

# LE LAIT

REVUE GÉNÉRALE DES QUESTIONS LAITIÈRES

## SOMMAIRE

### Mémoires originaux :

M. BEAU. — Etudes sur la caséine . . . . .	1
J. KEILLING. — Incidence nutritionnelle de progrès technique en industrie laitière . . . . .	13
R. SATET. — Importance de la fonction administrative dans les entreprises. . . . .	19

### SUPPLÉMENT TECHNIQUE :

G. GÉNIN. — L'emploi de la caséine modifiée pour la stabilisation des peintures au latex . . . . .	29
--	----

### Bibliographie analytique :

1 <sup>o</sup> Les livres . . . . .	46
2 <sup>o</sup> Journaux, Revues, Sociétés savantes . . . . .	58
3 <sup>o</sup> Brevets . . . . .	97

### Bulletin bibliographique :

1 <sup>o</sup> Revues, Sociétés savantes . . . . .	102
2 <sup>o</sup> Brevets . . . . .	108

### Documents et informations :

L'affinage des fromages en locaux climatisés . . . . .	111
Alimentation de la vache laitière . . . . .	112
L'alimentation des veaux . . . . .	113
Acide borique dans le beurre et la margarine . . . . .	115
Utilisation du sérum . . . . .	117
Le yoghourt en Turquie . . . . .	118
Consommation des produits laitiers en Suède . . . . .	118
Nouveau « matériau » pour planchers de laiteries . . . . .	119
Paille fourragère . . . . .	119
Nouveau fongicide . . . . .	119
La production et l'utilisation du lait en France. . . . .	120
Compte rendu du IX <sup>e</sup> Congrès International des Industries agricoles . . . . .	120
IV <sup>e</sup> Journées d'Etudes de la Zootechnie . . . . .	124
Premier Congrès mondial de la détergence . . . . .	125

## MÉMOIRES ORIGINAUX (1)

### ÉTUDES SUR LA CASÉINE

par

MAURICE BEAU

#### La caséine vue au microscope électronique\*

Parmi les études récentes consacrées à la caséine, en se basant sur les méthodes modernes de recherche, un petit nombre seulement ont été publiées jusqu'à ce jour ; cependant, certaines ont déjà

(1) Reproduction interdite sans indication de source.

\* Toutes les photographies de cet article sont extraites de l'article de *MM. Hostettler et Imhof*, dont il est question ci-après, et nous ont été fournies par *M. Hostettler*, que nous remercions vivement de son amabilité.

donné des résultats intéressants : ce sont, en particulier les études faites au moyen du microscope électronique (1).

Le premier qui ait employé ce moyen est le savant suisse H. NITSCHMANN (2), lequel opérait sur du lait bien écrémé à la centrifuge et dilué au 1/200<sup>e</sup> ; mais, dans ce but, on n'emploie pas de l'eau distillée, qui a l'inconvénient d'opérer une dispersion, une sorte de solubilisation des micelles de caséine (3), qui réduit l'opacité de 85 % en une heure par suite de l'abaissement de la concentration des ions de Ca (4).

On peut opérer de deux façons différentes :

— Ou bien on effectue la dilution avec une solution de  $\text{CaCl}_2$  de même concentration en ions Ca que le sérum, soit environ 0,01 n ;

— Ou bien, on fixe d'abord les micelles par une addition de formol à 0,4-0,8 % et on dilue ensuite à l'eau distillée.

Les deux systèmes donnent les mêmes résultats. Puis on met une goutte du liquide sur le porte-objet du microscope, et on l'y laisse sécher dans le vide, ce qui demande environ un quart d'heure ; on ombre à l'or ; enfin, on met le microscope en fonctionnement avec un grossissement de 5.000 à 10.000, que l'on peut porter à 30.000 par agrandissement photographique.

Les micelles paraissent alors comme des taches blanches ombrées sphériques ou légèrement ovales sur fond plus ou moins noir, sans que, malgré la dessiccation, aucun autre corps soluble n'apparaisse (sans doute parce que leurs images sont trop petites pour les agrandissements adoptés) (Fig. 1).

On peut, dans ces conditions, compter les micelles, évaluer leurs trois dimensions, leur nombre, les classer suivant leurs grosseurs. Voici ce que cela donne :

(1) Une seule de ces études a été citée dans l'article, par ailleurs très intéressant, de M. Z. Zelter intitulé « Travaux biophysiques et biochimiques récents sur la structure et la constitution des caséines » paru dans *Le Lait* (septembre à décembre 1953). C'est le travail de Nitschmann, dont nous parlons plus loin.

(2) « Elektronemikroskopische Grössenbestimmung der Calciumcaseinteilchen in Kuhmilch », *Helvetica Chimica Acta*, 1949, **32**, p. 1258.

(3) Dans la plupart des travaux sur la caséine, on parle toujours de « molécules » de caséine, alors qu'il s'agit généralement d'agrégats de molécules de différentes grosseurs, de ce que Svedberg appelle des « molécules physiques » par opposition aux « molécules chimiques ». (T. Svedberg, *Science*, 1934, **79**, p. 327). Pour éviter toute confusion, nous emploierons dans ces études le mot de « micelles ».

(4) Les figures 2 et 3 montrent cette action de dispersion (dissolution) des micelles de caséine sous l'action de l'eau. La figure 3 notamment, ne diffère guère de la figure 4 montrant une solution de caséinate de soude au même grossissement.

Grosseurs des classes Diamètres en $\mu$	Poids micellaires (en millions)	Fréquence (nombres) (en %)	
		Préparation a*	Préparation b**
40-80	10-81	20,8	32,0
80-120	81-266	55,5	34,0
120-160	266-625	23,3	23,7
160-200	625-1.220	13,9	8,0
200-240	1.220-2.025	4,5	2,0
240-280	2.025-3.280	2,0	0,4

\* Dilution 0,01 n  $\text{CaCl}_2$ , 2.410 micelles.

\*\* Fixation au formil, 503 micelles.

Le maximum de fréquence se trouve entre 80 et 120 $\mu$  pour des poids micellaires (y compris 6% de phosphate de calcium), de 81 à 255 millions. Il n'y a pour ainsi dire, pas de micelles au-dessus de 300  $\mu$ , tandis qu'il peut y en avoir au-dessous de 40  $\mu$ .

Quant à la coagulation de ces micelles par la présure, une des hypothèses possibles pourrait être qu'elle est due à une action de la présure sur la surface des micelles. (Voir ci-dessous les travaux de H. HOSTETTLER.)

B. Le second travail relatif à cette question est celui du savant français, C. BAUD et ses collaborateurs (5). Alors que NITSCHMANN opérait sur le lait lui-même, ces auteurs ont cherché à voir ce qui se passe quand, à du lait écrémé, dilué au quart par addition de  $\text{CaCl}_2$  0,01 n et porté à 35°, on ajoute de la présure. Le mode opératoire fut dans l'ensemble le même que celui du précédent travail, sauf que la fixation des micelles se fit au moyen de vapeurs d'acide osmique.

L'aspect obtenu fut le même que celui obtenu par NITSCHMANN, mais il s'y ajouta un fait nouveau, à savoir que les particules de caséine (ou plutôt de caséinate de chaux) approximativement sphériques apparurent dans ces conditions soudées les unes aux autres « parfois au début par l'intermédiaire d'un filament assez long ; puis les fibrilles noueuses ainsi formées s'accolent les unes aux autres en donnant de petits faisceaux qui s'enchevêtrent et forment un réseau tridimensionnel, lorsque la coagulation est terminée ».

Ce résultat confirme parfaitement celui obtenu par E. HEKMA, avec un microscope ordinaire en 1924 (6) dans des observations

(5) C. Baud, I. Morard et E. Pernoux. Observations au microscope électronique de la coagulation du lait par la présure. *Compte rendu Acad. Sc.*, 1951, **233**, 276.

(6) E. Hekma. Les particules de caséine (disques de caséine) en suspension dans le lait. La formation de filaments dans le lait par l'action de la présure. *Le Lait*, 1924, **4**, 774.



Fig. 1 *Lait de mélange normal*  
G = 3.125

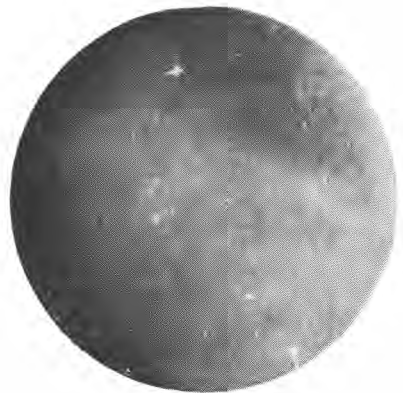


Fig. 4 *Caséinate de sodium*  
G = 3.125



Fig. 2  
*vingt minutes*

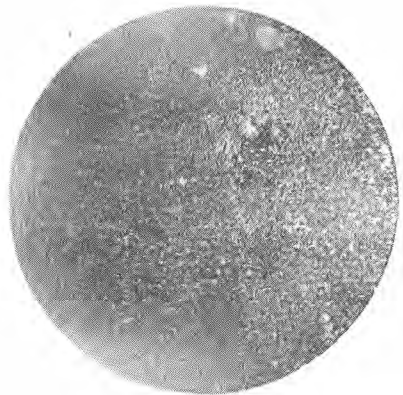


Fig. 3  
*une nuit*

*Dispersion (Dissolution)*  
*après dilution dans l'eau*

G = 4.375

faites sur du lait dilué au cinquième et additionné d'une trace de  $\text{CaCl}_2$  à 1/1.000<sup>e</sup>.

L'addition de présure intensifie d'abord le mouvement brownien des micelles, puis les particules de caséine (disques) se rejoignent et s'agglomèrent en conservant leur mouvement brownien tant que l'agglomération est faible. Enfin on observe des filaments réunissant les disques, ce qui donne à l'ensemble, lorsque les filaments sont assez longs, l'aspect d'une toile d'araignée avec gouttes de rosée.

C. Le troisième travail, beaucoup plus important, est celui du savant suisse H. HOSTETTLER (7) et ses collaborateurs, opérant avec un microscope électronique sur du lait très frais, filtré, mis en glacière à 3° C. et centrifugé 30 minutes à 3.000 tours/minute; puis, comme dans le travail de NITSCHMANN, dilué à 1/400 avec une solution de  $\text{CaCl}_2$  de même concentration que le lactorésium; enfin, fixé par 0,04 à 0,08 % de formol pendant 24 heures.

Une goutte est mise sur le porte-objet du microscope électronique, séchée pendant 15 minutes dans un exsiccateur *sans vide*, pour éviter la congélation de l'eau, enfin ombrée par un jet oblique de manganate d'or (Fig. 2, 5 et 6).

Comme dans le précédent travail, on constate que les autres composants du lait (albumine, globuline, lactose, sels) n'apparaissent pas dans les photographies. On a pu aller ainsi jusqu'aux micelles de 15 à 20  $\mu$ .

Les auteurs sont arrivés aux résultats suivants :

### 1° Comptage et mesurage des particules.

Diamètre en $\mu$	Nombre de particules		Fréquence
	Total	%	
< 33	739	20,3	369,5
33-66	1.072	29,5	1.608,0
66-100	1.059	21,1	2.647,5
100-133	515	14,2	1.802,5
133-166	178	4,9	801,0
166-200	56	1,5	308,0
200-233	13	0,3	84,5
233-266	1	»	7,5
266-300	1	»	8,5
300-333	1	»	9,5
Totaux . . . . .	3.635	100	7.646,5

La moyenne arithmétique des diamètres est de 70  $\mu$ .

(7) Il s'agit surtout de l'étude de H. Hostettler et K. Imhop. Untersuchungen ueber die submikroskopische Struktur von Milch und Milcherzeugnissen. *Helvetica Chimica Acta*, 1952, **66**, 303.



Fig. 5

*Lait fixé au formol et dilué à l'eau*

G = 4,375

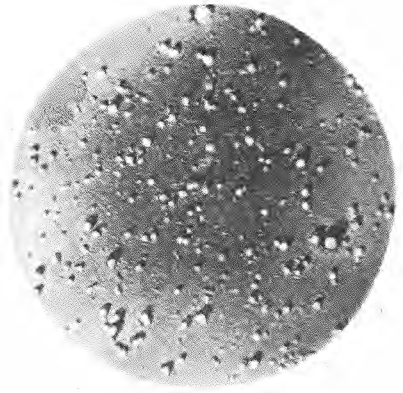


Fig. 6.

*Lait écrémé*

G = 6,250



Fig. 7

*Lait écrémé artificiel à 0,14% de  $\text{CaCl}_2$*

G = 6,250

(Comparer fig. 5 et 6)



Fig. 10

*Lait acidifié spontanément pH 4,8*

G = 4,375

## 2° Rôle de Ca et de P.

Les ions de Ca de la phase colloïdale sont en équilibre avec ceux du sérum, si bien que les ions Ca, enlevés par dialyse par exemple, doivent être remplacés par des ions Ca provenant de la caséine et que par suite celle-ci subit une dispersion (solution ?) et que le liquide devient moins opaque.

De plus, il y a une réduction des teneurs en Ca et P des grosses particules, aux petites particules, d'où il résulte que le phosphore inorganique, lié au complexe, l'est surtout aux grosses particules.

## 3° Durée de coagulation.

Cette durée est d'autant plus longue que le pourcentage de particules plus petites que  $33 \mu$  est plus grand. Voici les chiffres trouvés sur le lait de 5 vaches différentes :

Vaches	Durée de coagulation en minutes	Diamètre moyen des micelles	% de micelles < $33\mu$
1	10,1	80,6	12,0
2	11,1	72,9	17,3
3	16,3	68,6	22,2
4	21,8	65,6	20,4
5	27,9	64,3	37,8

Les chiffres des deux premières colonnes donnent une hyperbole équilatère (fig. 8), dont les branches sont asymptotes aux axes de coordonnées, et dont l'axe de symétrie est la bissectrice de l'angle de ces coordonnées, ce qui fait penser que les surfaces de micelles pourraient jouer un rôle déterminant, par exemple, que les durées de coagulation seraient proportionnelles aux surfaces totales des micelles, ces surfaces étant elles-mêmes inversement proportionnelles aux diamètres moyens des micelles. Or, voici ce que donne le calcul :

Diamètre moyen des micelles . . . . .	80,6	72,9	68,6	65,6	64,3
Surfaces relatives . . . . .	10,1	11,2	11,9	12,4	12,7
Durée de coagulation en minutes . . . . .	10,1	11,1	16,3	21,8	27,9

Il n'y a pas proportionnalité et la courbe (fig. 9) est concave vers le haut, ce qui peut être interprété de différentes manières. Mais en fait, on a négligé les très petites micelles (inférieures à  $15$  ou  $20 \mu$ ), qui ont nécessairement une surface totale énorme.

D'autre part, on a constaté que, plus les particules sont petites, plus le rapport de Ca et de P à N est faible, ce qui signifie évidem-

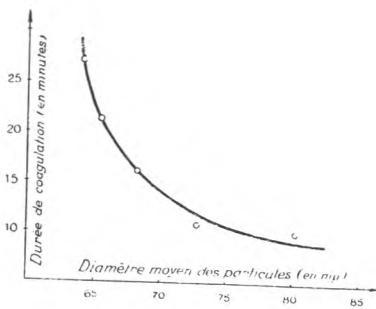


Fig. 8

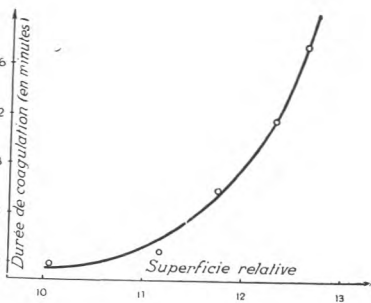


Fig. 9

*Durée de coagulation en fonction du diamètre et de la surface relative des micelles.*

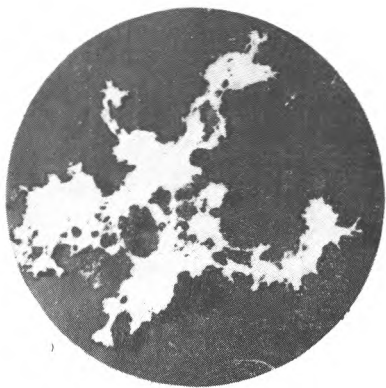


Fig. 11

*Caillé acide dispersé dans  $\text{CaCl}_2$*

$G = 3.125$

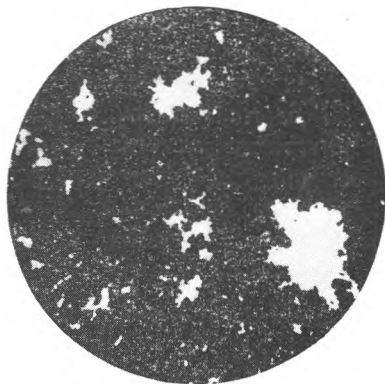


Fig. 12

*Caillé présure*

$G = 3.125$

ment que l'action de la présure est d'autant plus forte que les particules sont plus grosses et contiennent plus de Ca et de P.

#### 4<sup>o</sup> Séparation de la caséine.

Cette séparation peut se faire de deux façons :

a) Par *précipitation* (8) au moyen d'un acide qui dissout la chaux et l'acide phosphorique, si bien que la caséine ne contient plus que très peu de cendres. Les particules sphériques gardent bien leur forme jusqu'à  $pH = 4,8$  ; puis elles perdent cette forme pour prendre celles de particules allongées se transformant peu à peu en un filet d'aggrégats et de filaments, qui forme le caillé (fig. 10 et 11) ;

b) Par *caagulation* au moyen de la présure qui produit successivement une réaction primaire (formation de la protéose), puis une réaction secondaire (formation de la para-caséine) (fig. 12).

Or, si l'on centrifuge du lait écrémé à 16.000 tours-minute, on obtient un sédiment gélatineux (9) qui contient environ les deux tiers de la caséine du lait ; remis en suspension dans l'eau à raison de 2,5 %, on obtient un liquide laiteux, où le microscope électronique montre encore des particules de caséine rondes et séparées les unes des autres comme dans le lait.

A cet état, l'addition de  $CaCl^2$  ne produit pas de coagulation. Si l'on ajoute de la présure en quantité telle que la coagulation devrait avoir lieu en 3 minutes, elle n'a pas lieu, même après plusieurs heures, alors que la réaction primaire a certainement eu lieu déjà depuis longtemps (10) ; mais si l'on ajoute une toute petite quantité de  $CaCl^2$ , la coagulation a lieu de suite. De même si l'on ajoute la présure 15, 30 ou 45 minutes postérieurement à l'addition antérieure de  $CaCl^2$ .

Si l'on fixe le coagulum au formol, l'action de la présure s'arrête, ainsi que la synérèse, et au microscope électronique, le coagulum se présente en grosses masses sans particules sphériques (fig. 13 et 14).

Si on laisse le coagulum « mûrir » sous l'influence des ferments

(8) Les auteurs emploient ici le mot de coagulation, comme pour la présure, mais nous préférons le mot de précipitation, le mot de coagulation étant le terme déjà employé par *Hammarsten*, il y a quatre-vingts ans, pour désigner la formation, sous l'activité de la présure, d'un coagulum occupant tout le volume du liquide, au lieu qu'avec un acide, il s'agit plutôt d'un précipité qui tombe au fond.

(9) La gélatiniosité de ce sédiment semble prouver que les actions mécaniques puissantes comme l'ultracentrifugation sont susceptibles de modifier à elles seules, l'état physique des micelles de caséine par une série de concentration due uniquement à la pression.

(10) Malheureusement, les auteurs n'indiquent pas combien ce sédiment gélatineux contenait de Ca et de P, ce qui pourrait être très intéressant.



Fig. 13  
*Gel de caséine présure*  
*après coagulation*  
G = 3.125



Fig. 14  
*Gel de caséine présure*  
G = 3.125

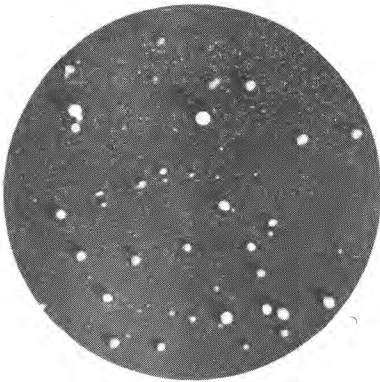


Fig. 15  
*Lait de chèvre*  
G = 4.375



Fig. 16  
*Lait de vache*  
G = 4.375

acidifiants (fromages), il présente un aspect tridimensionnel de filaments emmêlés.

Chose curieuse, dans le yaourt qui, quoique obtenu par acidification (11), présente un véritable coagulum analogue à celui de la présure, le caillé présente aussi des aspects analogues à ceux de la caséine présure.

### 5° Constatations diverses

Le lait de chèvre présente des particules de caséine bien plus grosses que celles du lait de vache (fig. 15 et 16), ce qui est sans doute une des raisons pour lesquelles ce lait coagule plus rapidement que le lait de vache, par suite de sa teneur plus élevée en Ca et P.

La pasteurisation ne produit aucune modification des micelles. Par contre, à l'ébullition, les particules ont tendance à perdre leur forme et à se coller ensemble, sans doute à cause de l'albumine qui coagule. Si l'ébullition se prolonge, il y a partielle déformation et dispersion des micelles.

Le secouage du lait n'a aucune influence sur la coagulation, si bien que la réduction de qualité du lait par secouage, pendant le transport par exemple, a une origine bactérienne due à la dispersion des microbes.

Les ultra-sons ont un fort pouvoir de dispersion sur la matière grasse, sur les germes qu'ils réduisent, ainsi que les enzymes (vitamine C). Mais un essai à une fréquence de 800 kilohertz, soit une énergie de 4 watts par centimètre carré, n'a donné aucun résultat sur la coagulation, non plus que sur l'apparence au microscope électronique.

\* \* \*

On voit, par ce qui précède, l'importance du travail de MM. HOSTETTLER et IMHOF.

Outre la richesse de ce travail en photographies électromicroscopiques, au nombre de cinquante-deux, dont nous reproduisons un certain nombre dans cet article, les points suivants nous paraissent particulièrement importants :

1° La teneur des micelles en Ca et P est d'autant plus élevée que les micelles sont plus grosses ;

2° L'action de la présure est d'autant plus rapide, donc d'autant plus intense, que les micelles sont plus grosses. Il y a donc une cer-

(11) Il n'est pas certain que les ferments employés dans la fabrication du yaourt soient uniquement des ferments lactiques et n'aient pas une certaine action présurigène. De plus, les yaourts étant conservés au froid, la synérèse n'a pas lieu pendant le très court délai avant leur consommation.

taine dépendance entre la teneur des micelles en Ca et P et l'activité de la présure.

Si l'on ajoute à cela le fait, également constaté par HOSTETTLER que, dans la coagulation par la présure, les particules gardent sensiblement leur forme sphérique, tandis qu'elles la perdent lorsque le coagulum s'acidifie (fromagerie), il nous semble que ceci donne un grand poids à l'hypothèse que nous avons émise en 1931 (12) et répétée en 1941 (13), à savoir que la réaction secondaire de la présure sur la caséine est une polymérisation des molécules s'aggrégeant les unes aux autres par l'intermédiaire de la chaux et de l'acide phosphorique jouant le rôle de plastifiants, surtout la première, alors que le second peut être remplacé par un autre acide, mais est particulièrement nécessaire pour obtenir un coagulum porcelainique, ainsi que l'ont successivement constaté, d'abord HAMMARSTEN (14) et ensuite PORCHER (15). Ce dernier notamment a préparé des complexes avec la chaux et d'autres acides minéraux que l'acide phosphorique, tels que l'acide carbonique et l'acide chlorhydrique, ce qui lui a donné des carbocasinates et des chlorocasinates de chaux, qui, traités par la présure, lui ont donné des coagulums plus ou moins collants et gélatineux.

D'ailleurs, dans l'action de la présure, ce n'est pas la réaction primaire (formation de la protéose) qui est la plus importante, mais bien la réaction secondaire (transformation de la caséine en paracaséine), non seulement qualitativement mais aussi quantitativement. Or on a généralement plutôt étudié la protéose que la paracaséine.

En outre, dans la pratique aussi bien fromagère que caséinière, c'est la formation et la constitution de cette dernière qui est la seule importante, puisque notamment la protéose est perdue dans le sérum.

En fait, de tous les travaux qui ont été exécutés sur la caséine depuis quatre-vingts ans, combien y en a-t-il qui aient trouvé une application dans les industries de la caséine et des fromages ?

Comme conclusion, on peut dire :

1° Que nous savons bien maintenant que la chaux et l'acide phosphorique jouent un rôle primordial et sans doute unique dans l'action de la présure sur la caséine ;

(12) *M. Beau*. Comment la présure agit sur la caséine du lait ? Volume jubilaire du Professeur *Ch. Porcher*, 1931.

(13) La caséine et la présure. *Le Lait*, 1941, **21**, 113. (Voir aussi la seconde édition de notre ouvrage sur *La Caséine*, Paris 1952).

(14) Om mjölkystningen och de dervid verksamma fermenterna i meglslemhinnan. *Uppsala läkareföreningens förhandlingar*, 1872-1873.

(15) *Ch. Porcher*. Le lait au point de vue colloïdal. *Le Lait*, Lyon 1929.

2° Que l'on doit souhaiter que des études approfondies soient poursuivies dans cet ordre d'idées pour arriver à savoir quelle est la nature de ce rôle et *comment* les choses se passent dans la réalité.

## INCIDENCE NUTRITIONNELLE DU PROGRÈS TECHNIQUE EN INDUSTRIE LAITIÈRE (1).

par

JEAN KEILLING

Professeur à l'Institut national Agronomique

Ainsi que nous l'avons précédemment indiqué (2), l'évolution de la technologie laitière est inspirée par les soucis dominants de l'homogénéité d'une part, de la sécurité bactériologique d'autre part.

Qu'il s'agisse de l'un ou de l'autre de ces soucis, les divers mécanismes mis en œuvre relèvent tous de la recherche d'une plus grande stabilité des produits, et l'on peut dès maintenant constater que cette grande stabilité permet une plus large diffusion des aliments laitiers à la surface du globe. D'où la conséquence la plus apparente et la plus certaine, qui est une distribution facilitée, en tous temps et en tous lieux : l'aliment laitier apparaît à la faveur du progrès technologique et, notamment, des applications de l'industrie frigorifique.

Il y a donc, à cet égard, un progrès nutritionnel certain et indiscutable : de nouvelles populations sont ravitaillées en produits laitiers grâce aux progrès techniques applicables dans l'industrie laitière.

Cette évolution n'a pas d'ailleurs atteint son terme : elle est encore limitée par l'état général de l'équipement et de l'économie de certaines régions de la planète, et elle se poursuivra dans la mesure où se développeront les progrès industriels dans les régions non équipées, et dans la mesure, bien entendu, où les moyens financiers dans les régions non équipées, et dans la mesure, bien entendu, où les moyens financiers des consommateurs futurs leur permettront de procéder à l'achat de ces produits.

Mais, au fur et à mesure que se poursuit cette évolution, on est en droit de se demander si les techniques mises en œuvre pour l'assurer respectent bien les valeurs biologiques des aliments laitiers.

En effet, les divers procédés utilisés se traduisent, en définitive, par des destructions ou des apports, et le but recherché, inévita-

(1) *Bull. Soc. Sc. Hyg. Alim.*, 1953, **41**, 19.

(2) *Le Lait*, 1954, **34**.