

représente en effet un moyen de la renaissance zootechnique nationale, ce qui fut aussi clairement confirmé pendant la dernière réunion de la Corporation de la Zootechnie et de la Pêche, et ensuite par le Comité Corporatif Central, qui précisèrent l'importance de l'utilisation rationnelle surtout des sous-produits fermiers et industriels.

La méthode (contrôle de l'aptitude fermentescible du lait et du petit-lait-levain), et les critères (conditions ordinaires de la ferme), adoptés pour nos recherches au sujet de l'élevage des vaches laitières, et par conséquent de l'industrie fromagère, nous paraissent les plus rationnels, et les plus dignes d'être intensifiés et encouragés pour tous les motifs scientifiques qui en dérivent et dont nous avons déjà parlé ailleurs plusieurs fois.

MODIFICATIONS DANS LA COMPOSITION DES FROMAGES AU COURS DE LEUR CONSERVATION PROLONGÉE

(Conséquences analytiques intéressant l'expertise)

par

JEAN PIEN
Ingénieur-Chimiste I. C. R.
Docteur ès Sciences
Directeur des Laboratoires
des « Fermiers Réunis ».

et **M^{lle} G. MAURICE**
Chimiste
des Laboratoires des « Fermiers
Réunis »

De nombreuses études ont déjà été effectuées sur les transformations subies par les fromages au cours de leur maturation et de leur conservation.

Mais il est un point qui devait être plus spécialement signalé à l'attention des experts, à savoir : l'augmentation du taux de matière grasse ramenée à la matière sèche au cours de la conservation des fromages à pâte molle, en raison de la diminution progressive de la matière sèche totale dans ces fromages. Cette notion est d'une importance capitale pour l'analyse officielle de ces produits.

MM. BRIOUX et JOUIS ont déjà publié un très intéressant travail sur ce sujet (*Annales des Falsifications et Fraudes*, 1935, p. 535).

A la même époque nous poursuivions une étude analogue qui nous a menés à des conclusions identiques à celles de ces Auteurs ; nous songions donc à nous abstenir de publier nos résultats.

Mais, nos essais ayant été effectués dans des conditions assez différentes de celles réalisées par MM. BRIOUX et JOUIS (durée de conservation six fois plus longue, plus grand nombre de fromages en expérience) et ayant pu dégager en ce qui concerne les pertes de

matière sèche des notions nécessairement plus étendues, nous croyons utile néanmoins de publier cette étude.

I. CONDUITE DES ESSAIS ET TECHNIQUES ANALYTIQUES

Un stock de 50 fromages de camemberts provenant d'une même fabrication a été mis à notre disposition deux jours après la fin de l'égouttage. Nous les avons partagés en 8 lots identiques et mis en frigorifique sec à la température de 8-10°. Les fromages, non enveloppés de papier paraffiné, ont été maintenus dans des boîtes en bois. Ils pouvaient donc se dessécher progressivement et perdre des matières volatiles.

Des analyses ont été effectuées dès la réception, puis après un mois, deux mois, trois mois, cinq mois et demi, sept mois et demi, onze mois et treize mois. Ces analyses ont porté chaque fois sur cinq fromages différents. Nous ne donnerons ci-dessous que la moyenne de ces cinq analyses pour chaque stade.

Nous avons suivi les modes opératoires suivants :

1° *Humidité* : sur 5 grammes de fromage broyés avec un poids connu de sable (environ 30 gr.) et séchés à poids constant à 100°.

2° *Matières minérales* : par calcination à basse température d'une prise d'essai spéciale de 5 grammes.

3° *Matière grasse* : par la « méthode au sable » telle que nous l'avons décrite récemment (*Le Lait*, juin 1937, p. 569).

4° *Azote total* : sur 2 grammes de fromage par la méthode Kjeldahl.

5° *Azote soluble* : sur 1 gramme de fromage auquel on ajoute 10 cm³ d'eau chaude ; on fait bouillir 5 minutes ; on ajoute 0 cm³5 de formol et on fait bouillir à nouveau 3 minutes ; on refroidit et on précipite la caséine par 5 gouttes d'acide acétique pur ; on filtre et lave puis on dose l'azote sur le filtrat par la méthode Kjeldahl (méthode Trillat et Sauton).

6° *Azote ammoniacal* : sur 10 grammes de fromage que l'on soumet à la distillation en présence de 10 grammes de magnésie calcinée lourde. (On recueille le distillat dans 10 cm³ d'acide N/1.)

II. RÉSULTATS OBTENUS

Voici les moyennes des analyses effectuées dans chaque cas sur cinq fromages différents.

Le pourcentage de matière grasse sur produit sec n'a augmenté que par suite de la perte d'une partie des matières sèches non grasses par décomposition (formation de produits volatils disparus pendant la conservation ou à l'étuve lors du dosage des matières sèches).

1° COMPOSITION DES FROMAGES POUR CENT DE PRODUIT HUMIDE

Age des fromages	3 jours	1 mois	2 mois	3 mois	5 mois et demi	7 mois et demi	11 mois	13 mois
Humidité et perte à 100°	53,00	50,72	51,45	47,14	43,33	38,96	30,00	15,25 (1)
Matière sèche totale ..	(47,00)	(49,28)	(48,55)	(52,86)	(56,67)	(61,04)	(70,00)	(84,75)
Matière grasse	22,42	23,72	23,87	27,26	31,15	33,69	39,35	43,38
Matières azotées to- tales	19,17	20,75	21,05	22,21	22,27	22,18	23,74	30,27
Matières minérales ...	3,35	3,56	3,60	3,85	4,37	4,44	5,80	6,44
	97,94	98,75	99,97	100,46	101,12	99,27	98,89	95,34 (1)
Indosé (lactose, etc.) .	2,06	1,25	0,03	—	—	0,73	1,11	4,66

2° COMPOSITION DES FROMAGES POUR CENT DE PRODUIT SEC

Age des fromages	3 jours	1 mois	2 mois	3 mois	5 mois et demi	7 mois et demi	11 mois	13 mois
Matière grasse	47,70	48,13	49,16	51,57	54,96	55,19	56,21	51,18 (2)
Matières azotées totales .	40,78	42,10	43,35	42,01	39,29	36,33	33,91	35,71
Matières minérales	7,12	7,22	7,41	7,28	7,71	7,27	8,28	7,59
Indosé (lactose, etc.) ...	4,40	2,55	0,08	—	—	1,21	1,60	5,52
Matières non grasses to- tales	52,30	51,87	50,84	48,43	45,04	44,81	43,79	48,82

Si cette perte ne s'était pas produite, le rapport initial $\frac{47,7}{100}$ de la matière grasse à la matière sèche totale, ou à la matière sèche non grasse $\frac{47,7}{52,3}$ eût été constant.

Si, au temps t , on appelle A le taux de matière grasse, S le taux

(1) Ce chiffre est certainement trop faible. L'état d'extrême décomposition de ces fromages de plus d'un an a faussé le dosage de la perte à 100°, bien que nos cinq chiffres soient assez voisins (15,43, 15,29, 15,51, 15,15, 14,87).

(2) On assiste vraisemblablement à un début de saponification de la matière grasse. Ce phénomène a dû se faire sentir dans les mois qui précèdent et atténuer l'augmentation du pourcentage de matière grasse. Il en résulte une majoration relative du taux des matières azotées totales.

de matière sèche non grasse et x la perte subie par ces $S + x$ grammes de matière sèche, nous sommes en droit d'écrire :

$$\frac{47,7}{52,3} = \frac{A}{S+x} \text{ d'où } x = 1,0964 A - S$$

On peut finalement calculer pour chaque temps le pourcentage P de la perte de la matière sèche non grasse initiale qui s'exprime (x étant la perte pour $S + x$ de matière sèche) :

$$P = \frac{100x}{S+x} \text{ ou } P = 100 \left(1 - 0,912 \frac{S}{A} \right)$$

On peut d'ailleurs tout aussi facilement calculer le pourcentage de perte de la matière sèche totale initiale, matière grasse comprise. Ce pourcentage vaudra : $0,523 P$ puisque les matières sèches non grasses initiales ne représentent que $52,3\%$ de la matière sèche totale initiale.

En effectuant ces calculs pour les divers temps, nous obtenons le tableau suivant :

Age des fromages	3 jours	1 mois	2 mois	3 mois	5 mois et demi	7 mois et demi	11 mois	13 mois
Perte de matière sèche totale % de matière sèche totale initiale	0	0,90	2,95	7,51	13,21	13,60	15,14	6,90
Perte de matière sèche non grasse % de matière sèche non grasse initiale .	0	1,73	5,68	14,36	25,27	26,00	28,96	13,02

Nous verrons ci-après quelles conclusions il y a lieu de tirer de ces chiffres.

3° VARIATIONS DU BILAN DE L'AZOTE

Voici les taux d'azote total, d'azote soluble et d'azote ammoniacal obtenus pour 100 grammes de fromage supposé sec :

Age des fromages	3 jours	1 mois	2 mois	3 mois	5 mois et demi	7 mois et demi	11 mois	13 mois
Azote total	6,36	6,67	6,77	6,79	6,14	5,88	5,30	5,58
Azote soluble	0,55	1,72	1,90	2,06	1,98	1,92	2,20	2,00
dont :								
Azote ammoniacal	néant	0,17	0,95	1,04	1,44 ?	1,09	1,25	1,21
Azote non ammoniacal	0,55	1,55	0,97	1,02	0,54 ?	0,83	0,95	0,79
Azote soluble % d'azote total	8,6	25,8	27,9	30,3	32,2	32,6	41,5	35,8
Azote ammoniac. % d'a- zote soluble	néant	10	48	50	73 ?	56	57	60

III. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

1° Humidité et perte à 100°.

Elle diminue régulièrement de 53% jusqu'à 15% au bout de 13 mois. Cela n'a rien de surprenant. Mais il faut noter que cette dessiccation s'accompagne de la formation de matières volatiles que l'on perd à l'étuve au cours du dosage de l'humidité.

Parallèlement, le taux de matière sèche totale passe de 47 à 85%.

2° Matières grasses.

Le taux de matière grasse % de produit frais augmente régulièrement comme conséquence de la dessiccation du fromage.

Mais ce qui est très important à noter c'est que le taux de matière grasse, % de produit sec (qui devrait être constant), augmente peu à peu de 47,7 à 56,21% en 11 mois, soit une augmentation de 8,51, c'est-à-dire 15,1 % du taux initial de matière grasse.

C'est là un fait très important et gros de conséquences au point de vue de l'expertise. Si celle-ci a lieu, comme c'est malheureusement le cas général, plusieurs mois après les prélèvements, le taux de matière grasse ramenée au sec augmente ; et tel fromage reconnu légal à ce moment pouvait ne pas l'être lors de sa fabrication.

Dans nos essais, en effet, le taux de matière grasse sur sec augmente pendant les six premiers mois d'environ 1% par mois. De sorte qu'un fromage du type camembert, qui devrait titrer légalement 40% sur sec et qui accuserait à l'analyse 42-43% six mois après sa fabrication, pourrait légitimement être suspecté d'avoir contenu moins de 40% au moment de sa fabrication et par conséquent de n'avoir pas été légal (en dépit de sa composition au moment de l'expertise.)

La raison de cet état de choses réside dans les pertes subies par la matière sèche non grasse du fromage, par suite de fermentations. En effet :

3° Variations de la matière sèche totale.

Si l'on considère le taux de matières sèches non grasses (ramenées à la matière sèche totale) on constate que ce taux diminue régulièrement du début à la fin de l'expérience. (Nous excluons toujours dans ces commentaires le cas du 13^e mois tout à fait anormal par suite d'une décomposition de la matière grasse, elle-même.)

Cette matière sèche, au début, comporte une certaine quantité de matières hydrocarbonées (lactose, acide lactique) qui disparaissent rapidement, passant de 4,4% à 0 en moins de 2 mois.

Il en résulte que le taux de matières azotées, au lieu de diminuer régulièrement dès le début, augmente relativement pendant les premières semaines de 40,78 à 43,35 par suite de la disparition de ces hydrates de carbone. Quand ceux-ci sont complètement brûlés, les matières azotées totales, exprimées en caséine, diminuent régulièrement et passent de 43 à 34%.

C'est là la raison essentielle de l'augmentation relative de la matière grasse ramenée au sec.

Un calcul simple nous a permis de mettre en évidence l'importance des pertes de matière sèche (en supposant la matière grasse inaltérée et en évaluant le taux de matière sèche que l'on aurait dû avoir pour que le taux de matière grasse reste constant). On voit ainsi que la perte relative de matière sèche totale atteint 15% en 11 mois. Si on retranche la matière grasse de cette matière sèche, on calcule de la même manière que la perte relative de matière sèche non grasse (matières azotées surtout) atteint près de 30% de sa valeur initiale en 11 mois.

4° Variations des formes de matières azotées.

Ces pertes importantes de matières azotées proviennent évidemment de leur dégradation au cours des fermentations qui se poursuivent dans le fromage.

On doit donc assister à une apparition de formes d'azote soluble et même d'azote ammoniacal, terme ultime de la dégradation. Or, il en est bien ainsi : l'azote soluble atteint jusqu'à 41,5% de l'azote total et, parmi ces formes d'azote soluble, l'azote ammoniacal atteint 60%.

Mais il est difficile de tirer des enseignements quantitatifs de nos chiffres relatifs à l'azote ammoniacal. Ces analyses en effet ne donnent que ce qui a été retrouvé dans le fromage au moment de nos examens. Il est évident qu'une quantité importante d'azote

ammoniacal a été perdue dans l'atmosphère au cours de la conservation.

L'analyse ne donne donc, à tout moment, que ce qui est retenu par le fromage et l'on comprend, qu'assez rapidement, le taux d'azote ammoniacal retenu soit devenu constant alors que le taux d'azote ammoniacal réellement formé a dû croître sans arrêt.

Il n'est donc pas possible de s'expliquer les pertes de matières azotées totales par les taux d'ammoniaque constatés. Il eût fallu recueillir au cours de la conservation tous les produits volatils formés et les doser.

Ce qu'il est seulement possible de noter (et ce n'est que la confirmation d'une donnée déjà connue) c'est qu'au cours de la conservation, même à basse température, de fromages du type camembert, les matières protéiques se solubilisent de plus en plus et que, parmi ces formes d'azote soluble, l'ammoniaque entre pour une large part.

Un pourcentage important de cet azote ammoniacal est perdu en même temps que d'autres matières volatiles résultant des processus de fermentation, et c'est là vraisemblablement l'unique raison des pertes constatées dans la matière sèche non grasse.

IV. CONCLUSIONS

Le fait saillant qu'il convient d'extraire de ces essais est la perte progressive subie par la matière sèche des fromages à pâte molle au cours de leur conservation, perte qui entraîne une augmentation relative du taux de matière grasse ramenée à la matière sèche.

Cette perte peut atteindre 15% de la matière sèche initiale et se traduire par une majoration apparente de la matière grasse de près de 9% sur sec. Les analyses qu'un expert peut avoir à effectuer quelques mois après le prélèvement d'un fromage à pâte molle, se trouvent donc faussées dans un sens favorable à la fraude éventuelle.

Il ne semble pas possible d'envisager de créer des termes correctifs pour rectifier ces analyses ; car les transformations qui entraînent ces écarts sont d'origine biologique et doivent être nécessairement très variables dans leurs effets.

Un seul remède nous paraît possible : empêcher ces transformations (comme on le fait pour les laits) en introduisant dans les échantillons un antiseptique susceptible d'arrêter toute activité micro-biologique. Par exemple : quelques gouttes de formol à côté de l'échantillon dans un flacon bien clos.

Mais de nouvelles études sont nécessaires pour fixer le choix de l'antiseptique, la manière de l'employer et pour vérifier que son emploi s'oppose bien aux altérations signalées et à leurs graves conséquences analytiques.