

6. Voir à ce sujet : DORNER W. — L'ensilage du fourrage vert. *Annuaire agricole de la Suisse*, 1927, p. 295.
7. RUTGERS F. — Bericht über Versuche mit elektrischer Grünfütterkonservierung auf dem Gute Bocken bei Horgen. 1925, Masehinenfabrik Oerlikon.
8. KUCHLER L. F. — Die zeitgemässe Grünfütterkonservierung 1926, Datterer, Freising-München.
9. BURRI R. — Zum Wiederaufleben der Pressfütterfrage. *Schweiz Milchzeitung*, 1918, Nr. 18.
10. DORNER W. — Beobachtungen über das Verhalten der Sporen und vegetativen Formen von *Bac. amylobacter* A.M. et Bredemann bei Nachweis- und Reinzuchtversuchen. *Landw. Jahrbuch der Schweiz*, 1924.
11. KÜRSTEINER J. — Ist Milch aus Ställen, in welchen den Kühen konserviertes Gras, sog. Süssgrünfütter, verabreicht wird, für die Emmentalerkäserei tauglich ? *Schweiz. Zentralblatt für Milchwirtschaft*, 1918, Nos. 29-30.
12. BURRI R., STAUB W. und HOHL J. — Süssgrünfütter und Buttersäurebazillen. *Schweiz. Milchzeitung* 1919, Nos. 78-83 und *Schweiz. Zentralblatt für Milchwirtschaft*, 1919, Nos. 40-43.
13. KÜRSTEINER J. — Ueber eine durch nachträgliche Blähung verursachte schwere Käseerei-Betriebsstörung. *Schweiz. Milchzeitung* 1919, Nr. 3.
14. KÜRSTEINER J. — Zur Frage der Käseereitauglichkeit der Süssgrünfüttermilch. *Schweiz. Milchzeitung* 1919, Nos. 72-75 und *Schweiz. Zentralblatt für Milchwirtschaft*, 1919, Nos. 42-43.
15. KÜRSTEINER J., STAUB W. und DORNER W. — Ist besonders reinlich gemolkene, aus konserviertem Gras erzeugte Milch für die Emmentalerkäserei tauglich ? *Schweiz. Milchzeitung*, 1922, Nr. 72.
16. KÜRSTEINER J. und STAUB W. — Ein weiterer Beitrag zur Abklärung der Süssgrünfütterfrage. *Schweiz. Zentralblatt für Milchwirtschaft*, 1. Dec. 1921.
17. KÜRSTEINER J. — Neuerdings aufgetretene, durch den Blähungserreger des Süssgrünfütters verursachte Käseereibetriebsstörungen. *Schweiz. Zentralblatt für Milchwirtschaft*, 1920.
18. KÜRSTEINER J. — Die heutige Graskonservierung, eine grosse Gefahr für die Emmentalerkäserei. *Schweiz. Milchzeitung*, 1922, Nos. 29-33.

L'ACTION DES HALOGÈNES SUR LE LAIT ET SUR SES CONSTITUANTS

Par le D^r ALB.-J.-J. VANDEVELDE,

Professeur à l'Institut agronomique et à l'Université de l'Etat à Gand.

Les halogènes sont susceptibles d'agir sur le lait et sur ses constituants, comme antiseptiques, mais ils peuvent aussi agir chimiquement. A la suite de mes recherches sur les combinaisons halogénées des protéides (1), j'ai été amené à étudier l'action des halogènes sur le lait et sur

(1) Protéines halogénées : I. Bromovalbumine, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1924, 43, 158. II. Bromo- α ptone, *ibid.*, 1924, 43, 326. III. Bromogluten, *ibid.*, 1924, 43, 706. IV. Bromofibrine, *ibid.*, 1925, 44, 224. V. Bromocaséine, *ibid.*, 1925, 44, 900. Halogenated proteins. VI. Chlorocasein, *ibid.*, 1926, 45, 825. VII. Chlorofibrin, *ibid.*, 1927, 46, 133. VIII. Chlorogluten, *ibid.*, 1927, 46, 590. IX. Chlorovoprotein, *ibid.*, 1928, 47, 458.

ses constituants : le chlore et le brome provoquent une rapide coagulation ; l'iode à l'état pulvérulent peut stériliser le lait sans coagulation de la caséine. Il se produit en même temps des combinaisons halogénées de la caséine ; le lactose est oxydé partiellement ; les teneurs en extrait, cendres et acide sont augmentées ; seule la graisse semble ne subir aucune influence sensible.

A. Action du chlore.

MINET (1) a étudié l'action du chlorure de chaux, surtout en vue de la stérilisation du lait ; des solutions à 4% de chlorure de chaux titrant 29.9% de chlore actif (ou pour mieux dire 6.7% d'oxygène actif (2)) n'ont guère donné de résultats favorables, même en quantité de 3 cm³ de solution pour 100 cm³ de lait. Nul doute, en effet, que le chlorure de chaux oxyde rapidement certains des constituants du lait, et se trouve par suite rapidement décomposé.

Le gaz chlore provoque à froid une rapide coagulation de la caséine ; le précipité est une caséine chlorée contenant 12.2% d'azote et 11.6% de chlore.

Analyse du précipité après filtration, lavage et dessiccation : substance : 0 gr., 1634 ; azote (Kjeldahl) : 0 gr., 0199, soit 12.2%. Substance : 0 gr., 0183 ; chlore (méthode ter Meulen) : 0 gr., 00213, soit 11.6%.

Dans mes recherches sur la chlorocaséine (3) j'ai obtenu les produits suivants :

dans un milieu de tétrachlorure de carbone : 10,5% N. et 32% Cl.

en présence d'eau à 18° C. : 11,6% N. et 26,4% Cl.

en présence d'eau à 61° C. : 10,3% N. et 21,6% Cl.

en présence d'hydroxyde de potassium : 13,4% N. et 16,1% Cl.

en présence d'éthanol : 11,5% N. et 18,6% Cl.

Tous ces produits sont plus riches en chlore que ceux qui se produisent quand le lait est traité par le chlore gazeux.

Le filtrat a été examiné séparément, et comparé au sérum obtenu sur le même lait par l'action de l'acide acétique :

Dans 100 cc.	Sérum par l'acide acétique	Sérum par le chlore
Extrait	5,706 gr.	5,918 gr.
Cendres	0,679 gr.	0,766 gr.
Lactose (polarisation).....	4,880 gr.	4,260 gr.
Lactose (Fehling)	—	4,182 gr.
Acidité (phénolphtaléine)	18,2 cc. ⁿ / ₁₀	47,8cc. ⁿ / ₁₀
Chlore	0,087 gr.	1,741 gr.
Chlore dans les cendres.....	0,075 gr.	0,177 gr.

(1) *Journ. Roy. Army Med. Corps*, 1925, 44, 116.

(2) Oxygène actif = chlore actif \times 0,225.

(3) Chlorocaseine, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1926, 45, 825.

Les teneurs en extrait, cendres et chlore augmentent. La quantité de lactose diminue et l'acidité croît. La teneur en chlore dans le sérum par le chlore comporte une augmentation de $1.741 - 0,087 = 1.654$ gr., et pour les cendres de $0,177 - 0,075 = 0,120$ gr. La majeure partie du chlore est ainsi volatilisée au cours de l'incinération.

B. Action du brome.

Le lait écrémé traité par le brome coagule rapidement; la partie coagulée est constituée par de la bromocaséine, contenant 12,1% d'azote et 21,3% de brome :

Analyse du précipité après filtration, lavage et dessiccation : substance : 0 gr., 1734; azote (Kjeldahl) : 0 gr., 0210 ou 12,1%. Substance : 0 gr., 0263; brome (ter Meulen) : 0 gr., 0056 ou 21,3%.

HOPKINS et PINKUS (1) ont obtenu aux dépens de la caséine une combinaison bromée contenant 11,17% de brome, plus pauvre donc en brome. Par le traitement de la caséine par le brome en présence de tétrachlorure de carbone j'ai obtenu une bromocaséine (2) contenant 9,6% d'azote et 35% de brome; au cours de l'étude de cette combinaison j'ai préparé ainsi les bromocaséines suivantes :

dans un milieu de tétrachlorure de carbone : 9,6% N. et 35% Br.

en présence d'eau à 18°C. : 12,7% N. et 11,6% Br.

en présence d'eau à 61°C. : 11,2% N. et 9,7% Br.

en présence d'hydroxyde de sodium : 14,2% N. et 8,1% Br.

en présence d'éthanol : 12,2% N. et 14,7% Br.

Le filtrat séparé du précipité bromé présente les caractères suivants, comparés avec ceux que donne l'acide acétique :

Dans 100 cc.	Sérum par l'acide acétique	Sérum par le brome
Extrait	5,706 gr.	6,496 gr.
Cendres	0,679 gr.	0,801 gr.
Lactose (polarisation).....	4,880 gr.	2,660 gr.
Lactose (Fehling)	—	2,430 gr.
Acidité (phénolphtaléine)	18,2 cc. $\frac{n}{10}$	49,8 cc. $\frac{n}{10}$
Chlore	0,087 gr.	0,087 gr.
Chlore dans les cendres.....	0,075 gr.	0,075 gr.
Brome.....	—	3,112 gr.
Brome dans les cendres	—	0,200 gr.

De même que par le traitement par le chlore, le brome provoque une augmentation de la teneur en extrait, cendres et halogènes. La teneur en lactose est notablement diminuée, plus que par le traitement par le chlore. Une partie du brome est fixée dans les cendres.

(1) *Ber. deut. chem. Ges.*, 1898, 31, 1311.

(2) Bromocaséine. *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1925, 44, 900.

C. Action de l'iode.

L'action de l'iode sur la caséine a fait l'objet de plusieurs recherches ; on a obtenu ainsi des iodocaséines contenant de 7 à 7,5% d'iode (1), 5,7% d'iode (2), de 11,3 à 13,5% d'iode (3). HOFMEISTER pense (4) que l'iode est fixé dans le noyau cyclique de la molécule ; en effet, la tyrosine se combine facilement avec l'iode et forme des combinaisons mono et biiodées, et la décomposition de l'iodocaséine donne naissance à de la diiodotyrosine. Selon PAULY (5) la plus grande partie de l'iode est combinée de manière labile. BLUM et STRAUSS (6) pensent qu'une partie de l'iode est labilement combinée et facile à éliminer par l'acide sulfureux, tandis qu'une autre partie est solidement fixée à un noyau imidazol. LIEBEN et LASZLO (7) ont étudié la question à la lumière de la chimie colloïdale ; ils ont fait agir à froid une solution d'iode $\frac{n}{10}$ sur de la caséine dissoute dans de l'hydroxyde de sodium. Après dialyse, le protide restant est précipité par l'acide acétique, et dans le précipité il ne se trouve que 4% d'iode. L'iode est absorbé jusque 20,4% par la caséine, mais peut en être extrait par l'alcool presque complètement. LIEBEN et LASZLO concluent de leurs constatations qu'il s'agit essentiellement d'un phénomène d'adsorption.

Par l'action directe de l'iode dissous dans le tétrachlorure de carbone, je n'ai pu obtenir de l'iodocaséine. En faisant agir de l'iode en poudre sur du lait dans lequel la caséine se trouve à l'état naturel, sans ajouter de dissolvant pour éviter les réactions secondaires, j'ai constaté qu'au bout de quelques jours l'iode était combiné ; après addition de 0 gr., 25 d'iode à 100 cm³ de lait cru, le lait avait repris sa couleur initiale. En répétant les additions d'iode, le lait a coagulé à température ordinaire après introduction totale de 1 gr. d'iode pulvérulent dans 100 cm³ de lait. A la température de 61°C., 0 gr., 5 de poudre d'iode provoquent la coagulation de 100 cm³ de lait après 5 heures, et l'iode est complètement absorbé au bout de 24 heures. Il va sans dire qu'il faut fréquemment agiter les récipients dans lequel son fait agir la poudre d'iode sur le lait.

De petites quantités d'iode ne sont pas susceptibles de stériliser complètement le lait. Si on traite le lait par de l'iode, il se produit une coagulation au bout de 6 semaines pour des concentrations de 0,09 et de 0 gr., 10 d'iode dans 100 cm³ de lait ; après 1 an j'ai trouvé pour 0 gr., 08 d'iode, dans 100 cm³ de lait non coagulé, une acidité de 5,1 cm³ $\frac{n}{10}$ pour 10 cm³ de lait. Les résultats de l'examen bactériologique

(1) Blum, *Zeitschr. physiol. Chem.*, 1898, 26, 298.

(2) Liebrecht, *Ber. deut. chem. Ges.* 30, 1824.

(3) Oswald, *Hofmeister Beiträge* 1903, 3, 514.

(4) *Zeitschr. physiol. Chem.*, 24, 159.

(5) *Ber. deut. chem. Ges.*, 43, 2243.

(6) *Zeitschr., physiol. chem.*, 1920, 112, 111.

(7) *Biochem. Zeitschr.*, 1925, 159, 110.

étaient indécis et variables. Il serait intéressant de poursuivre cette étude tant au point de vue de la stérilisation du lait que de l'introduction d'iode dans une combinaison organique, chose intéressante au point de vue thérapeutique.

J'ai étudié les variations chimiques produites par la poudre d'iode, après 5, 10 et 15 jours, en ajoutant périodiquement l'iode et en secouant fréquemment. Après 5 jours j'avais introduit 0,5 gr. d'iode dans 100 cm³, après 10 jours une 2^e quantité de 0 gr., 25 et après 15 jours une 3^e quantité de 0 gr., 25 d'iode pour 100 cm³ de lait. Le lait n'était pas coagulé. Les dosages ont été effectués d'après les méthodes habituelles : le lactose par polarisation, la caséine par précipitation acétique, l'acidité par alcalimétrie sans et après traitement par du sulfite neutre de sodium, la concentration en ions d'après la méthode que j'ai décrite antérieurement (1), en précipitant par de l'alcool et une trace de chlorure de baryum et en employant les colorants de Michaelis, Tous les résultats des tableaux suivants sont exprimés par rapport à 100 cc. Il est

Action de l'iode sur le lait entier.

Dans 100 cc. après jours	1 ^{re} série				2 ^e série				3 ^e série			
	0	5	10	15	0	5	10	15	0	5	10	15
Gr. extrait	11.76	12.03	12.36	12.41	11.28	11.59	11.67	11.81	11.93	12.00	12.12	12.34
Gr. cendres	0.68	0.70	0.71	0.73	0.61	0.63	0.62	0.70	0.68	0.71	0.71	0.72
Gr. lactose	4.56	4.56	4.56	4.56	4.75	4.75	4.69	4.75	4.56	4.63	4.88	4.63
Gr. graisse	3.05	3.16	2.95	3.03	2.76	2.74	2.67	2.65	3.33	3.22	3.40	3.28
Gr. caséine	2.80	3.06	3.17	3.36	2.98	3.54	3.49	3.55	2.92	3.18	3.23	3.50
Cm ³ acidité $\frac{n}{10}$	15	59	63	63	16	46	64	81	15	51	66	82
Cm ³ acidité $\frac{n}{10}$ (après sulfite)	15	50	54	59	16	45	61	79	15	50	62	80
pH	—	—	—	—	5.7	5,3	4.9	4.9	6.0	5,5	5,5	4,5

facile de constater que l'augmentation porte sur les teneurs en extrait, cendres, caséine et acidité ; l'iode est combiné aux matières minérales et à la caséine. J'ai examiné de plus près cette combinaison avec la caséine ; après avoir traité 100 cm³ de lait centrifugé successivement par 0,5 gr., 0,25 gr. et 0,25 gr. de poudre d'iode, j'ai, après 6 semaines, séparé la caséine coagulée par filtration, et après lavage avec une

Action de l'iode sur le lait centrifugé.

Dans 100 cc. après jours	1 ^{re} série				2 ^e série				3 ^e série			
	0	5	10	15	0	5	10	15	0	5	10	15
Gr. extrait	8.79	9.66	10,08	10.16	8.46	8.95	9.19	9.20	9.0	9.12	9.67	9.82
Gr. cendres	0.65	0.66	0.67	0.71	0.62	0.62	0.63	0.68	0.71	0.72	0.78	0.79
Gr. lactose	4.56	4.56	4.56	4.56	4.18	4.18	4.18	4.18	4.69	4.72	4.69	4.69
Gr. caséine	3.01	3.14	3.22	3.65	2.88	2.93	2.95	3.15	3.21	3.43	3.56	3.62
Cc. acidité $\frac{n}{10}$	17	68	69	75	17	48	65	86	18	56	68	88
Cc. acidité $\frac{n}{10}$ (après sulfite)	17	53	63	66	17	47	63	84	18	56	68	84
pH	—	—	—	—	5.5	4.9	4.8	4.8	5.9	5.4	4.7	4.5

(1) Les indicateurs et l'acidité réelle du lait. *Le lait*, 1927, 7, 140.

solution de sulfite, avec de l'eau, de l'alcool et de l'éther, puis après dessiccation, j'ai analysé la poudre jaunâtre obtenue ; c'est une caséine iodée contenant 12,14% d'azote et 19,8% d'iode.

Analyse : substance : 0 gr., 2017 ; azote (Kjeldahl) : 0 gr., 0245 N., soit 12,14%. Substance : 0 gr., 0321 ; iode (ter Meulen) : 0 gr., 00635, soit 19,8%.

Cette iodocaséine contient la même quantité d'iode que celle de LIEBEN et LASZLO obtenue par l'action d'une solution d'iode sur une solution alcaline de caséine ; je n'y trouve pas les caractères de labilité signalés par ces auteurs.

D. Action des halogènes sur le lactose.

Les recherches concernant l'action des halogènes sur le lait montrent que le lactose subit une diminution notable de la part du chlore et du brome ; l'iode semble sans influence. J'ai sur des solutions de lactose à 10 G.V.%, donnant après stabilisation du pouvoir rotatoire un degré saccharimétrique de 47,5 (Laurent, tube de 20 cm) fait agir le chlore gazeux, le brome liquide et l'iode solide ; j'ai employé dans chacun des cas 150 cm³ de solution de lactose, maintenue à froid.

Avec le chlore gazeux, la polarisation diminue rapidement ; j'ai maintenu du chlore en faisant passer du chlore, chaque fois qu'il était combiné et que le liquide devenait brun ; le degré saccharimétrique a passé à +6, puis à -6, -10, pour se relever à -3,5 et se stabiliser à -1°. Au bout de plusieurs semaines, il s'était produit une poudre cristalline insoluble que j'ai séparé par filtration ; j'ai obtenu ainsi 2 gr. de substance blanche, que j'ai purifiée par cristallisation au moyen de 250 cm³ d'eau bouillante et j'ai recueilli alors 1 gr., 1 d'un produit cristallisé blanc. Il y avait lieu de supposer qu'il s'était formé de l'acide lactobionique C₁₂H₂₂O₁₂ ou de l'acide mucique C₆H₁₀O₈. J'ai dissous 0 gr., 0549 de substance dans une quantité suffisante d'eau pour permettre la solution complète, et j'ai titré par la soude ⁿ/₁₀ en présence de phénolphtaléine ; j'ai employé ainsi 5 cm³, 1 ⁿ/₁₀. En outre le point de fusion est 210° C. Ces données concordent parfaitement avec celles que doit fournir l'acide mucique : calculé pour C₆H₁₀O₈=210, 0 gr., 0549 d'acide mucique sont neutralisés par 5,2 cm³ ⁿ/₁₀ ; le point de fusion est 210° C. Le produit obtenu est donc de l'acide mucique.

Avec le brome, la polarisation a diminué également pour atteindre +4 après 5 mois ; il se produit sans doute aussi de l'acide mucique, mais je n'ai pas pu recueillir de produit cristallin insoluble. Dans le cas de l'iode, le pouvoir rotatoire ne s'était abaissé, après 5 mois, que de 47,5 à 46,5 degrés saccharimétriques ; le lactose était donc resté sensiblement intact.