

# LE LAIT

REVUE GÉNÉRALE DES QUESTIONS LAITIÈRES

## SOMMAIRE

### Mémoires originaux :

J. BRIGANDO. — Recherches sur la caséine (à suivre) . . . . .	657
W. M. BOGDANOFF. — L'influence des différentes températures de pasteurisation du lait sur le développement des microbes du type <i>Streptococcus lactis</i> et <i>Bacterium casei</i> . . . . .	677
M <sup>me</sup> C. VINCENT et J. VIAL. — Contribution à l'étude de la lactation humaine (à suivre) . . . . .	686
E. HAGLUND, E. SANDBERG et Chr. BARTHEL. — Sur l'influence de différents facteurs sur la tendance à la fermentation gazeuse précoce du fromage (à suivre) . . . . .	697
SONOKE KNUDSEN et M. JENSEN. — Quelques recherches sur la conservation du beurre (à suivre) . . . . .	708
B. VAN DER BURG. — Le liquide dans le beurre (à suivre) . . . . .	718
M. LESBOUYRIES, ADAM et ARGOUD. — Mammite colibacillaire paraplégique de la vache . . . . .	729
Ch. PORCHER. — L'infection lactente de la mamelle et ses réveils. Les moyens de la dépister (fin) . . . . .	734

### Bibliographie analytique :

1 <sup>o</sup> Les livres . . . . .	746
-------------------------------------	-----

2 <sup>o</sup> Journaux, Revues, Sociétés savantes . . . . .	750
3 <sup>o</sup> Brevets . . . . .	763

### Bulletin bibliographique :

Journaux, Revues, Sociétés savantes . . . . .	765
---	-----

### Documents et informations :

Société Alfa-Laval. — Sur les pasteurisateurs instantanés . . . . .	772
H. STASSANO. — Quelques réflexions . . . . .	786
Rapport du Laboratoire de Chimie de « Preussische Versuchs-und Forschungsanstalt für Milchwirtschaft in Kiel » sur l'appareil Stassano de la laiterie Kolding (W. MOHR) . . . . .	791
G. S. WILSON. — Le classement du lait aux Etats-Unis d'Amérique . . . . .	793
Le lait pasteurisé et la vente en bouteilles . . . . .	805
L'acier inoxydable en laiterie . . . . .	806
Au sujet de l'appellation « Stassanisation » . . . . .	808
Instruction concernant la production, la vente et le transport du « lait garanti » en Russie (U. R. S. S.) . . . . .	809
Production de la margarine en Suède . . . . .	812
Une nouvelle loi laitière au Danemark . . . . .	813
Correspondance . . . . .	815

## MÉMOIRES ORIGINAUX (1)

### RECHERCHES SUR LA CASÉINE

par Mlle J. BRIGANDO

Docteur ès Sciences de l'Université de Lyon,  
Chef de Travaux à l'Institut des Recherches Agronomiques.

La caséine est la matière protéique principale du lait de vache et, d'une façon générale, de tous les laits de mammifères, quels qu'ils

(1) Reproduction interdite sans indication de source.

soient. Elle a sa pleine valeur nutritive dans le lait ou dans les dérivés du lait qui appartiennent à l'alimentation humaine : fromages les plus variés, produits industriels comme les laits concentrés ou les laits en poudre. Mais toutes les fois qu'on a voulu isoler cette substance pour des fins diététiques ou thérapeutiques, on n'a obtenu que de faibles résultats ; les diverses préparations lancées naguère sur le marché de la pharmacie et qui, le plus souvent, n'étaient que des caséinates, n'ont pas eu de succès durable et, en somme, de ce côté, on a enregistré un échec. La caséine dite *alimentaire* qui est préparée encore aujourd'hui, mais dont les débouchés sont très limités, sert surtout à la fabrication de pains de régime.

Les utilisations de la caséine isolée du lait sont très éloignées de celles qu'*a priori* on pouvait attacher à cette protéine, en raison de sa composition et de son origine, et *ce sont des industries non alimentaires qui consomment la presque totalité de la caséine fabriquée dans le monde.*

L'importance industrielle de la caséine dérive des multiples emplois auxquels on la destine et qui peuvent se placer sous deux chefs principaux :

a) *La caséine-acide* dans l'industrie des colles, des enduits et du papier couché et dans l'obtention d'une solution mixte protéocellulosique (1) ;

b) *La caséine-présure* dans l'industrie des matières plastiques.

Ajoutons que la caséine, ou mieux, ses composés, ont été également utilisés dans l'industrie des textiles pour la fabrication des apprêts, dans celles des cirages et du linoléum. On a pensé aussi à s'en servir pour clarifier le vin, faire des films ininflammables ou réduire l'inflammabilité des films en celluloïd, etc.

**HISTORIQUE.** — C'est sur le terrain des substances plastiques que la caséine est entrée dans le domaine industriel (2).

En 1885, un Américain, Emery Edwin CHILDS, prit un brevet en Allemagne sur la production d'une substance plastique, en partant du caillé obtenu en laiterie. Il ne semble pas qu'il vit alors l'importance de sa découverte ; celle-ci sembla sommeiller.

En 1897, comme le rapportent K. WERNICKE (3) et E. STICH (4),

(1) LOISELEUR et VELLUZ. Préparation et propriétés d'une soie artificielle mixte protéocellulosique. *Chimie et Industrie*, 1932, 28, 538.

(2) Nous avons puisé des renseignements pour cet historique dans : Edwin SUTERMEISTER : *Casein and its industrial applications*. The Chemical Catalog. Ed. New-York, 1924. Lire en particulier : Chapitre 6, *Casein Plastics* par George H. BROTHER, p. 142.

(3) Kunsthorn Marke « Galalith » und Seine Verwendung, *Kunststoffe*, 1912, 2, 181.

(4) Über die Herstellung von plastischen Massen insbesondere von Galalith and Kasein. *Kunststoffe*, 1915, 5, 158.

il y eut des demandes de fabrication de tableaux d'enseignement, blancs au lieu d'être noirs ; une maison d'édition s'occupait, à ce moment, de fabriquer ces cartons blancs en les recouvrant d'un enduit de caséine. KRISCHE pria un chimiste, A. SPITTELER, d'étudier la question et ce dernier trouva qu'en utilisant la caséine dans certaines conditions, on obtenait une substance souple, analogue à la corne et insoluble, laquelle fut protégée par un brevet allemand. Les années qui suivirent montrèrent que le fait était capital et les brevets furent achetés par une grande société allemande de caoutchouc, dont le siège est à Harbourg et à Vienne. En 1900, les brevets furent vendus pour la France à Auguste PELLERIN. Le nom *galalithe* fut choisi pour désigner la nouvelle substance. En 1904, les intérêts français et allemands se soudèrent pour former une société commune. Depuis la guerre, cette société a subi des modifications diverses et des concurrences se sont créées dans le monde.

En somme, il n'y a qu'une trentaine d'années tout au plus que l'industrie de la galalithe, mot qui est devenu en quelque sorte spécifique, a été créée. Pour son essor, il importait que l'on fabriquât une bonne matière première. Le développement de l'industrie beurrière dans les Charentes fut suivi parallèlement de celui de l'industrie de la caséine. La Société de la Galalithe faisait venir ses matières premières d'Autriche-Hongrie ; mais en raison d'un droit de douane qui entraîna des difficultés, un tchèque, KIRCHNER (5), eut l'idée d'implanter la fabrication de la caséine dans les Charentes. En fait, c'est un Wurtembergeois, ZIERN, qui, dès le début, fut l'âme de l'affaire dont peu après M. BEAU (6) fut l'animateur. Ce sont ZIERN et BEAU qui, à Surgères d'abord, dans différentes laiteries de Touraine et de Normandie ensuite, se sont employés à organiser la fabrication de la caséine. Certaines laiteries coopératives des Charentes fondèrent ensuite l'Union des caséineries coopératives de Surgères où se trouve installée une usine modèle.

Par la suite, la préparation industrielle de la caséine s'étendit dans d'autres provinces de la France et l'on peut dire que toute laiterie coopérative qui ne fait pas de fromage, mais uniquement du beurre, est amenée nécessairement à fabriquer de la caséine lorsque le lait écrémé n'est pas dirigé sur une porcherie. Beaucoup de ces laiteries envoyaient dessécher leur caillebotte dans une usine voisine mieux agencée ; maintenant que l'industrie mécanique met à leur disposition des appareils de dessiccation de faible rendement et d'encombrement limité, elles procèdent elles-mêmes à cette opération. Cette multiplicité de petits établissements qui s'adonnent

(5) Voir : P. DORNIC et A. CHOLLET. *Lait, beurre et dérivés*, 1926, p. 410.

(6) Communication personnelle.

à la fabrication de la caséine nous permet, dans une certaine mesure, de comprendre l'écroulement des prix de ces dernières années,

\* \* \*

A lire les ouvrages, mémoires et communications qui parlent de la caséine, on emporte cette impression que des confusions regrettables sont faites, que la distinction entre les deux sortes de caséine : la *caséine-acide* et la *caséine-présure*, n'est point établie toujours comme il le faudrait, parce que les conceptions auxquelles on fait appel ont une base scientifique qui manque trop souvent de solidité. Il est cependant des publications (7) dont la richesse de documentation est grande, et nous y emprunterons beaucoup pour ce travail dont le but essentiel est de transporter sur le terrain industriel les acquisitions du laboratoire.

Avant de rédiger cette étude, nous nous sommes rendue dans des centres de fabrication de la caséine, nous avons parlé avec des industriels à l'esprit averti dont la perspicacité permettait de se rendre compte du retentissement des incidents de la fabrication sur la qualité du produit obtenu.

Nous avons dépouillé aussi avec la plus grande attention le livre de SUTERMEISTER (2), celui de SCHERER (8) et celui de TAGUE (9). Nous nous sommes efforcée de ne laisser aucun travail nouveau de côté, dès l'instant qu'il contient des renseignements utiles à notre étude.

Nous dirons également merci à M. BILLIEZ, directeur de la caséinerie de Luçon (Vendée), pour l'accueil qu'il nous a réservé lorsque nous sommes allée nous rendre compte sur place de ce qu'était la fabrication de la caséine.

#### NATURE DE LA CASÉINE. ÉTAT DANS LE LAIT.

Les développements qui suivent sont empruntés au travail de Ch. PORCHER rappelé ci-dessus. Nous nous sommes efforcée de faire une synthèse aussi dense que possible des faits importants relevés par cet auteur afin de situer la caséine dans le lait. Disons une fois pour toutes qu'il ne s'agit ici que du lait de vache.

C'est dans la caséine que réside l'essentiel du phénomène de la coagulation par la présure. Pas de caséine, pas de caillage labique. Mais l'inverse n'est pas fatal, car un lait contenant cependant de la caséine, même à un taux assez élevé, peut très bien ne pas coaguler

(7) Ch. PORCHER. *Le lait au point de vue colloïdal*. Th. Doct. ès-Sc. physiques. Lyon 1929 et *Le Lait*, 1929, 1930, 1931, 9, 10 et 11.

(8) Robert SCHERER. *Das Kasein*. U. Hartleben. Ed. Vienne & Leipzig, 1919.

(9) E. L. TAGUE. *Casein. Its preparation, chemistry and technical utilization*. D. Van Nostrand Co., New-York, 1926.

par la présure. Nous nous trouvons alors placés dans des conditions anormales ou pathologiques.

La chimie colloïdale du lait est dominée nettement par le phénomène de *protection* dont l'intensité est liée étroitement à la proportion du colloïde protecteur, essentiellement la globuline, vis-à-vis de celle du colloïde protégé. C'est cette proportion qui nous permet de comprendre l'allure de certains laits vis-à-vis de la présure. Dans le lait de vache, le taux de la globuline est si faible, — quelques centigrammes par litre —, que la protection exercée par les globulines est hors de cause. Mais si cette proportion s'exagère, il n'en est plus ainsi et la coagulation du lait est gênée, entravée ; les rendements lors de l'emprésurage sont diminués et le produit obtenu de moins bonne qualité. C'est ce qu'on observe : a) avec les *laits colostraux*, c'est-à-dire recueillis dans les premiers jours qui suivent la naissance ; b) avec les *laits de fin de lactation*, alors que les traites sont ralenties ou espacées et qu'on est à la veille d'« assécher » la vache, c'est-à-dire de tarir sa sécrétion, et c) avec des *laits de mammites*. Dans un cas comme dans l'autre, la proportion de globuline s'exagère nettement dans le produit sécrété.

Les techniques des fabrications fromagères et caséinières (caséine-présure) ont à la base le même phénomène, l'emprésurage. L'allure de la coagulation, la fermeté du caillé, sont conditionnées par les mêmes causes ; c'est dire que l'industrie de la caséine peut connaître aussi les mauvaises fabrications tenant à une proportion plus ou moins grande de laits colostraux ou de laits de mammites chroniques. Au total, ces incidents sont plus rares que dans l'industrie fromagère parce qu'on opère sur des laits de mélange, en grande cuve, et, le plus souvent, assez acides.

#### ETAT DE LA CASÉINE DANS LE LAIT.

Dans le lait, en face des bases : soude, potasse, chaux, magnésie, se trouvent des acides : phosphorique, chlorhydrique, carbonique, citrique, *auxquels la caséine doit nécessairement être ajoutée puisqu'elle jouit de toutes les propriétés d'un acide*. Des renseignements de la plus grande utilité nous sont donnés par l'étude de la répartition, dans le lait, de la caséine, de l'acide phosphorique et de la chaux (10). Cette répartition a fait l'objet de nombreuses recherches s'appuyant principalement sur des méthodes physiques qui permettent, lorsqu'elles sont judicieusement employées et interprétées, d'avoir d'elle une notion exacte. Ces recherches nous montrent que l'acide phosphorique et la chaux sont cristalloïdaux, pour une part, et colloïdaux pour le reste, et qu'en ce qui concerne les relations de l'un

(10) Ch. PORCHER et M<sup>lle</sup> J. BRIGANDO. L'état de la chaux et de l'acide phosphorique dans le lait de vache. *C. R.*, 1932, 194, 1539.

et de l'autre avec la caséine, les faits nous mettent dans l'obligation d'admettre que la caséine *en son entier*, l'acide phosphorique et la chaux *en partie*, sont rassemblés dans un complexe *caséinate de calcium + phosphates de calcium* en lequel réside la propriété biochimique caractéristique du lait, celle de faire bloc sous l'action de la présure.

Quand on filtre du lait sur une bougie de porcelaine, on recueille, d'une part, un liquide : *le sérum* qui traverse la paroi poreuse de la bougie et renferme tous les cristalloïdes du lait ainsi qu'une partie de l'albumine et, d'autre part, *un enduit* fait essentiellement de caséinate calcique et de phosphate bicalcique.

*En délayant cet enduit dans le sérum*, on reconstitue le lait originel qui coagule sous l'action d'une présure dialysée, débarrassée de toute charge saline. *Par contre, en délayant cet enduit dans de l'eau distillée*, on réalise bien une liqueur homogène et laiteuse, mais elle ne coagule plus par l'apport de la présure ci-dessus ; tout au plus obtient-on, et encore tardivement, quelques flocons ; ces derniers ne sont pas retrouvés quand cette liqueur laiteuse est filtrée à son tour sur une bougie de porcelaine et qu'on la reconstitue en délayant dans de l'eau distillée le nouvel enduit obtenu. Si l'on ajoute à la liqueur du premier et du second délayages dans l'eau distillée, un peu d'un sel soluble de calcium dont l'anion importe peu, la coagulation par la présure se fait en un bloc, comme celle du lait lui-même. Le sel en question peut être indifféremment : chlorure, acétate, lactate, nitrate, citrate, phosphate mono- ou bicarbonate.

Les rares flocons constatés lors de l'emprésurage du délayage du premier enduit, tiennent à ce que celui-ci avait retenu dans ses mailles des traces de sels solubles de calcium du lait même : citrate tricalcique, phosphate monocalcique.

Le recours à la filtration sur bougie de porcelaine nous montre bien que la caséine existe, dans le lait de vache, sous la forme d'un sel calcique. Aussi, n'avons-nous pas manqué d'être surprise en lisant une note de M. PIETTRE (11) concluant ainsi : « La conception actuelle de la caséine dans laquelle la chaux serait liée à un oxhydrile phosphorique, apparaît désormais comme beaucoup moins certaine. Dans le lait, toute la chaux colloïdale semble donc exister à l'état de phosphate tricalcique. » Si cette conception devait être acceptée, ce serait une transformation profonde dans la façon de concevoir la répartition de la chaux et de l'acide phosphorique dans le lait. Nous ne pouvons souscrire à l'opinion de M. PIETTRE quand il vient dire : « les relations entre les diverses substances colloïdales et

(11) M. PIETTRE. A propos de l'état physique des phosphates calciques dans le lait ; le fractionnement de leurs micelles conduit à l'existence de la caséine libre de chaux et de combinaison phosphatée calcique. *C. R.*, 1931, **193**, 1041.

notamment entre caséine, chaux et phosphates calciques exigent encore, après tant de travaux, de nouvelles recherches. » C'est faire vraiment bon marché d'études consciencieusement menées et qui emportent la conviction par l'excellence des méthodes auxquelles elles ont eu recours (12). N'en est-il pas de plus probantes en effet que la filtration sur bougie de porcelaine, l'ultra-filtration, la dialyse contre de l'eau distillée, la centrifugation, parce qu'elles ne touchent en rien aux équilibres du lait et qu'elles laissent les constituants de celui-ci dans l'état qu'ils possèdent dans le lait lui-même.

Etablir l'exacte répartition de la chaux et de l'acide phosphorique dans ses relations avec la caséine, c'est fixer l'un des points les plus importants de la structure du lait. Pour cela, nous devons recourir à des moyens physiques comme ceux que nous venons de rappeler et, bien entendu, *il nous faut absolument rester dans les limites que l'emploi de ces moyens nous impose et ne faire intervenir aucune masse chimique étrangère, aucun apport salin susceptible de troubler considérablement, au point de les déformer tout à fait, les équilibres antérieurs.* Or, nous devons constater que ce n'est pas ce qu'a fait M. PIETTRE qui a procédé à la dialyse du lait en présence d'une quantité considérable de citrate de sodium : 35 gr. par litre. Quand on ajoute à du lait un sel sodique quelconque, *a fortiori* le citrate de sodium neutre qui renferme trois ions Na, l'opacité du lait disparaît pour ainsi dire complètement. *Il y a double décomposition entre le caséinate calcique du lait et le citrate trisodique.* La caséine du caséinate calcique passe presque en son entier, en raison de la forte masse de citrate trisodique apportée, à l'état de caséinate sodique et nous savons que les solutions de ce dernier sont translucides. De son côté, la chaux du caséinate calcique qui, dans ce sel, est colloïdale et micellaire, en passant à l'état de citrate tricalcique change d'aspect et devient cristalloïdale et dialysable. Le même phénomène en son essence intervient entre les phosphates calciques et le citrate trisodique. Si l'on fait les calculs des quantités de soude correspondant à 35 gr. de citrate trisodique et de chaux relevant du caséinate, on constate une disproportion considérable dans les masses de l'une et de l'autre base. En chiffres ronds, nous avons 40 molécules de soude dans le citrate trisodique pour une seule molécule de chaux du caséinate.

Dans ces conditions, nous comprenons, lorsque nous soumettons à la dialyse le mélange du lait et du citrate sodique, que la plus grande partie de la chaux passe à travers la membrane. Une expérience de Ch. PORCHER (13) aurait dû éclairer M. PIETTRE dans ses recherches. En voici le détail :

(12) Ch. PORCHER. *Le lait au point de vue colloïdal.* Voir p. 84 et suivantes.

(13) Ch. PORCHER. *Le lait au point de vue colloïdal*, p. 399.

« A 20 cm<sup>3</sup> de caséinate à 500 (1 gr. 66 % de chaux pour 100 gr. de caséine), nous avons ajouté 0 gr. 055 de NaCl et mis à dialyser contre de l'eau fixe. Un témoin est placé dans les mêmes conditions, mais en l'absence de NaCl. On porte à la glacière.

« Après 18 heures de dialyse, le caséinate témoin a gardé son aspect blanc blanc laiteux, mais le caséinate chloruré est devenu plus limpide ; il est très opalescent.

« On dose la chaux dans l'eau des dialyseurs. Le caséinate témoin n'en a pas laissé passer la moindre trace, alors que le caséinate chloruré a laissé passer, pour 20 cm<sup>3</sup> de caséinate dialysé, 0 gr. 0096 de chaux.

« Or, la chaux correspondant aux 20 cm<sup>3</sup> du caséinate était de 0 gr. 010.

« Puisque presque toute la chaux a dialysé, c'est qu'une double décomposition est intervenue entre le caséinate de calcium et le chlorure de sodium. Celle-ci a été presque totale parce que, en face de 0 gr. 010 de chaux, nous avons 0 gr. 055 de NaCl, c'est-à-dire, au point de vue moléculaire, 1/6 d'une molécule de chaux, en chiffres ronds, s'opposant à presque une molécule de chlorure de sodium.

« Il importait de doser parallèlement le chlore dans l'eau du dialyseur. On en a retrouvé, traduit en NaCl, 0 gr. 0505 au lieu de 0 gr. 055, soit presque tout le chlore apporté par NaCl. »

Dans cette expérience, les quantités de soude apportées par le chlorure de sodium n'étaient, moléculairement, que 6 fois plus fortes que celles de la chaux du caséinate, mais non pas 40 fois comme dans l'expérience ci-dessus réalisée sur le lait par M. PIETTRE.

Des doubles décompositions de cet ordre ne doivent pas nous surprendre ; elles ne sont point rares en chimie colloïdale (14).

\* \* \*

#### LE COMPLEXE CASÉINATE CALCIQUE + PHOSPHATE BICALCIQUE EN FACE DE L'ACIDIFICATION ET DE L'EMPRÉSURAGE.

De tous les développements qui précèdent, on est donc conduit à admettre qu'il existe réellement dans le lait un complexe fait de caséinate calcique et de phosphate calcique insoluble.

C'est sur lui que porte :

- a) L'action des acides ;
- b) L'action de la présure.

L'acide qui l'attaque est de formation spontanée dans la fermentation lactique ou est volontairement apporté. *Il y a, dans l'un et l'autre cas, une modification considérable de la réaction du milieu. L'attaque par la présure du même complexe est déclenchée par un agent biochimique ; elle n'exige et n'entraîne pas nécessairement de modification dans la réaction originelle du lait.*

(14) G. BARBIER. Le potassium dans les solutions du sol et l'échange de cations. *Annales agronomiques*, sept.-oct. 1932.

Nous avons donc là deux processus tout à fait dissemblables :

1° Par l'agent déterminant ;

2° Par les circonstances dans lesquelles celui-ci développe son action ;

3° Par le résultat obtenu.

L'acidification aboutit à la *caséine-acide* ; l'emprésurage, à la *caséine-présure*.

**LE CARACTÈRE OBJECTIF DE LA FERMENTATION LACTIQUE ET DE L'EMPRÉSURAGE.** — Voyons ce qui se passe lorsqu'on laisse un lait s'acidifier spontanément à une température convenable, comme suite au développement dans sa masse de la fermentation lactique, et comparons-le à ce que l'on observe lorsqu'on emprésure du lait.

L'acidification lactique *spontanée* se développe *graduellement et lentement*, puisqu'elle demande, selon la température du milieu, entre 10 et 48 heures pour aboutir à une acidité suffisante. Dans ce cas, *le lait fait bloc*. La masse formée occupe tout le volume initial. A sa surface et tout autour, on aperçoit une légère couche de sérum jaune verdâtre. Cette masse est brisée en petits morceaux qui sont cuits et lavés avant de les sécher.

Lorsqu'on prépare de la caséine-présure, on porte le lait à une température convenable vers 35° ; on pourrait aller à 40°, puisque c'est la température optimum d'action du ferment. On ajoute une quantité déterminée de présure ; on agite pour répartir uniformément le ferment et on laisse reposer. Au bout d'un certain temps, le liquide est transformé en un *bloc homogène* ; si l'on attend, on voit cette masse se rétracter et laisser exsuder un sérum également verdâtre comme celui de l'acidification lactique spontanée, *mais en plus grande quantité*. Cette masse compacte est également brisée, cuite et lavée avant de la sécher.

Pour attribuer aux deux processus ci-dessus leur entière signification, il nous faudra leur donner une base chimique afin d'établir entre leurs produits résultants la distinction qui s'impose.

S'il est encore beaucoup de confusion dans la question, cela est dû à l'emploi mal défini du mot *coagulation* pour désigner deux actions chimiquement aussi différentes que celles qui répondent à l'attaque du lait par les acides, d'une part, par la présure, d'autre part, alors qu'apparemment elles peuvent affecter le même aspect. Dans une conférence qu'il fit à Lausanne, Ch. PORCHER montre le grave inconvénient qui résulte de l'emploi d'un même terme pour caractériser des phénomènes chimiques dont les natures sont différentes (15).

\* \* \*

(15) Ch. PORCHER. La chimie physique de l'emprésurage. *Le Lait*, 1932, 12, 993.

## LA CASÉINE-ACIDE.

Pour la préparation de la caséine-acide, l'industrie fait appel soit à la fermentation lactique spontanée, soit à l'acidification provoquée dans des conditions convenables.

**Acidification spontanée.** — Dans la fermentation lactique spontanée, le lait fait bloc, avons-nous vu ; le liquide, en effet, est *au repos* et, en tous les points de sa masse, il se fait une *formation graduelle et très lente d'acide lactique*. Il ne peut en être de même lorsque l'acidification est provoquée.

**Acidification provoquée.** — Ici, on *agite* le lait en même temps qu'on y déverse l'acide et, lorsqu'on est arrivé à un degré d'acidité déterminée que nous préciserons à la lumière des acquisitions que nous apporte la connaissance du point isoélectrique, nous voyons la caséine se précipiter sous forme de flocons, fins d'abord, qui grossissent ensuite pour se souder mollement les uns aux autres.

Dans un cas comme dans l'autre, qu'il s'agisse d'une *prise en masse comme dans la fermentation spontanée*, ou d'une *floculation comme dans la précipitation provoquée*, la nature chimique du processus qui intervient est la même.

**CE QUI SE PASSE DANS L'ACIDIFICATION DU LAIT.** — Lorsqu'on ajoute un acide au lait, à une température et à un degré de dilution convenables, en agitant pour éviter que l'acide se concentre en certains points, l'attaque des principes du lait par l'acide se fait toujours dans le même ordre ; il en est de même dans le cas de la fermentation lactique spontanée. L. L. VAN SLYKE et A. W. BOSWORTH (16) ont montré en effet que ce sont d'abord les phosphates de calcium insolubles qui sont transformés en phosphate monocalcique soluble. La déminéralisation du caséinate, avec mise en liberté de caséine, est plus tardive.

Dans les conditions habituelles de l'acidification spontanée, alors que les phosphates calciques sont complètement dissous au bout de 13 heures environ, il faut au moins 24 heures pour que la caséine soit entièrement séparée de son calcium. *C'est graduellement et toujours selon le même plan que le caséinate perd, un à un, ses divers ions Ca.*

Dans l'acidification provoquée, l'allure de la décalcification est la même, mais elle est beaucoup plus rapide.

*Théoriquement, l'acide importe peu pour la précipitation de la caséine.* Ce qui agit ici, ce sont les ions H de l'acide. La seule différence constatée est dans le sel calcique soluble résultant ; c'est

(16) L. L. VAN SLYKE et A. W. BOSWORTH. Chemical changes in the Souring of Milk. *New-York Agr. Exp. Stat. Techn. Bull.*, n° 43, janvier 1916, et *Journ. of biol. chem.*, 1916, 24, 191.

du lactate de calcium dans la fermentation lactique spontanée, du chlorure ou de l'acétate dans l'acidification provoquée, selon que l'on s'est adressé à l'acide chlorhydrique ou à l'acide acétique.

D'une façon générale, tout acide *plus fort* que la caséine, parce que sa constante de dissociation est plus grande, déplace la caséine de son sel calcique. L'acide carbonique, moins fort que la caséine à la pression ordinaire, puisqu'on prépare des caséinates alcalins ou calciques par l'action de la caséine sur les carbonates alcalins en solution ou sur le carbonate calcique en fine suspension dans l'eau, précipite, par contre, la caséine de ses sels, en enceinte close, sous pression. SZEKELY a utilisé l'action de l'acide carbonique sous pression pour l'obtention d'un sérum lacté servant à la préparation de lait humanisé (17).

La *caséine-acide*, obtenue par l'acidification du lait, qu'elle soit spontanée ou provoquée, est *théoriquement de la caséine pure*. Pratiquement, il n'en est pas toujours ainsi. *Les caséines-acides que l'on rencontre sur le marché ont des compositions très différentes et le taux de leur minéralisation est quelquefois élevé, alors que, théoriquement, il devrait être nul.*

Il importe dans cette étude — et c'est un point sur lequel nous étendrons — de chercher l'explication de ces variations, de voir pourquoi et comment les caséines-acides contiennent un résidu minéral qui devrait en être absent. Nous serons amenée à fixer une technique qui doit nous donner une caséine d'une charge minérale sinon nulle, du moins très faible, de l'ordre de grandeur de celle que le laboratoire, qui prend plus de précautions, nous laisse dans les caséines qu'il prépare.

Depuis longtemps, l'industrie réclame la préparation de ces caséines-acides peu minéralisées et de composition sensiblement constante. Il semble que le développement possible de l'emploi de ces caséines dans l'industrie textile rendent ces exigences plus impérieuses encore.

#### LA CASÉINE-PRÉSURE.

Il est essentiel de préciser chimiquement la différence fondamentale qui existe entre la caséine-acide et la caséine-présure, ce qui nous met dans l'obligation d'entrer dans le détail du phénomène de l'emprésurage.

C'est également sur le complexe caséinate de calcium + phosphates de calcium que la présure va porter son action. Elle agit d'une manière qui diffère tout à fait de celle des acides. Plus haut déjà, nous avons insisté sur la réaction du milieu dans l'un et l'autre cas, facteur dont l'importance est capitale en la matière.

(17) S. SZEKELY. Nouveau procédé de préparation d'un lait modifié, destiné à être employé comme succédané du lait de femme. *Revue d'Hyg. et de Méd. inf.* 1903, 2, n° 2.

**LES THÉORIES DE L'EMPRÉSURAGE.** — Pour avoir une idée exacte des théories qui ont été émises jusqu'en 1929 pour expliquer l'action de la présure sur le lait, il suffit de se reporter à l'étude de Ch. PORCHER (18) ; on se fera ainsi une idée exacte de ce qu'elles sont et de ce qu'elles peuvent renfermer, les unes et les autres, d'acquis, de vraisemblable ou d'illusoire. M. BEAU, d'une part, G. A. RICHARDSON et L. S. PALMER, d'autre part, donnent à l'intervention de la présure des interprétations différant l'une de l'autre, comme chacune d'elles diffère de celle que Ch. PORCHER a formulée dans sa thèse avec un ensemble cohérent de faits qu'il a rassemblés dans sa conférence de Lausanne. En une telle question, nous devons tout faire pour rester en contact étroit avec la méthode expérimentale et, incontestablement, la méthode synthétique a mis Ch. PORCHER en possession d'arguments de la plus haute valeur.

Pour donner une base critique à notre exposé du moment, nous reprendrons l'essentiel des faits.

**La théorie de Hammarsten-Porcher.** — Ch. PORCHER reprend la théorie de HAMMARSTEN, à la justification de laquelle il a été conduit, en se basant sur ce fait que la présure est une diastase protéolytique pour l'action de laquelle une certaine acidité est nécessaire.

Par des moyens différents, il montre qu'un morceau, toujours le même en quantité, est détaché de la caséine par l'action de la présure, imprimant à la protéine attaquée une marque indélébile rendant la réaction irréversible. Le résultat de cette dernière est une nouvelle protéine, la *paracaséine*, qu'il est fort difficile, par des méthodes chimiques et par la plupart des méthodes physiques : mesure de l'abaissement du point de congélation des solutions de ses sels, de la résistance électrique, de la pression osmotique, ... de distinguer de la caséine. Cependant, nous savons que, par ses propriétés, la paracaséine diffère nettement de la caséine, puisque toute une industrie importante, celle des matières plastiques à base de caséine-présure, s'appuie sur cette différence.

Mais d'autres épreuves permettent de distinguer la caséine de la paracaséine :

- 1° *La différence très grande de sensibilité de leurs sels calciques vis-à-vis des sels solubles de calcium* (19) ;
- 2° *L'irréversibilité de la réaction biochimique labique.*

**LA DIFFÉRENCE DE SENSIBILITÉ DES SELS CALCIFIQUES DE LA CASÉINE ET DE LA PARACASÉINE, VIS-A-VIS DES SELS SOLUBLES DE**

(18) Ch. PORCHER. a) *Le lait au point de vue colloïdal*, p. 329.

b) *La chimie physique de l'emprésurage. Le Lait*, 1932, 12.

(19) Jeanne BRIGANDO. L'action du chlorure de calcium sur les caséinates et les paracaséinates de calcium. Volume jubilaire du Prof. Ch. PORCHER, p. 144, 1932.

**CALCIUM.** — Si l'action de la présure est purement physique, si elle n'entraîne, comme voudraient l'admettre certains auteurs, qu'une modification dans la grosseur des micelles aboutissant à leur soudure, puis à leur précipitation, aucune différence de nature chimique ne doit exister entre la caséine et la paracaséine. On s'explique pourquoi tant d'auteurs se sont ingénies à établir des différences entre caséine et paracaséine, en recourant aux méthodes physiques et aux méthodes chimiques. Mais nous travaillons sur des corps d'une telle masse moléculaire que l'altération des propriétés chimiques de la caséine, sous l'action du lab, est difficile à apprécier, puisque la protéose clivée par la présure ne représente que 4 % de la masse originelle. Des modifications dans le *pH*, dans l'abaissement du point de congélation ( $\Delta$ ), de la résistance électrique (*r*), n'ont pas été trouvées. Au point de vue chimique, rien encore n'a été fait dans cette direction.

On sait, depuis les travaux de HAMMARSTEN, de I. BANG, etc., que la *caséine* et la *paracaséine* ne présentent pas la même sensibilité vis-à-vis du chlorure de calcium.

Nous avons recherché quel était l'ordre de grandeur de la sensibilité du caséinate et du paracasinat calciques. Nous avons tenu à opérer sur un caséinate dont le *pH* : 6,60, est sensiblement celui du lait.

Nous faisons deux parts égales de la solution; dans l'une, nous apportons 1 % de présure dialysée; dans l'autre, 1 % de la même présure préalablement chauffée 5 minutes à 80°, pour la tuer. Nous portons les deux liqueurs au bain-marie pendant 1/4 d'heure, à 40°. Nous avons donc, dans le premier cas, une solution de paracasinat, puisque la présure était active; dans le second cas, une solution de caséinate, puisque le ferment a été détruit par la chaleur. Les deux liqueurs avaient déjà blanchi lorsqu'on les avait portées à 40°, avant de les emprésumer; mais, après l'action de la présure, celle qui a reçu le ferment actif a une teinte blanchâtre plus accusée que celle qui a reçu la présure tuée.

Le dosage d'azote a été effectué dans des solutions de caséinate, après addition de la présure active ou tuée, et nous a donné un taux de 30 gr. de caséine au litre, défalcation faite de l'azote apporté par la présure même. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I et le graphique correspondant.

L'addition de  $\text{CaCl}_2$  a été faite sur les liqueurs chauffées à 40° et maintenues à cette température pendant 15 minutes. Le dosage d'azote a été effectué sur la liqueur qui surmontait le précipité après centrifugation. Nous n'avons pas tenu compte, dans le calcul, du volume du précipité et, de plus, nous avons multiplié par le facteur 6,39 l'azote trouvé, défalcation faite, toujours, de l'azote appartenant en propre à la présure, admettant ainsi que l'azote resté en solution après l'addition de  $\text{CaCl}_2$  était de nature caséinique. Ce sont là deux approximations, mais qui ne touchent pas essentiellement à la comparaison que nous voulons établir entre les sensibilités du caséinate et du paracasinat calciques vis-à-vis du  $\text{CaCl}_2$ .

Tableau et graphique nous montrent la grande différence

existant entre le caséinate et le paracaséinate de calcium dans leur réaction vis-à-vis du  $\text{CaCl}_2$ . Elle est telle que, vraiment, il ne saurait s'agir du même composé. Nous avons arrêté l'addition du  $\text{CaCl}_2$  à la

TABLEAU I.

ADDITIONS DE  $\text{CaCl}_2$ , A DOSES CROISSANTES, AU CASÉINATE ET AU PARACASÉINATE DE Ca.

Quantités de caséine, en grammes au litre, restées en solution.

CaCl <sup>2</sup> ajouté en $\frac{M}{100}$ au litre ( $\frac{M}{100} = 1 \text{ gr. } 110$ )	Quantités en gr.	
	Caséinate de Ca	Paracaséinate de Ca
	30 gr. de caséine au départ	
1/20 = 0 gr. 055	29,25	27,25
1/10 = 0 gr. 111	28,75	23,25
1/5 = 0 gr. 222	28,25	11,25
1/2 = 0 gr. 555	26,75	2,75
3/4 = 0 gr. 833	25,75	2,80
1 = 1 gr. 11	25	2,85
2 = 2 gr. 22	21	2,85
5 = 5 gr. 55	10,25	3,20

quantité de  $5 \frac{100}{M}$ , soit 5 gr. 55 au litre. A cette dose, le caséinate n'est pas encore entièrement précipité. Il en reste, approximativement, 1/3 en solution. Quant au paracaséinate, si sensible au  $\text{CaCl}_2$  puisque les 2/3 presque en sont précipités avec la dose de 0 gr. 222 au litre, on note comme une redissolution lorsqu'on augmente fortement les quantités du sel précipitant.

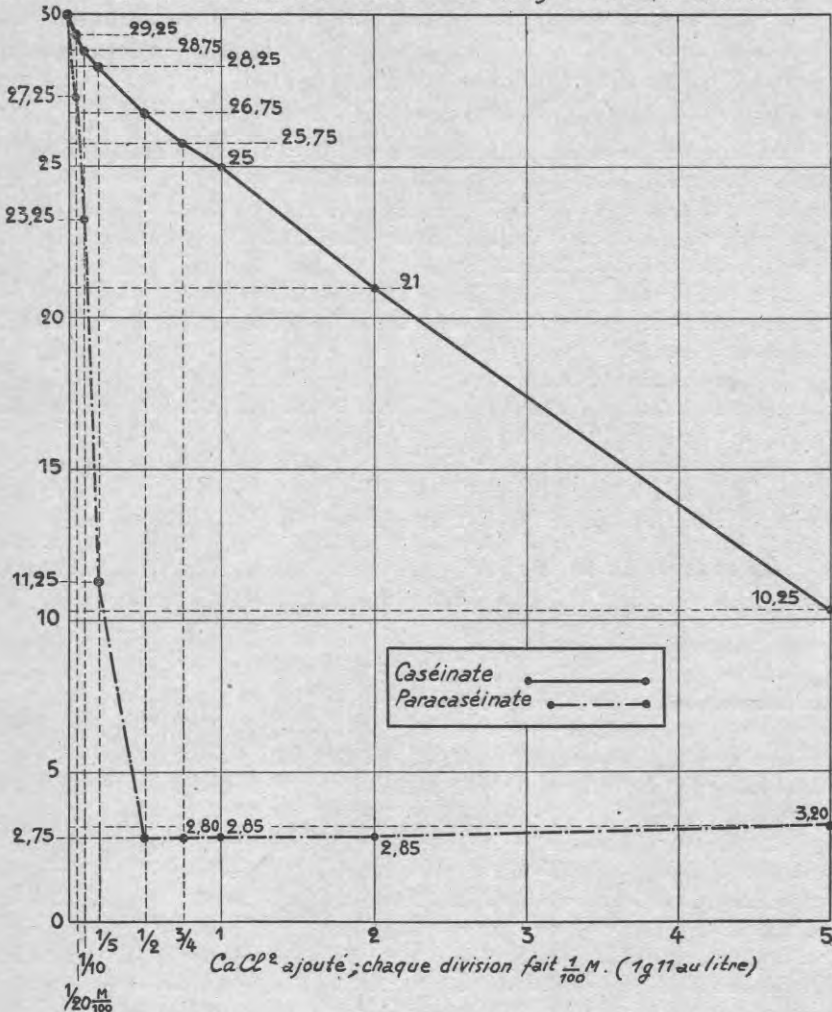
Avec le paracaséinate, il faut penser également à la protéose séparée par le clivage labique et qui, au taux de 4 % pour 30 gr. de caséine au litre, représente 1 gr. 20, quantité qui doit être défalquée, dans la colonne du paracaséinate, des chiffres trouvés.

Si l'on emploie une présure forte, déterminant un emprésurage rapide, ou une présure à action plus lente, le morceau qui est détaché de la caséine par le ferment protéolytique est toujours le même, quantitativement. L'attaque de la protéine par le ferment, aidé, il ne faut pas l'oublier, des ions H qui sont indispensables, se fait, — on doit le supposer, — toujours au même point de la molécule.

Le reproche que l'on peut adresser à certaines théories de l'emprésurage, c'est de vouloir considérer la prise en masse comme le phénomène essentiel. HAMMARSTEN avait déjà pris soin, dans ses

## GRAPHIQUE I

Caséine en solution (grs au litre) AZOTE, TRADUIT EN CASÉINE, RESTANT EN SOLUTION PAR LITRE DE CASÉINATE ET PARACASÉINATE CALCIQUE APRÈS ADDITION DE QUANTITÉS CROISSANTES DE  $\text{CaCl}_2$  (30 grs de caséine par litre au départ)



recherches, de distinguer deux temps, dans le phénomène de l'emprésurage : le premier, se traduisant par le dédoublement du caséinate en paracaséinate et en protéose, le second, par la précipitation du paracaséinate calcique en présence de sels de chaux. C'est au phosphate de calcium qu'il attribuait le rôle essentiel de cette précipitation. On doit attribuer à Ch. PORCHER le mérite, reprenant toutes ces expériences, d'avoir bien mis en valeur le rôle des

sels de calcium solubles. *Il nous a fait comprendre que le premier temps : l'attaque de la protéine par le ferment, est uniquement conditionné par les ions H, et que le second temps : la précipitation du paracéinate calcique, l'est uniquement par les ions calcium.* La dissociation qu'il a su apporter par voie expérimentale entre le premier et le second temps nous conduit à admettre que la prise en gel n'est, en somme, qu'un épiphénomène.

Nous tenons à rappeler l'expérience suivante :

On emprésure un caséinate de calcium d'un  $pH \leq 7$  ; le ferment décompose ce sel en paracéinate calcique et en protéose. *Aucune précipitation n'apparaît et cependant le ferment a agi.* Nous tuons ce dernier en portant la liqueur à 70° pendant quelques minutes ; toujours pas de précipitation. La présure est détruite, elle ne pourra donc avoir aucune action dans le second temps.

Nous déclenchons la précipitation du paracéinate par l'apport d'un sel calcique soluble : chlorure, lactate, acétate, azotate, phosphate monocalcique, bicarbonate calcique.

La liqueur témoin, additionnée de la même quantité de présure préalablement tuée par chauffage, ne précipite pas par les mêmes quantités des susdits sels calciques.

Si nous inversons la réaction, c'est-à-dire si nous ajoutons le chlorure de calcium, au caséinate, avant l'emprésurage, nous avons, sous l'action du lab, une prise en masse, sans qu'il y ait cependant de phosphate calcique dans la liqueur.

**La théorie de M. Beau.** — La théorie de M. BEAU (20) est assez difficile à suivre et nous pensons qu'elle se trouve résumée dans les lignes suivantes :

« La présure a pour effet de transformer l'état précaire du phospho-caséinate de chaux du lait en un état stable, par transposition des valences ; il se produit probablement d'abord l'ouverture interne des liaisons de la molécule et le déroulement des chaînettes terminées par COOH et NH<sup>2</sup>, puis la recombinaison de ces deux radicaux, par l'intermédiaire de CaO et de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, de molécule à molécule. » (P. 638.)

« ... Le type de réaction dont nous avons parlé (il s'agit de l'action de la présure) est essentiellement le fait d'une action catalytique, car celle-ci consiste uniquement en une transposition de liaisons de saturation et en leur consolidation, ce que ne saurait expliquer, par des idées de pure chimie, une combinaison chimique entre deux ou plusieurs corps ne pouvant se transformer en une autre combinaison chimique de même composition, que s'il s'agit d'isomères ou de polymères.

« Pourquoi, d'ailleurs, la présure opère-t-elle cette transposition des valences, pourquoi transforme-t-elle les caséinates et phospho-caséinates de chaux, sous une forme non ou peu polymérisée, en une forme très polymérisée ? Nous l'ignorons... » (P. 639.)

M. BEAU attribue aux phosphates de chaux un rôle primordial.

(20) M. BEAU. Nouvelle théorie concernant l'action de la présure sur la caséine du lait. *Le Lait*, 1932, 12, 618.

Ils existent en effet dans le lait, en partie sous une forme insoluble et, comme ils se retrouvent dans le caillé d'emprésurage, l'auteur a pensé leur faire jouer un rôle actif et non pas un rôle passif répondant à un entraînement pur et simple par le paracaséinate calcique. Mais, là encore, la conception de M. BEAU prête le flanc à la critique. Si l'on emprésure le mélange d'un caséinate et d'un chlorure ou de tout autre sel soluble de calcium, il y a une gélification suivie de synérèse, et l'on retrouve tout le sel de calcium dans le sérum. Ce point fera d'ailleurs l'objet de développements dans la partie consacrée à nos recherches personnelles.

Si l'on devait faire jouer aux sels de calcium un rôle analogue à celui qu'entend leur attribuer M. BEAU, calcium et anion correspondant disparaîtraient du sérum. Or, ce n'est pas ce que l'on trouve.

Nous ne saurions accepter la conception de M. BEAU, cet auteur n'apportant, pour la soutenir, aucune preuve expérimentale.

**La théorie de Richardson et Palmer.** — Pour RICHARDSON et PALMER (21), la coagulation résulterait d'une diminution, sous l'action de la présure, de la charge électrique des micelles de caséinate de calcium semi-lyophiles, négativement chargés. Ils ont eu recours à des expériences de cataphorèse, en vue de déterminer la vitesse de migration du caséinate et du paracaséinate.

Dans leur travail, RICHARDSON et PALMER sont amenés à dire que la présure ne modifie pas la viscosité du lait avant le véritable épaississement qu'entraîne la gélification. Or, en ayant recours à la méthode synthétique, les expériences de Ch. PORCHER montrent que la présure diminue la viscosité des solutions de caséinate calcique. Il n'est pas possible de travailler sur le lait, en raison du caillage qui survient.

Nous sommes surpris de l'interprétation que RICHARDSON et PALMER donnent à l'action du chlorure de sodium sur le paracaséinate calcique. Pour eux, il s'agit de modifications dans le jeu des charges électriques et nous ne saurions mieux faire que de citer les propres termes de ces auteurs (a) :

« Les résultats obtenus dans les essais avec des sols de caséinate de calcium et avec des solutions de présure indiquent que la coagulation des laits par la présure peut être expliquée au mieux en prenant les réactions colloïdales comme base. La grande insensibilité de la présure envers les électrolytes, ainsi que son apparence homogène à l'ultramicroscope prouvent que c'est un colloïde lyophile. Des solutions de présure sont stables, même dans des solutions saturées de chlorure de sodium. L'étude de la migration a montré qu'elle avait son point isoélectrique

(21) G. A. RICHARDSON et L. S. PALMER. Action of rennet in relation to electrokinetic phenomena. *The Journ. of Physical Chemistry*, 1929, 33, 557.

(a) Traduction due à M. C. WOLF que nous remercions vivement de sa grande obligeance.

dans une zone de  $pH$  dont les valeurs vont de 6,9 à 7,0. Au-dessus d'un  $pH$  de 7,0, sa migration vers l'anode indique que ce colloïde est chargé négativement. Au-dessous d'un  $pH$  de 6,9, la migration se fait en sens opposé, indiquant que ses micelles sont chargées positivement. Les micelles de caséinate de calcium ont, à chaque réaction étudiée, effectué un mouvement de migration vers l'anode.

« En conséquence, quand une solution diluée de présure est ajoutée à une solution de caséinate de calcium d'un  $pH$  inférieur à 6,9, les ions de présure chargés positivement neutralisent une partie des charges négatives portées par les micelles de caséinate. Quand ceci se produit, si des cations sont présents en concentrations suffisantes, une coagulation lente a alors lieu. Les cations bivalents étant très supérieurs aux cations monovalents au point de vue puissance de précipitation, une concentration plus faible des premiers suffit pour amener la coagulation dans les sols de caséinate de calcium ou dans ceux de phosphates de calcium-caséinate de calcium.

« Nous avons précédemment démontré, toutefois, que l'addition de proportions relativement petites d'une solution de chlorure de sodium saturée, est suffisante pour produire un gel dans les solutions de paracatéinate de calcium, exactement de la même façon qu'agit l'addition de présure aux laits de caséinate de calcium dans des conditions favorables à la coagulation. »

Il est difficile d'admettre avec ces auteurs que la faible quantité de ferment nécessaire pour un emprésurage puisse supporter une charge électrique suffisante pour neutraliser les charges négatives des micelles de caséinates.

En ce qui concerne le dernier point relevé par ces auteurs, Ch. PORCHER en avait déjà donné une explication d'ordre expérimental (22).

« Au début de nos recherches, dit-il, en faisant agir de la présure sur des caséinates calciques de  $pH \leq 7$ , renfermant de 60 à 100 gr. de caséine au litre, nous avons constaté une coagulation. Nous la mettons sur le compte de la forte concentration de la protéine, de l'accumulation de ses micelles qui se soudaient dès que la présure avait diminué un peu la viscosité du milieu. Mais la suite de nos expériences nous a permis d'incriminer la charge saline considérable de la présure, laquelle se monte, on le sait, pour les présures liquides commerciales, à 250 gr. de NaCl au litre, environ.

« Dans ces conditions, quand, à un caséinate très concentré, nous apportons de la présure, elle-même extrêmement riche en NaCl, nous provoquons, par double décomposition, la formation d'une masse assez importante de  $CaCl_2$  et nous réalisons un système : caséinate de calcium + chlorure de calcium, qui précipite régulièrement, comme nous le savons, sous l'action du ferment lab.

« Nous avons préparé un caséinate à 600 mgr. de chaux pour 30 gr. de caséine, au taux de 60 gr. de caséine par litre, nécessitant donc 1.200 mgr. de chaux (caséinate double comme nous l'appellerons), puis un caséinate à 400 mgr. de chaux pour 30 gr. de caséine, au taux de 100 gr. de caséine par litre, contenant donc 3,33 fois plus de caséine que notre caséinate habituel, et en chaux, 1.333 mgr. au litre.

(22) Ch. PORCHER, *loc. cit.*, p. 429.

	pH
Caséinate à 600 (60 gr.) .....	7,07
Caséinate à 400 (100 gr.) .....	6,25

« Nous avons opéré parallèlement avec de la présure liquide non dialysée et de la présure dialysée. A 2 cm<sup>3</sup> de caséinate, nous ajoutons 1/20 de cm<sup>3</sup> de présure.

« Avec le caséinate à 60 gr. et à 100 gr. la coagulation est rapide et ne demande que quelques secondes quand nous opérons avec de la présure non dialysée ; la synérèse s'exerce vite et laisse exsuder un sérum tout à fait limpide.

« Si nous nous servons, au contraire, de présure dialysée, nous n'obtenons pas de coagulation, dans un cas comme dans l'autre ; la liqueur blanchit, devient tout à fait porcelanique, mais ne présente pas la moindre floculation (a).

« Les calculs nous permettent de voir que, au taux de 250 gr. de sel par litre, la présure non dialysée ajoutée a apporté 6 gr. 25 de NaCl par litre de caséinate. »

Quoi qu'on en puisse dire, la théorie de HAMMARSTEN est celle qui a le mieux résisté à l'épreuve du temps et son essentiel n'est touché en rien. Ch. PORCHER a su en confirmer les points principaux et la compléter, en apportant des précisions toutes appuyées sur des preuves expérimentales.

\* \* \*

Avant d'examiner les modes de préparation industrielle de la caséine-acide et de la caséine-présure auxquels on a recours, tant en France qu'à l'Étranger, avant d'exposer nos recherches personnelles, nous pensons qu'il est bien de résumer nos connaissances sur l'un et l'autre de ces produits. Il est bien entendu :

a) Que la caséine-acide est, théoriquement, un corps absolument déminéralisé obtenu par la décalcification plus ou moins rapide, mais progressive, puis totale si l'opération a été bien réalisée, du caséinate calcique originel du lait.

b) Que la caséine-présure est, théoriquement, une association de deux sels : l'un, le paracaséinate calcique obtenu par dédoublement du caséinate calcique originel du lait, l'autre, le phosphate bicalcique, qui est entraîné par le paracaséinate calcique lors de sa précipitation. Nous ne pouvons pas dire qu'il s'agit d'un sel double : paracaséinate calcique + phosphate bicalcique, car le propre d'un sel double, c'est d'avoir une composition définie, alors que rien de semblable ne peut être observé dans le cas de l'emprésurage.

La caséine-présure hyperminéralisée. — La préparation par voie synthétique du complexe caséinate de calcium + phosphates de calcium, se fait dans des conditions telles que les proportions relatives de caséinate et de phosphate insoluble de calcium sont sensiblement les mêmes que celles trouvées dans le complexe naturel. Les caillés d'emprésurage que l'on obtient dans l'un et l'autre cas

(a) Cette liqueur précipite aussi bien par l'apport de CaCl<sup>2</sup> que de NaCl.

ont, en effet, à peu près la même charge minérale : 7,50 % au minimum.

Il est possible, expérimentalement, de charger le complexe ou le lait d'une quantité plus grande de phosphate insoluble de calcium par apports ménagés alternatifs de phosphate alcalin et de chlorure de calcium en quantités moléculairement correspondantes.

**La caséine-présure hypominéralisée.** — Si l'augmentation de la charge minérale de la caséine-présure est possible, l'inverse, c'est-à-dire la diminution de cette charge est étroitement liée à une acidité acquise du lait. Lorsque cette acidité est élevée, comme c'est le cas pendant les mois chauds de l'année, la caséine-présure fabriquée est modifiée dans sa composition minérale.

*Comment expliquer la déminéralisation de la caséine-présure, en fonction de l'augmentation de l'acidité du lait ?* Rien n'est plus simple. Le lab s'attaque au caséinate calcique qui, dans le lait normal, a une éraction voisine de 6,6-6,7. Si le lait s'acidifie, la présure n'en agit que mieux, car nous savons que l'augmentation des ions H du lait favorise l'action protéolytique du ferment. Mais, précédant l'emprésurage, l'acidification qui s'est développée a entraîné une partielle solubilisation du phosphate insoluble de calcium et, parallèlement ou presque, un commencement de décalcification du caséinate originel ; les deux morceaux du complexe : caséinate, d'une part, phosphate calcique, d'autre part, sont atteints par l'acidification. Emprésure-t-on un tel lait, le caillage se fait parfaitement et l'on obtient la combinaison saline dont nous parlions plus haut, c'est-à-dire le mélange de paracaséinate calcique et de phosphate calcique insoluble. Mais comme il y a, pour la même quantité de caséine, d'une part, moins de chaux fixée sur cette protéine, d'autre part, moins de phosphate calcique insoluble puisqu'une partie a été dissoute, on comprend que la charge saline de l'ensemble soit diminuée.

Donc, lorsqu'on travaille sur des laits acides, nous pouvons dire, en dehors de la question de qualité, que les rendements seront moindres. Si nous évoquons la question de qualité, c'est que ces faits sont bien connus des techniciens attentifs de la caséine. Ils ont le soin, l'été, de déterminer l'acidité de leur lait. Celui-ci est-il trop acide, ils font, avec lui, de la caséine-acide et non plus de la caséine-présure. Avec des laits hyperacides, ils ont noté que la caséine-présure obtenue se dessèche mal ; elle colle aux claies et prend un aspect vitreux. Il n'est pas douteux que nous nous rapprochons d'un paracaséinate calcique moins chargé en calcium et en phosphate insoluble de calcium.

Les considérations qui précèdent, sur la nature de la caséine-acide et de la caséine-présure, nous conduisent aux conclusions suivantes :

a) *Moins une caséine-acide est minéralisée, mieux elle a été préparée ;*

b) *Une caséine-présure bien préparée doit toujours avoir un taux de cendres dont le minimum est 7,50 % environ.*

Dans le premier cas, on aura procédé à la précipitation de la caséine en prenant de nombreuses précautions sur lesquelles nous aurons à insister plus loin ; dans le second cas, nous aurons à travailler sur un lait frais dont nulle atteinte n'aura été portée au système salin. (A suivre.)

**L'INFLUENCE DES DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES  
DE PASTEURISATION DU LAIT  
SUR LE DÉVELOPPEMENT DES MICROBES  
ACIDO-LACTIQUES  
DU TYPE *STREPTOCOCCUS LACTIS* ET *BACTERIUM CASEI***

par

W. M. BOGDANOFF

Docent en Bactériologie.

(Travail de l'Institut de Laiterie de Wologda, Russie du Nord.)

Le processus acido-lactique est le facteur principal, dans bien des domaines de la laiterie. L'activité des microbes acido-lactiques est de la plus grande valeur pour la fabrication des divers produits dans l'obtention desquels ces germes interviennent : c'est le cas du beurre destiné à l'exportation ; c'est le cas des fromages dont le processus de maturation est sous l'étroite dépendance des manifestations de la physiologie et de la biologie des bactéries acido-lactiques. C'est pourquoi la technique de la fabrication des produits laitiers se réduit, dans le fond, à l'obtention de certaines conditions favorables au processus acido-lactique, conditions variables avec le produit à fabriquer.

Trois choses sont ici nécessaires : 1° des races appropriées de microbes acido-lactiques ; 2° un milieu alimentaire favorable ; 3° des conditions déterminées de température.

Dans la littérature russe comme dans la littérature étrangère, on trouve des indications sur ce fait intéressant que le lait ne se présente pas toujours comme un milieu favorable pour le développement des microbes acido-lactiques.

S. A. SEWERINE (« Les cultures pures dans la fabrication du beurre ». *Bulletin de la Station bactériologique agricole*, 1899 et 1900,