1959), sur la structure et la synthèse des glycérides du lait (HAAB, SMITH et JACK, 1959 ; MCCARTHY, PATTON et EVANS, 1960 ; PATTON et al., 1960 ; AST et VANDER WAL, 1961) et sur quelques autres problèmes particuliers (SAMUELS et al., 1960 ; de MAN, 1961).

La spectrométrie d'absorption en lumière ultraviolette a permis le dosage des acides gras polyinsaturés du beurre (acides « essentiels » et isomères de position), sans séparation préliminaire. On trouvera dans deux publications récentes KUZDZAL-SAVOIE et KUZDZAL (1961 *a*, 1961 *b*) les références bibliographiques se rapportant à cette question. Il y a lieu d'ajouter le travail très important de REINART et NESBITT (1956) sur les laits du Manitoba.

La spectrométrie infrarouge, plus récente, a été utilisée pour l'étude des isomères géométriques des acides insaturés monoènes et polyènes (SMITH et JACK, 1954 ; CORNWELL et al., 1953).

La diffraction des rayons X a été appliquée à l'étude des acides gras à longue chaîne (SHORLAND et al., HANSEN et al., 1950-1961).

Nos connaissances concernant les acides gras du beurre se sont donc considérablement accrues depuis 1947. Nous nous proposons d'en faire le point, celui-ci étant certainement très provisoire puisque les possibilités des techniques que nous venons de citer, en particulier, celles de la chromatographie en phase gazeuse, sont loin d'être atteintes.

II. — LES ACIDES GRAS DU BEURRE ACTUELLEMENT CONNUS ET LEURS PROPORTIONS RELATIVES

Les proportions relatives des différents acides gras de la matière grasse du lait ou du beurre sont essentiellement variables. Cependant ces variations (dans la mesure où nous les connaissons) restent limitées de telle sorte que le caractère spécifique de la matière grasse du lait de vache est constamment maintenu.

A. — Acides saturés

1. — *A chaîne normale (droite)*

a) *A nombre pair d'atomes de carbone.*

Les acides de C_4 à C_{20} sont bien connus et ont été isolés et identifiés de longue date à partir de la matière grasse du lait. Dans le tableau I, nous reproduisons, en nous limitant aux acides à nombre pair d'atomes de carbone, les résultats d'une analyse publiée par HILDITCH (1947) et effectuée sur un lait de mélange provenant d'un troupeau de vaches en pâture dans le Cheshire (Angleterre) au début de l'été.

TABLEAU I (1)

ACIDES SATURÉS NORMAUX A NOMBRE PAIR D'ATOMES DE CARBONE
(DE C_4 A C_{20}) (EN POURCENTAGE DES ACIDES TOTAUX P/P)

C_4	C_6	C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}	comme C_{20}
butyrique	caproïque	caprylique	caprique	laurique	myristique	palmitique	stéarique	arachidique
—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,7	1,7	1,0	1,9	2,8	8,1	25,9	11,2	1,2

Les teneurs ne sont indiquées qu'à titre d'exemple. On sait en effet qu'en fonction principalement des changements du régime alimentaire des vaches laitières (STADHOUDERS et MULDER, 1955 ; KUZDZAL-SAVOIE et KUZDZAL, 1962) ces teneurs varient. Mais cependant dans toutes les analyses de beurre on retrouve le schéma général indiqué dans le tableau I.

On remarque dans le tableau I l'expression « comme arachidique » utilisée par HILDITCH en 1947 pour indiquer que l'identification des composants de la fraction supérieure des acides gras du beurre n'était pas résolue à l'époque. En 1959, HANSEN, SHORLAND et COOKE, ont spécialement étudié cette fraction et ont isolé et identifié non seulement l'acide arachidique, acide saturé en C_{20} , mais aussi les acides saturés béhénique, lignocérique et cérotique respectivement en C_{22} , C_{24} et C_{26} . Les proportions suivantes (en pourcentage

(1) Tiré de Hilditch, 1947, p. 115.

TABLEAU II
ACIDES SATURÉS NORMAUX A NOMBRE IMPAIR D'ATOMES DE C

Nombre d'atomes de carbone	Nom de l'acide	Référence	Teneur
C ₇	n-heptanoïque	JAMES, PEETERS et LAURYSSENS, 1956. AST et VANDER WAL, 1961.	Traces. Traces.
C ₉	n-pélargonique	JAMES, PEETERS et LAURYSSENS, 1956. PATTON, 1960. AST et VANDER WAL, 1961.	0,25 (% ac. insol., p/p). 0,01 (% est. méthyl., p/p). Traces.
C ₁₁	n-undécanoïque	HANSEN, SHORLAND et COOKE. JAMES, PEETERS et LAURYSSENS, 1956. SAMUELS et <i>al.</i> , 1960. PATTON, 1960. AST et VANDER WAL, 1961.	Présence. 0,52 (% ac. insol., p/p). 0,4 (% éluat total). 0,03-0,05 (% est. méthyl. p/p). 0,24 (% ac. tot., p/p).
C ₁₃	n-tridécanoïque	SHORLAND, GERSON et HANSEN, 1955a. JAMES, PEETERS et LAURYSSENS 1956, SAMUELS et <i>al.</i> , 1960. PATTON, 1960. AST et VANDER WAL, 1961. SMITH, 1961.	0,03 (% ac. tot., p/p). 0,75 (% ac. insol., p/p). Traces. 0,06-0,09 (% est. méthyl., p/p). 0,2 (% ac. tot., p/p). 0,2 (moles %).
C ₁₅	n-pentadécanoïque	SHORLAND, GERSON et HANSEN, 1955b. JAMES, PEETERS et LAURYSSENS, 1956. PATTON, 1960. SAMUELS et <i>al.</i> , 1960. AST et VANDER WAL, 1961. SMITH, 1961.	0,82 (% ac. tot., p/p). 1,15 (% ac. insol., p/p). 1,0-1,1 (% est. méthyl., p/p). 1,6 (% éluat total). 1,1 (% ac. tot., p/p). 1,0-1,2 (moles %).
C ₁₇	n-heptadécanoïque (margarique)	HANSEN, SHORLAND et COOKE, 1951. JAMES, PEETERS et LAURYSSENS, 1956. PATTON, 1960. SAMUELS et <i>al.</i> , 1960. AST et VANDER WAL, 1961. SMITH, 1961.	1,0 (% ac. tot., p/p). 1,3 (% ac. insol., p/p). 0,7 (% est. méthyl., p/p). 0,8 (% éluat. total). 1,0 (% ac. tot., p/p). 0,7-0,8 (moles %).
C ₁₉	n-nonadécanoïque	HANSEN, SHORLAND et COOKE, 1959. AST et VANDER WAL, 1961.	Présence. 0,28 (% ac. tot., p/p).
C ₂₁	n-héneicosanoïque	HANSEN, SHORLAND et COOKE, 1959.	0,05 (% ac. tot., p/p).
C ₂₃	n-tricosanoïque	HANSEN, SHORLAND et COOKE, 1961.	0,06 (% ac. tot., p/p).

du total des acides gras) ont été trouvées : 0,21 pour l'acide en C_{20} et, respectivement 0,07, 0,04 et 0,06 pour les suivants.

Parmi les acides saturés à nombre pair d'atomes de carbone et de bas poids moléculaire, un acide en C_2 a été signalé (HAWKE, 1957) dans la matière grasse du lait de vache. La présence de cet acide n'a pas été confirmée ultérieurement (SMITH, 1961).

b) *A nombre impair d'atomes de carbone.*

— Acides inférieurs à C_7 .

En 1961, AST et VANDER WALL signalèrent la présence à l'état de traces des acides en C_3 et C_5 dans la matière grasse d'un beurre industriel (beurre d'hiver). Ces acides, propionique et valérique, n'avaient pas été trouvés en 1956 par JAMES, PEETERS et LAURYSENS dans le lait de vache. Cependant l'acide valérique a été trouvé dans le lait de chèvre (JAMES et MARTIN, 1956).

En 1961, de MAN a révélé la présence sur un aérogramme d'acides gras du beurre, de trois pics précédant le pic de l'acide caproïque. L'un correspond à l'acide butyrique mais les deux autres n'ont pu être attribués, selon l'auteur, ni à l'acide propionique, ni à l'acide acétique, ni à l'acide isobutyrique.

Quelques obscurités existent donc encore concernant les acides à bas poids moléculaires contenus dans la matière grasse du beurre.

— Acides de C_7 à C_{23} .

A l'exception des acides en C_{21} et C_{23} signalés et identifiés par HANSEN, SHORLAND et COOKE (1959), les acides impairs de C_7 à C_{19} inclus ont été trouvés dans le beurre par divers auteurs travaillant séparément. Les uns signalent seulement leur présence, d'autres indiquent une teneur.

Toutes ces informations sont rassemblées dans le tableau II. Les acides impairs ont été généralement séparés et identifiés par la technique de chromatographie en phase gazeuse. Certains d'entre eux, cependant, ont été isolés et identifiés par d'autres méthodes.

2. — *Acides saturés à chaîne ramifiée*

Rappelons que les acides à chaîne ramifiée comportent le long de la chaîne un ou plusieurs groupes méthyle. L'acide est « iso », si le groupe méthyle est sur le carbone occupant la pénultième position et il est « anteiso », si le groupe méthyle est sur le carbone occupant l'antépénultième position.

Le tableau III donne la liste des acides saturés à chaîne ramifiée trouvés dans la matière grasse de lait de vache ainsi que les teneurs indiquées par les auteurs.

Lorsque les analyses ont été faites par la technique de chromatographie en phase gazeuse, l'appellation « iso » attribuée à tel ou tel acide représenté par un pic peut paraître parfois un peu

TABLEAU III
ACIDES SATURÉS A CHAÎNE RAMIFIÉE

Nombre d'atomes de carbone	Référence	Teneur
C ₄ ou C ₅	AST et VANDER WAL, 1961.	Traces.
C ₉	JAMES, PEETERS et LAURYSENS, 1956.	0,08 (% ac. insol. p/p).
C ₁₀	—	0,03 (% ac. insol. p/p).
C ₁₁	—	0,65 (% ac. insol. p/p).
C ₁₂	—	0,10 (% ac. insol. p/p).
C ₁₃	—	0,95 (% ac. insol. p/p).
C ₁₄	—	2,2 (% ac. insol. p/p).
	SAMUELS et <i>al.</i> , 1961.	Traces.
	SMITH, 1961.	0,1 (moles %).
	AST et VANDER WAL, 1961.	0,17 (% ac. total p/p).
C ₁₅	JAMES, PEETERS et LAURYSENS, 1956.	1,74 (% ac. insol. p/p).
	AST et VANDER WAL, 1961.	1,38 (% ac. total p/p).
C ₁₆	JAMES, PEETERS et LAURYSENS, 1956.	0,28 (% ac. insol. p/p).
	SAMUELS et <i>al.</i> , 1960.	0,4 (% éluat total).
	SMITH, 1961.	0,1-0,2 (moles %).
C ₁₆	JAMES, PEETERS et LAURYSENS, 1956.	2,46 (% ac. insol. p/p).
	SMITH, 1961.	0,8-0,9 (moles %).
C ₁₈	JAMES, PEETERS et LAURYSENS, 1956.	6,8 (% ac. insol. p/p).
	SMITH, 1961.	0,3-0,5 (moles %).

hâtive. La plupart des auteurs qui ont utilisé cette technique s'accordent d'ailleurs pour considérer l'appellation comme « probable » plutôt que comme « démontrée » (JAMES, PEETERS et LAURYSENS, 1956 ; AST et VANDER WAL, 1961 ; SMITH, 1961). Certains auteurs (THOMPSON, BRUNNER et STINE, 1959 ; PATTON et *al.*, 1960 ; ANSELMi, BONIFORTI et MONACELLI, 1960 ; FRANCESCO et AVANCINI, 1961) présentent des chromatogrammes excellents sur lesquels apparaissent bien les mêmes pics que d'autres attribuent aux acides à chaîne ramifiée, mais ils n'interprètent pas ces pics. Le manque de rigueur que l'on ne peut s'empêcher de relever dans

l'identification de certains acides ramifiés par chromatographie en phase gazeuse peut en partie expliquer les fortes différences constatées dans les teneurs indiquées. Les modes d'expression variables utilisés augmentent encore la confusion. SHORLAND et son école, sans l'aide de la chromatographie en phase gazeuse (tout au moins dans les travaux se rapportant aux premiers acides

TABLEAU IV
ACIDES SATURÉS RAMIFIÉS DU BEURRE
(Selon SHORLAND et al.)

Nombre d'atomes de carbone	Nom de l'acide	Référence	Teneur
13	(+) 10-méthyl dodécanoïque (anteiso)	SHORLAND, GERSON et HANSEN, 1955b.	0,01 (% ac. tot. p/p).
	11-méthyl dodécanoïque (iso)	—	0,05 (% ac. tot. p/p).
14	12-méthyl tridécanoïque	HANSEN, SHORLAND et COOKE, 1954b.	Traces.
15	(+) 12-méthyl tétradécanoïque (anteiso)	HANSEN, SHORLAND et COOKE, 1954a.	0,43 (% ac. tot. p/p).
	13-méthyl-tétradécanoïque (iso)	SHORLAND, GERSON et HANSEN, 1955a.	0,37 (% ac. tot. p/p).
17	14-méthyl hexadécanoïque (anteiso)	HANSEN et SHORLAND, 1951a	Présence.
	15-méthyl hexadécanoïque (iso)	—	Présence.
18	10-méthyl heptadécanoïque	HANSEN, SHORLAND et COOKE, 1951.	Traces.
20	multiramifié	HANSEN et SHORLAND, 1951b	Traces.
		HANSEN et SHORLAND, 1953	

ramifiés), ont réellement isolé et identifié par des méthodes rigoureuses, un certain nombre d'acides ramifiés dont ils ont pu donner la formule exacte en précisant notamment la position du groupe méthyle.

Le tableau IV présente l'ensemble des travaux de l'école de SHORLAND sur les acides ramifiés isolés de la matière grasse du beurre.

Signalons l'existence d'un acide en C₂₀ multiramifié (comportant 3 ou 4 groupes méthyle répartis le long de la chaîne (HANSEN et SHORLAND, 1951 b, 1953).

B. — Acides insaturés

Ces acides comportent, le long de la chaîne, une double liaison (acides monoènes) ou plusieurs doubles liaisons (acides polyènes ou polyinsaturés). L'existence d'une double liaison crée des possibilités d'isomérisie géométrique (configuration *cis* ou *trans*) et d'isomérisie de structure (position conjuguée ou non conjuguée des doubles liaisons).

Il convient, pensons-nous, de considérer les acides isomères comme de véritables acides individuels, entités possédant des propriétés propres. En effet l'isomérisie modifie considérablement les propriétés physiques et chimiques des acides insaturés et par voie de conséquence du beurre qui les contient. Ainsi l'isomère *trans* d'un acide insaturé possède une structure plus « étendue » plus encombrante que l'isomère *cis* ; cette structure donne plus de cohésion au composé, plus de rigidité. Corrélativement, le point de fusion de l'isomère *trans* d'un acide gras est nettement plus élevé que celui de l'isomère *cis*.

1. — Acides monoènes

L'acide monoène le plus connu est certainement l'acide oléique qui se trouve en quantité importante dans la matière grasse du beurre. Citons, à titre d'exemple, la proportion de 32,8 p. 100 des acides totaux (*p/p*), obtenue au cours de la même analyse que celle partiellement reportée dans le tableau I.

D'autres acides monoènes ont été identifiés dans le beurre. Le tableau 5 donne la liste de ces différents acides monoènes ainsi que les teneurs indiquées par les auteurs.

On note l'existence d'un acide monoène à nombre impair d'atomes de carbone : acide *cis* 9, heptadécénoïque, isolé par HANSEN, SHORLAND et COOKE (1960).

Les acides monoènes présentés dans le tableau 5, à l'exception de l'acide vaccénique, comportent la double liaison en 9 : 10. Il convient cependant de noter avec SHORLAND et HANSEN (1957) que l'existence d'autres acides insaturés isomères *cis* n'est pas exclue.

2. — Acides polyènes ou polyinsaturés

L'étude de ces acides a été poursuivie essentiellement, au cours des dernières années, par la spectrométrie en ultraviolet. Cependant la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie infrarouge ont, elles aussi, permis d'accroître nos connaissances dans ce

TABLEAU V
ACIDES INSATURÉS MONOÈNES A CHAÎNE DROITE

Nombre d'atomes de carbone	Nom de l'acide	Place double liaison	Config. stéréochimique	Référence	Teneur
10	<i>Décénoïque</i>	9 : 10	<i>cis</i>	HILDITCH, 1947. HANSEN et SHORLAND, 1952. PATTON et al., 1960. ANSELM, BONIFORTI et MONACELLI, 1960. SMITH, 1961.	0,1 (% ac. tot., p/p). 0,2 (moles %). 0,4-0,7 (moles %).
12	<i>Dodécénoïque</i>	9 : 10	<i>cis</i>	HILDITCH, 1947. HANSEN et SHORLAND, 1952. JAMES, PEETERS et LAURYSSENS, 1956. PATTON et al., 1960. SMITH, 1961.	0,2 (% ac. tot. p/p). 0,2 (moles %). 0,38 (% ac. insol. p/p). 0,2 (moles %).
14	<i>Tétradécénoïque</i> (ou myristoléique)	9 : 10	<i>cis</i>	HILDITCH, 1947. HANSEN et SHORLAND, 1952. JAMES, PEETERS et LAURYSSENS, 1956. HAWKE, 1957. SAMUELS et al., 1960. PATTON et al., 1960. ANSELM, BONIFORTI et MONACELLI, 1960. AST et VANDER WAL, 1961. SMITH, 1961.	0,6 (% ac. tot. p/p). 0,8 (moles %). 2,2 (% ac. insol. p/p). 2,0 (moles %). 1,6 (% éluat total). 0,24 (% ac. tot.). 1,8-1,9 (moles %).
16	<i>Hexadécénoïque</i> (ou palmitoléique)	9 : 10	<i>cis</i>	HILDITCH, 1947. HANSEN et SHORLAND, 1952. JAMES, PEETERS et LAURYSSENS, 1956. HAWKE, 1957. SAMUELS et al., 1960. PATTON et al., 1960. AST et VANDER WAL, 1961. SMITH, 1961.	3,4 (% ac. tot. p/p). 1,8 (moles %). 3,12 (% ac. insol. p/p). 1,66 (moles %). 3,0 (% éluat total). 0,9-1,3 (% est. méthyl p/p). 3,53 (% ac. tot. p/p). 2,5-2,8 (moles %).
		9 : 10	<i>trans</i>	BACKDERF et BROWN, 1958. SCOTT et al., 1959.	0,4 (% ac. tot. p/p).
17	<i>Heptadécénoïque</i>	9 : 10	<i>cis</i>	HANSEN, SHORLAND et COOKE, 1960.	0,06 (% ac. tot. p/p).
18	<i>Octadécénoïque</i> - oléique isomère - vaccénique	9 : 10 ? 11 : 12	<i>cis</i> <i>cis</i> <i>trans</i>	HILDITCH, 1947. SHORLAND et HANSEN, 1957. BROUWER et JONKER-SCHIEFFENER, 1946. CORNWELL et al., 1953. PATTON, 1960.	32,8 (% ac. tot. p/p). 1,3-5,0 (% graisse). 5,0-9,7 (% ac. tot. p/p). 2,5-6,4 (% est. méthyl p/p).
	isomère	?	<i>trans</i>	CORNWELL et al., 1953.	
20	<i>Eicosénoïque</i>	?	?	SHORLAND et JOHANNESSON,	
22	<i>Docosénoïque</i>			1951.	

domaine. En fait ces différentes méthodes se complètent plutôt qu'elles ne se superposent. Si la méthode spectrométrique en ultraviolet permet de doser les acides à 2, 3, 4, 5 et même 6 doubles liaisons en position conjuguée ou non, elle n'apporte que peu d'information concernant la longueur de chaîne ou la place de la double liaison.

La chromatographie en phase gazeuse permet, au contraire, d'estimer le nombre d'atomes ; mais on ne peut par cette méthode distinguer les acides insaturés conjugués des non conjugués. Enfin la spectrométrie infrarouge a permis essentiellement d'établir l'existence d'isomères géométriques.

Il résulte de l'emploi prépondérant de la technique spectrométrique en ultraviolet une certaine imprécision sur la structure réelle

TABLEAU VI

ACIDES POLYÈNES (OU POLYINSATURÉS) DU BEURRE.
DÉTERMINATION PAR SPECTROMÉTRIE ULTRA-VIOLETTE
(Teneurs exprimées en g p. 100 g de matière grasse)

Nature des polyènes	Position des doubles liaisons	Configuration stéréochimique	Teneurs	Cf. références
<i>Diènes</i>	Conjuguée	<i>cis-trans</i> <i>trans-trans</i>	0,4-2 à 3	(1) SMITH, 1960. KUZDZAL-SAVOIE et KUZDZAL 1961.
	Non conjuguée (dont ac. linoléique)	<i>cis-cis</i> <i>cis-trans</i> <i>trans-trans</i>	1,0-1,5	CORNWELL et al., 1953. REINART et NESBITT, 1956.
<i>Triènes</i>	Conjuguée	?	0,010-0,030	Mêmes réf. qu'en (1) et SHORLAND, 1950.
	Non conjuguée (dont ac. linoléique)	<i>cis-cis-cis</i>	0,5-1,0 à 1,5	
<i>Tétraènes</i>	Conjuguée	?	0,002-0,003	Mêmes réf. qu'en (1) et SHORLAND et HANSEN, 1957. BOSWORTH et SISSON, 1934.
	Non conjuguée (dont ac. arachidonique)	toute <i>cis</i>	0,3-0,4	
<i>Pentaènes</i>	Non conjuguée	toute <i>cis</i>	0,1	CORNWELL et al., 1953. SHORLAND et JOHANNESSON, 1951. MATTSSON et SWARTLING, 1958.
<i>Hexaènes</i>	Non conjuguée		traces	SHORLAND et JOHANNESSON, 1951.

de certains des acides polyinsaturés. En particulier l'acide diène conjugué du beurre n'a pas été isolé jusqu'à maintenant et sa structure n'a pu être encore déterminée avec rigueur.

Dans le tableau VI, on présente un classement des acides polyènes du beurre dosés par spectrométrie en ultraviolet et étudiés du point de vue de leur configuration stéréochimique par spectrométrie infrarouge.

On ne peut par ces méthodes, du moins dans l'état actuel de nos connaissances, déterminer la formule exacte des acides dosés. On admet cependant que l'acide tétraène non conjugué comporte 20 atomes de carbone et que l'acide hexaène mis en évidence par SHORLAND et JOHANNESSON (1951), en comporte 22. Selon ces derniers auteurs ces acides en C_{20} et C_{22} peuvent aussi être monoènes, diènes, triènes, tétraènes et pentaènes.

L'acide diène non conjugué du beurre n'est pas en totalité identique à l'acide linoléique *cis-cis* puisque les isomères *cis-trans* et *trans-trans* ont été trouvés par différents auteurs (SMITH et JACK, 1954; SCOTT et al., 1959). Selon SAMBASIVARAO (1960) l'acide linoléique ne représenterait qu'environ 70 p. 100 (65-73) de cet acide diène non conjugué. D'autre part, on a mis en évidence par chromatographie en phase gazeuse, des acides diènes à 14 et 16 atomes de carbone. Les teneurs suivantes ont été indiquées : 0,27 p. 100 des acides insolubles (JAMES, PEETERS et LAURYSENS, 1956) et 0,45 p. 100 des acides totaux (p/p) (AST et VANDER WALL, 1961), pour l'acide en C_{14} et, 1,17 p. 100 des acides insolubles, (p/p) (JAMES, PEETERS et LAURYSENS, 1956) et 0,41 p. 100 des acides totaux, (p/p) (AST et VANDER WAL, 1961) pour l'acide en C_{16} . Ces acides diènes se placent-ils, dans l'analyse spectrométrique, parmi les diènes conjugués ou parmi les diènes non conjugués ? Nos connaissances actuelles ne nous permettent pas, croyons-nous, de répondre à cette question.

Par ailleurs, on pensait jusqu'à maintenant avoir le droit de parler indistinctement de l'acide triène non conjugué du beurre ou de l'acide linoléique. En effet, l'identité de ces deux acides avait été établie par SHORLAND (1950). Or, en 1960, SAMBASIVARAO montre que 71 à 79 p. 100 seulement de l'acide octadécatriénoïque trouvé dans un beurre d'été est bien de l'acide linoléique. L'acide triène du beurre étant de configuration toute *cis* (SCOTT et al., 1959) on est en droit de se demander quelle est la nature de la fraction octadécatriénoïque non conjuguée et non linoléique du beurre ?

En ce qui concerne l'identification de l'acide tétraène non conjugué du beurre à l'acide arachidonique, une forte probabilité existe, depuis les travaux de BOSWORTH et SISSON (1934), renforcés

récemment par les travaux de SCOTT et al. (1959) indiquant une configuration toute *cis* de l'acide tétraène non conjugué du beurre ; mais, en toute rigueur, l'identité de l'un avec l'autre n'a pas été définitivement établie. Certains auteurs (REINART et NESBITT, 1956 ; KUZDZAL-SAVOIE et KUZDAZL 1961 *a*) utilisant la méthode de dosage des acides polyènes par spectrométrie dans l'ultraviolet n'ont pas calculé séparément les acides pentaènes. Si ces acides pentaènes sont dosés dans les conditions de l'analyse leur taux « gonfle » le taux des tétraènes qui se trouve ainsi un peu plus élevé que le taux réel.

III. — SIGNIFICATION BIOLOGIQUE DES ACIDES GRAS DU LAIT

Au total on compte, selon HERB (1960), une soixantaine d'acides gras dans la matière grasse du beurre.

On a tendance à considérer cette matière grasse comme plus complexe que d'autres graisses d'origine végétale ou animale. Est-ce bien exact ? Cette opinion ne serait-elle pas simplement le reflet des très nombreuses investigations dont la matière grasse du lait a été l'objet ces dernières années ?

Quelles leçons tirer, au point de vue fondamental et au point de vue pratique, de la « complexité » de la matière grasse du lait de vache, qu'il s'agisse d'un caractère spécifique propre à cette matière grasse ou d'un caractère commun à toutes les graisses naturelles ?

1. — Origine des acides gras du lait

On sait que l'origine des acides gras du lait est double : la glande mammaire en synthétise un certain nombre et elle en prélève d'autres dans le sang qui l'irrigue.

1. — *Activité de synthèse de la glande mammaire*

On sait que la glande mammaire des ruminants est capable de synthétiser les acides gras à nombre pair d'atomes de carbone de C_4 à C_{16} (inclus) par élongation de l'homologue inférieur (additions successives de molécules en C_2). Le point de départ est constitué par les acides volatils résultant de la dégradation des hydrates de carbone et des protéines dans le rumen. Parmi ces acides volatils, le principal est l'acide acétique. On comprend ainsi que les principaux acides saturés du lait des ruminants soient les acides à nombre pair d'atomes de carbone, le plus important en quantité étant l'acide palmitique en C_{16} .

A côté de l'acide acétique, on trouve dans le rumen, de l'acide propionique, de l'acide butyrique et divers acides. Si l'addition des molécules d'acétate se fait non plus à partir de l'acide acétique mais à partir de l'acide propionique (comme JAMES, PEETERS et LAURYSENS (1956) l'ont démontré), les acides saturés à nombre impair d'atomes de carbone représentent le résultat de cette synthèse.

ANNISON, cité par SHORLAND et HANSEN (1957) signale parmi les acides volatils du rumen (d'un mouton nourri au foin) la présence des acides isobutyrique, isovalérique, 2-méthylbutyrique et valérique. Les acides isovalérique et 2-méthylbutyrique peuvent provenir de l'action des microorganismes du rumen sur des acides aminés tels que la leucine et l'isoleucine (SHORLAND et HANSEN, 1957). Si ces acides ramifiés, isovalérique et 2-méthylbutyrique constituent le point de départ d'une synthèse par élongation on peut expliquer l'origine des acides ramifiés supérieurs iso et antéiso.

2. — *Activité de « prélèvement » de la glande mammaire*

On sait qu'on retrouve dans la matière grasse du lait de vache un taux élevé du ou des acides gras constituants prépondérants de la graisse ingérée par l'animal.

α) Passage simple

Il peut s'agir d'un simple passage de l'acide gras considéré (compte non-tenu de la structure glycéridique).

Nous citerons par exemple le passage de l'acide laurique dans la matière grasse du lait produit par des vaches recevant un supplément d'alimentation sous forme de tourteaux de coprah non délipidés (KUZDZAL-SAVOIE et PAQUOT, 1962). L'existence dans la matière grasse du lait d'acides à haut poids moléculaire (acides béhénique, lignocérique et cérotique) (HANSEN, SHORLAND et COOKE, 1959) s'explique de la même manière. Ces acides sont en effet des constituants normaux des lipides de l'herbe.

β) Passage après modification

Un important phénomène d'hydrogénation, au niveau du rumen sous l'action des microorganismes a été mis en évidence par SHORLAND, WEENINK et JOHNS (1955).

Selon ce phénomène, les acides très insaturés, tels les acides linoléique et linolénique des lipides de l'herbe sont hydrogénés en acide stéarique ou en monoène (oléique). Simultanément, comme au cours de toute hydrogénation, on observe la formation d'isomères

trans (monoènes et diènes) et d'isomères (principalement diènes) conjugués. Les diènes conjugués augmentent en effet dans le beurre lors de l'introduction d'herbe dans l'alimentation des vaches laitières (STADHOUDERS et MULDER, 1955; KUZDZAL-SAVOIE et KUZDZAL, 1961 *b*) de même d'ailleurs que les acides stéarique et oléique (STADHOUDERS et MULDER, 1956; KUZDZAL-SAVOIE et KUZDZAL, 1962).

Etude particulière du C₁₈ monoène.

L'origine de l'acide oléique de la matière grasse du lait n'est pas encore parfaitement établie. On sait que l'acide oléique (9-*cis*, octadécénoïque) peut provenir de la désaturation de l'acide stéarique. Cette interconversion entre l'acide saturé et l'acide insaturé serait aussi applicable aux autres monoènes en 9 : 10 (*cis*) (FAVARGER, 1959). Mais une part importante, (voisine de 18 p. 100 selon CORNWELL et al., 1953), du monoène en C₁₈ du beurre est constitué (BACKDERF et BROWN, 1958) par un acide isomère de position et isomère géométrique de l'acide oléique : l'acide vaccénique dont la double liaison est en 11 : 12 ce qui le distingue de l'acide élaïdique dont la double liaison est en 9 : 10. D'une part l'acide vaccénique n'existerait pas dans les lipides de l'herbe (BROUWER et JONKERSCHEFFENER, 1946); d'autre part, étant de configuration *trans*, pourrait-il provenir de la désaturation de l'acide stéarique ? Ne serait-il pas plutôt formé au cours de l'hydrogénation des acides insaturés de l'herbe ? Il serait intéressant de mieux connaître la composition des acides gras de l'herbe. Nous avons récemment (travaux non publiés) mis en évidence dans les acides gras du ray-grass (*Lolium perenne*) d'autres acides que ceux signalés par SHORLAND, WEENINK et JOHN'S (1955).

2. — Organisation des acides gras dans la matière grasse du lait de vache

Tous les acides gras que nous avons énumérés sont des éléments constitutifs des triglycérides, y compris les acides à nombre impair d'atomes de carbone et les acides ramifiés (SHORLAND et HANSEN, 1957).

D'après les travaux récents de MCCARTHY, PATTON et EVANS (1960) confirmés par ceux de AST et VANDER WAL (1961), la distribution des acides gras dans les chaînes des triglycérides ne se fait pas au hasard, ou tout au moins pas complètement au hasard. On trouve en effet une proportion plus élevée d'acides insaturés dans

les chaînes externes que dans les chaînes internes. Cette structure est établie par l'action de la lipase pancréatique qui libère spécifiquement les acides des chaînes externes. Des résultats obtenus au cours de l'étude de la lipolyse dans certains fromages (BEJAMBES, SAVOIE et CLUZEL, 1952) conduisent à penser que la lipase du lait ou certaines lipases bactériennes agiraient de façon analogue.

3. — Les acides gras du beurre et la notion « d'acides essentiels »

Le lait est en premier lieu l'aliment du jeune, aliment indispensable à la vie et suffisant pour assurer cette vie. La matière grasse du lait, qui constitue près du tiers de la substance sèche de cette sécrétion joue-t-elle le même rôle que celui de n'importe quelle autre matière grasse ? Ou bien la matière grasse du lait — et à plus forte raison celle du colostrum — possède-t-elle des propriétés spécifiques qui lui confère la qualité de matière grasse indispensable ?

Dans l'état actuel de nos connaissances concernant les « acides essentiels » il semble que l'on soit arrivé à une notion plus étroite de l'acide « indispensable » (LE BRETON et FERRET, 1959), le seul acide gras vraiment « indispensable » étant l'acide linoléique (9-*cis*, 12-*cis* octadécadiénoïque). Or, le taux de cet acide dans la matière grasse du beurre n'est encore établi que d'une façon approximative. D'autre part la quantité d'acide linoléique réellement « indispensable » est-elle actuellement définie ainsi que le taux de cet acide dans la ration ? Quantité et taux doivent-ils varier avec l'espèce animale considérée ?

Autant de questions auxquelles il sera sans doute possible de répondre prochainement. En effet de nombreuses recherches sont actuellement entreprises dans ce domaine.

SUMMARY

According to HERB (1960), it can be assumed that butterfat contains about sixty fatty acids. Such fatty acids are either taken out of the blood or synthesised by the udder. All of them are constituents of the triglycerids. Among the « essential acids », only linoleic acid seems to be « indispensable » and its content is still only approximately known. Many investigations which are undertaken at the present time about such « essential acids » will give us an interesting information, we hope, in a short time.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ANNISON E. F. Some observations on volatile fatty acids in the Sheep's Rumen. *Biochem. J.*, 1954, **57**, 400-404.
- ANSELMIS S., BONIFORTI L., MONACELLI R. Analisi cromatografica delle sostanze grasse in fase di vapore. *Boll. Lab. Chim. prov.*, 1960, **11**, 317-330.
- AST A. J., VANDER WAL R. J. The structural components of milk triglycerides. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1961, **38**, 67-69.
- BACKDERF R., BROWN J. Further contributions to the nature of monoethenoic fatty acids of butterfat. *Arch. Biochem. Biophys.*, 1958, **76**, 15-22.
- BEJAMBES M., SAVOIE S., CLUZEL S. Etude de certaines modifications de la graisse au cours de la maturation de divers types de fromages. *Ann. I.N.R.A., série E., Technol.*, 1952, **1**, 23-30.
- BOLDINGH J. The separation of fatty acids by chromatography. *International Colloquium. Biochemical problems of Lipids*, Brussels 1953, 64.
- BOSWORTH A. W., SISSON E. W. Arachidonic acid in butterfat. *J. Biol. Chem.*, 1934, **107**, 489-496.
- BROUWER E., JONKER-SCHEFFENER M. C. E. Vaccenic acid in butterfat and the fluctuations in its amount. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 1946, **65**, 408-412.
- MC CARTHY R. D., PATTON S., EVANS L. Structure and synthesis of milk fat. II. Fatty acid distribution in the triglycerides of milk and other animal fats. *J. Dairy Sci.*, 1960, **43**, 1196-1201.
- CORNWELL D., BACKDERF R., WILSON C., BROWN J. The trans-octadecenoic acid content of butterfat. *Arch. Biochem. Biophys.*, 1953, **46**, 364-375.
- FAVARGER P. Le mode d'élongation des acides gras supérieurs. *Exp. Ann. Bioch. Méd.* 1959, **31**, 97-115.
- FRANCESCO F., AVANCINI D. La sofisticazione del burro con grassi transsaturati. *Latte*, 1961, **35**, 799-817.
- HAAB W., SMITH L. M., JACK E. L. Countercurrent distribution of milk fat triglycerides. *J. Dairy Sci.*, 1959, **42**, 454-467.
- HANSEN R. P., SHORLAND F. B. The branched-chain fatty acids of butterfat. I. The isolation from butterfat of branched-chain fatty acids with special reference to the C_{17} acids. *Biochem. J.*, 1951a, **50**, 207-210.
- HANSEN R. P., SHORLAND F. B. The branched-chain fatty acids butterfat. II. The isolation of a multibranched C_{20} saturated fatty acid fraction. *Biochem. J.*, 1951b, **50**, 358-360.
- HANSEN R. P., SHORLAND F. B. Seasonal variations in fatty acid composition of New Zealand, butterfat *Biochem. J.*, 1952, **52**, 207-216.
- HANSEN R. P., SHORLAND F. B. The branched-chain fatty acids of butterfat. III. Further investigations on a multibranched C_{20} saturated fatty acid fraction. *Biochem. J.*, 1953, **55**, 662-663.
- HANSEN R. P., SHORLAND F. B., COOKE N. J. The occurrence in butterfat of a C_{18} methyl branched-chain saturated fatty acid. *Chem. Ind.*, 1951, 839-840.
- HANSEN R. P., SHORLAND F. B., COOKE N. J. The branched-chain fatty acids of butterfat. IV. The isolation of (+)-12-methyltetradecanoic acid and of 13-methyltetradecanoic acid. *Biochem. J.*, 1954a, **57**, 297-301.

- HANSEN R. P., SHORLAND F. B., COOKE N. J. The branched-chain fatty acids of butterfat. V. The isolation of 12-methyltridecanoic acid. *Biochem. J.*, 1954b, **58**, 358.
- HANSEN R. P., SHORLAND F. B., COOKE N. J. The occurrence of *n*-undecanoic acid in butterfat. *Chem. Ind.*, 1955, 92.
- HANSEN R. P., SHORLAND F. B., COOKE N. J. Occurrence in butterfat of *n*-heptadecanoic acid (margaric acid). *Nature*, 1957, **179**, 98.
- HANSEN R. P., SHORLAND F. B., COOKE N. J. Isolation acid identification of the high molecular weight saturated fatty acids of butterfat. *J. Dairy Res.*, 1959, **26**, 190-195.
- HANSEN R. P., SHORLAND F. B., COOKE N. J. The isolation of *cis* 9, heptadecenoic acid from butterfat. *Biochem. J.*, 1960, **77**, 64.
- HAWKE J. C. The fatty acids butterfat and the volatile acids formed on oxidation. *J. Dairy Res.*, 1957, **24**, 336-371.
- HERB S. F. 34th fall meeting of Am. Oil Chem. Soc. New York 1960 (cité par SMITH, 1961).
- HILDITCH T. P. The chemical constitution of natural fats. Chapman et Hall. Londres, 1947.
- HISCOX E. R., BERRIDGE N. J. Use of paper partition chromatography in the identification of the volatile fatty acids. *Nature*, 1950, **166**, 522.
- INOUE Y., NODA M., HIRAYAMA O. Paper chromatography of unsaturated fatty acid esters as their mercuric acetate addition compounds. *J. Amer. Oil Chem.*, 1955, **32**, 132-135.
- INOUE Y., HIRAYAMA O., NODA M. Separation and identification of fatty acids. XXI. Paper chromatography of fatty acids as their *p*. bromophenacyl ester derivatives. *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, 1956, **20**, 200-205.
- JAMES A. T., MARTIN A. J. P. Gas liquid chromatography : the separation and identification of the methyl esters of saturated and unsaturated acids from formic acid to *n*-octadecanoic acid. *Biochem. J.*, 1956, **63**, 144-152.
- JAMES A. T., PEETERS, LAURYSENS M. The metabolism of propionic acid. *Biochem. J.*, 1956, **64**, 726-732.
- KAUFMANN H. P. Die Papier-chromatographie auf dem Fett-Gebiet XIX : Die quantitative Papier-chromatographische Bestimmung von geradkettigen Fettsäuren und ihren Gemischen. *Fette-Seifen-Anstrichmittel-Die Ernährungs-industrie*, 1956, **58**, 492-498.
- KEENEY M. A survey of united states butterfat constants. II. Butyric acid. *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, 1956, **39**, 212-225.
- KEMP A. R., HETRICK J. H. A chromatographic technique for the estimation of some of the free fatty acids in lipolysed dairy products. *J. Dairy Sci.*, 1958, **41**, 1494.
- KOSIKOWSKI F. V. Free volatile fatty acids in homogenized raw milk. *Intern. Dairy Cong.*, London 1959, **3**, 1545-1551.
- KUZDZAL-SAVOIE S., KUZDZAL W. Variations observées dans les proportions relatives des acides gras du lait de vache, pendant la période de mise à l'herbe. *Congr. Intern. Lait*. Copenhague 1962 (sous presse).

- KUZZDAL-SAVOIE S., PAQUOT C. Chromatographie en phase gazeuse et lipochimie. III. Identification d'un beurre de constitution anormale. *Ann. Fals. Exp. Chim.* 1962, n° 637, 9-12.
- KUZZDAL-SAVOIE, KUZZDAL W. Influence de la mise à l'herbe des vaches laitières sur les indices de la matière grasse du beurre et sur les teneurs en différents acides gras poly-insaturés. *Ann. Biol. Anim. Bioch. Biophys.*, 1961a, **1**, 47-69.
- KUZZDAL-SAVOIE S., KUZZDAL W. Les acides poly-insaturés du beurre. Influence de la saison. *Ann. Technol. agric.*, 1961b, **10**, 73-80.
- LE BRETON E., FERRET S. Quelques aspects actuels du problème des acides gras indispensables et essentiels. La notion des familles d'acides poly-insaturés et ses conséquences. *Expos. annu. Biochim. méd.*, 1959, **21**, 135-168.
- MAN J. M. DE. Gas chromatography of the short-chain fatty acids of milk fats. *Milchwissenschaft*, 1961, **16**, 245-247.
- MATTSSON S., SWARTLING P. Note on the spectrophotometric determination of polyunsaturated fatty acids in butter. *Report n° 55*. Dairy Department of the Alnarp Institute (Suède), 1958.
- NILSSON R. Gas kromatografi, en ny analysmetod niom mejerikemin. *Swenska Mejeritidningen*, 1960, **52**, 605-611.
- PATTON S. Gas chromatographic analysis of milk fat. *J. Dairy Sci.*, 1960, **43**, 1350-1354.
- PATTON S. MC CARTHY R. D., EVANS L., LYNN T. R. Structure and synthesis of milk fat. I. Gas chromatographie analysis. *J. Dairy Sci.*, 1960, **43**, 1187-1195.
- PATTON S., KEENEY P. G. The high-melting glyceride fraction from milk fat. *J. Dairy Sci.*, 1958, **41**, 1288-1289 (Technical note).
- REINART A., NESBITT J. M. The unsaturated fatty acid content of milk fat in Manitoba. *XIV^e Cong. Intern. Lait.*, Rome 1956, **1**, 911-924.
- SAMBASIVARAO K. The nature of the octadecadienoic et octadecatienoic acids of summer butterfat. *Diss. Abst.*, 1960, **21**, 1047. (Cité dans *D. S. A.*, **23**, 1135).
- SAMUELS E. R., COFFIN A., JULIEN J. P., BAKER B. E. Studies on milk powders. IV. The foam and sediment fractions of reconstituted whole milk. *J. Dairy Sci.*, 1960, **43**, 624-629.
- SCOTT W. E., HERB S. F., MAGIDMAN P., RIEMENSCHNEIDER R. W. Unsaturated fatty acids of butter fat. *J. Agric. Food Chem.*, 1959, **7**, 125-129.
- SHORLAND F. B. C₁₈ unsaturated acids of butterfat. *Nature*, 1950, **166**, 745.
- SHORLAND F. B., WEENINK K., JOHNS A. Effect of the rumen on dietary fat. *Nature*, 1955, **175**, 1129.
- SHORLAND F. B., HANSEN R. P. The minor fatty acid constituents of butterfat. A review. *D. S. A.*, 1957, **19**, 168-189.
- SHORLAND F. B., JOHANNESSEN D. L. C₂₀₋₂₂ Unsaturated acids of butterfat. *Nature*, 1951, **168**, 75.
- SHORLAND F. B., GERSON I., HANSEN R. P. The branched-chain fatty acids of butterfat. VII. Further investigations on the C₁₅ saturated acids. *Biochem. J.*, 1955a, **59**, 350.

- SHORLAND F. B., GERSON I., HANSEN R. P. The branched-chain fatty acids of butterfat. VI. Investigation of the C_{13} acids. *Biochem. J.*, 1955b, **61**, 702.
- SMITH L. M. Quantitative fatty acid analysis of milk fat by gas liquid chromatography. *J. Dairy Sci.*, 1961, **44**, 607-622.
- SMITH L. M., JACK E. The unsaturated fatty acids of milk fat. III. Geometrical isomerism. *J. Dairy Sci.*, **37**, 399-406.
- STADHOUDERS J., MULDER H. The composition of dutch butterfat. I. Seasonal variations in the unsaturated fatty acid composition of butterfat. *Neth. Milk Dairy J.*, 1955, **9**, 182-193.
- STADHOUDERS J., MULDER H. The composition of dutch butterfat. II. Seasonal variations in the saturated fatty acid composition of butterfat. *Neth. Milk Dairy J.*, 1956, **10**, 53-59.
- THOMPSON M. P., BRUNNER J. R., STINE C. M. Characteristics of high melting triglyceride fractions from the fat globule membrane and butter oil of bovine milk. *J. Dairy Sci.*, 1959, **42**, 1651-1658.
- WOLFF J. P. Application de la chromatographie en phase vapeur au contrôle de la pureté des beurres. *Ann. Fals. Exp. Chim.*, 1960, **53**, 318-343.

VARIATION DE LA TENEUR DU KÉFIR EN VITAMINE B12 PENDANT SA FABRICATION ET SA MATURATION

par

B. PANIĆ, J. RAIŠĆ, V. HRISTIĆ

Belgrade (Yougoslavie)

Le Kéfir représente un des laits fermentés, dont l'importance dans la nourriture humaine est grande, en plusieurs pays. Depuis quelque temps, on produit et on fait usage de plus en plus du kéfir en Yougoslavie.

Cependant, on a, relativement, peu de faits sur l'importance nutritive de cette boisson fermentée et, surtout sur sa teneur en vitamine [1]. On sait que des changements remarquables du contenu du lait en éléments particuliers ont lieu pendant la fabrication et la maturation des boissons fermentées, changements qui sont le résultat de l'activité biochimique des ferments lactiques. Ainsi, d'après les résultats de nos recherches [2] et d'après les recherches d'autres auteurs [3, 4, 5] les laits fermentés, comme on l'a constaté pour le yoghourt, peuvent contenir certaines vitamines en moindre quantité que les produits frais, c'est-à-dire, le lait cuit à partir duquel ils