



**HAL**  
open science

# APPLICATION DES RAYONS X AUX RECHERCHES DE TECHNOLOGIE LAITIÈRE

S. L. Tuckey, H. A. Ruehe, G. L. Clark

► **To cite this version:**

S. L. Tuckey, H. A. Ruehe, G. L. Clark. APPLICATION DES RAYONS X AUX RECHERCHES DE TECHNOLOGIE LAITIÈRE. *Le Lait*, 1934, 14 (139), pp.942-950. hal-00895174

**HAL Id: hal-00895174**

**<https://hal.science/hal-00895174>**

Submitted on 11 May 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

rieures à 75° avec une minute de chauffage et encore la même avec des pasteurisations hautes instantanées.

Si on admet comme limite inférieure de pasteurisation basse, la température de 66-67° avec une durée de maintien de 20 minutes, on peut dire que cette réaction permet d'identifier tous les laits pasteurisés par les méthodes classiques de pasteurisation haute ou basse. Les pasteurisations insuffisantes (températures inférieures à 66°, ou durées de maintien inférieures à 20 minutes à cette température), les mélanges de laits crus et de laits pasteurisés, sont décelés par la formation de deux anneaux superposés (bleu et blanc).

L'acidité du lait, la présence d'antiseptiques, de forts écrémages (jusqu'à 30%) n'influencent pas les résultats de la réaction. Il en est de même de faibles mouillages (5% et au-dessous).

Mais pour des mouillages importants (10% et plus) la réaction est inapplicable. Il conviendra donc, dans tous les cas, de s'assurer que le lait n'est pas nettement fraudé par mouillage pour pouvoir appliquer cette réaction. L'extrait dégraissé, calculé à l'aide de la densité et de la matière grasse, suffira à déterminer si le mouillage éventuel est supérieur à 5% et si le contrôle chimique de la pasteurisation peut être effectué.

#### BIBLIOGRAPHIE

- SCHERN et GORLI. *Archivos de la Sociedad de Biología de Montevideo*, vol. V, n° 3, p. 246-49, 1930.
- SCHERN et GORLI. *Berliner Tierärztliche Wochenschrift*, 1930, n° 47, p. 893.
- SCHERN et GORLI. *Le Lait*, 1932, p. 17.
- KOHN et KLEMM. *Zeitschrift für Hygiene und Infektions-Krankheiten der Haustiere*, tome 39, cahier 1/2.
- KOHN et KLEMM. *Le Lait*, 1932, p. 19.
- TAPERNOUX (A.). *C. R. Soc. Biol.*, t. CXIV, n° 32, 16 octobre 1933, p. 649.

## APPLICATION DES RAYONS X AUX RECHERCHES DE TECHNOLOGIE LAITIÈRE (1)

S. L. TUCKEY

H. A. RUEHE

Division de Laiterie de l'Université de l'Illinois, Urbana (E.-U.)

et

G. L. CLARK

Division de Chimie de ladite Université.

### INTRODUCTION CONCERNANT LES PROPRIÉTÉS DES RAYONS X

Les rayons X ont été découverts par ROENTGEN en 1895 pendant ses expériences avec les rayons cathodiques ou courants d'électrons

(1) Communiqué par l'auteur le 26 mai 1934.

dans des tubes à vide. Ce physicien et certains de ses contemporains observèrent des ressemblances entre les rayons X et ceux de la lumière ordinaire. Les uns et les autres se propageaient en ligne droite, impressionnaient les plaques photographiques, excitaient la fluorescence et phosphorescence dans certaines substances, n'étaient pas affectés par les champs magnétiques, accusaient une polarisation, et enfin on avait obtenu une preuve convaincante que les vitesses de propagation de la lumière et des rayons X étaient identiques. La différence essentielle entre les deux sortes de rayons est dans la longueur d'onde moyenne.

Pour les recherches concernant l'analyse des cristaux, on emploie des rayons X d'une unité Angström (une unité Angström [U. A.] =  $10^{-8}$  cm.), correspondant à environ 1/6000 de la longueur d'onde de la lumière jaune, dans la région visible. Les rayons X primaires sont produits quand des électrons en fort mouvement sont arrêtés par un disque ou une anticathode, s'il y a une différence de potentiel suffisante entre les deux. Comme leurs longueurs d'onde  $\lambda$  sont beaucoup plus courtes, ou que leur fréquence est beaucoup plus grande, les rayons X pénètrent les substances opaques à la lumière et décèlent une subdivision de la matière encore plus fine que ce n'est possible pour les ondes de la lumière.

LAUE a été en 1912 le premier à prédire que les cristaux serviraient de grilles à trois dimensions pour la diffraction des rayons X, puisque la longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que l'espacement atomique, c'est-à-dire  $10^{-8}$  cm.

L'interprétation mathématique des images obtenues par LAUE était extrêmement complexe et il fut réservé à BRZGG de démontrer que la structure cristalline des substances peut être interprétée au moyen d'une simple équation :  $N\lambda = 2d \sin \theta$ , quand on considère que le rayon primaire est réfléchi par la surface du cristal. (N est un simple nombre entier ; 1, 2, 3 est l'ordre de réflexion ;  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau des rayons X employé ;  $d$  est la distance entre les unités réfléchissantes  $\theta$  est égal à l'angle de réflexion.)

#### BUT DE L'ANALYSE PAR LES RAYONS X

La structure intime du matériel cristallin est l'arrangement des atomes et des molécules dans le cristal, et l'interprétation des propriétés de ce cristal en termes de cet arrangement est le premier but de l'analyse par les rayons X. Dans son livre sur l'application des rayons X, CLARK dit : « la grande importance pratique de la connaissance scientifique en ce qui concerne la structure intime des solides (qui sont des cristaux dans leur état naturel) est évidente, quand on considère la définition des propriétés chimiques et physiques désirées. La résistance des traverses en acier, la corrosion des

alliages d'aluminium, l'usure de l'acier trempé superficiellement, la plasticité de la chaux, la capacité diélectrique des matériaux, les propriétés lubrifiantes des paraffines à longue chaîne et des graphites, l'élasticité du caoutchouc, le pouvoir couvrant des pigments, enfin d'innombrables autres phénomènes pratiques de tous les jours, toutes ces propriétés dépendent de la structure cristalline intime. »

CLARK a énuméré d'une façon générale les types principaux d'informations qu'on peut obtenir moyennant une interprétation appropriée des données fournies par les rayons X :

1. Substances cristallines et non cristallines.
2. Système cristallographique, dimensions des mailles unitaires.
3. Déduction de l'unité cristalline (atome, ion ou molécule).
4. Identité chimique, changements chimiques et cristallographiques.
5. Changements allotropiques.
6. Cristal simple ou agrégé.
7. Type et mécanisme de la formation des alliages.
8. Agrégat fortuit ou régulier et degré relatif de l'orientation préférée.
9. Grandeur des grains dans un agrégat (dans l'ordre de grandeur colloïdal).
10. Résistance interne ou distorsion.

Toute autre information plus détaillée concernant l'analyse par les rayons X a été obtenue au moyen de substances généralement connues comme cristallines, et l'on a été surpris de trouver des matières communément considérées comme non cristallines qui ont réellement une structure partiellement cristalline, pouvant être changée moyennant traitement par chaleur, pression, étirement, etc. La caséine et la gélatine sont des exemples de cette dernière classe de substances. STEWART (2) a montré que même les solutions tendent à prendre un arrangement de groupes d'un certain ordre dans leur propre sein. C'est pourquoi le lait à l'état liquide devrait montrer et montre effectivement quelques types d'arrangement (voir fig. 1). Les constituants minéraux et le lactose sont les seuls vrais constituants cristallins des produits laitiers qui peuvent être analysés au moyen des rayons X ; néanmoins des changements structuraux intéressants ont été observés dans la matière grasse du beurre, la poudre de lait, la caséine et le fromage. L'application des rayons X aux recherches de technologie laitière ouvre un nouveau champ de pensées et d'efforts.

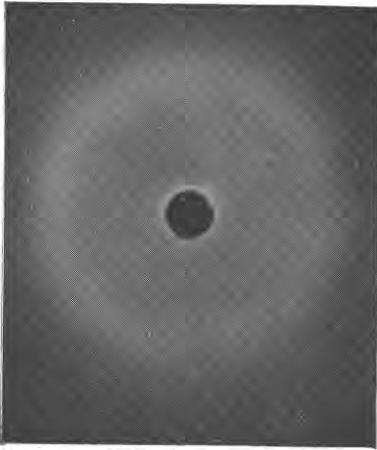


Fig. 1.  
Lait aigre liquide.

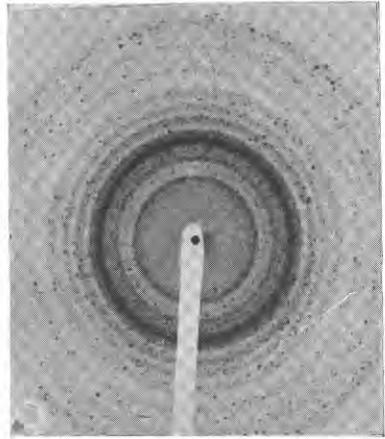


Fig. 2.  
Lactose pulvérisé.

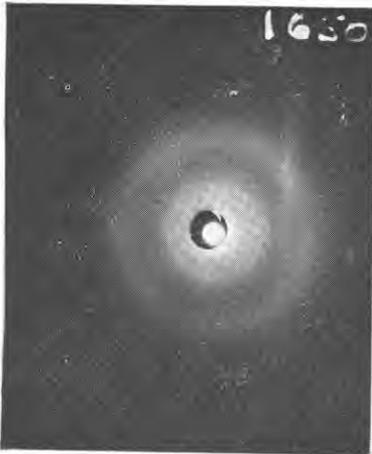


Fig. 3.  
Poudre de lait écrémé frais (procédé  
du brouillard).

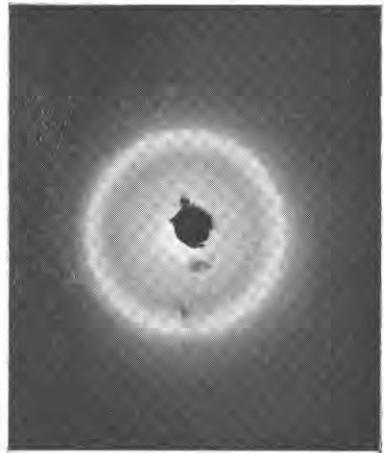


Fig. 4.  
Poudre de lait dans lequel le lactose  
a cristallisé.

#### EXPÉRIMENTATION.

Cette étude, de nature préliminaire, vise à déterminer si possible quelques-unes des limitations et des adaptations des rayons X dans l'investigation des produits laitiers. Elle a servi à ouvrir le champ

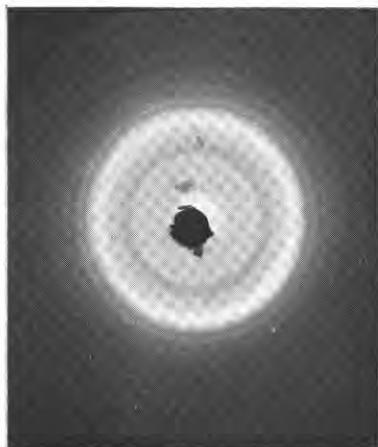


Fig. 5.

Début de la cristallisation du lactose  
dans la poudre de lait écrémé.

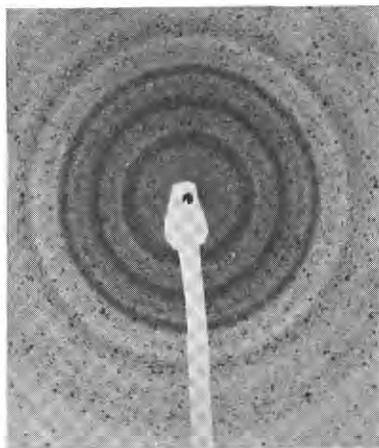


Fig. 6.

Saccharose.

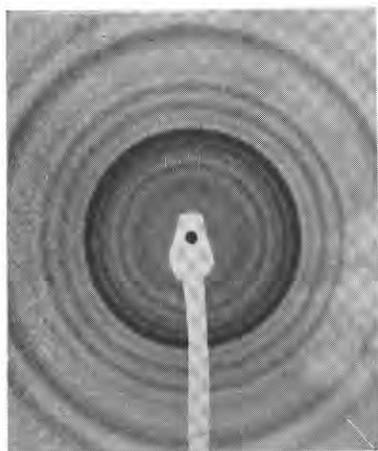


Fig. 7.

Dextrose.

pour les études intensives futures dans un certain nombre de directions.

La méthode d'analyse employée pour les échantillons, nommée « méthode à la poudre », a été découverte indépendamment par

DEBYE et SCHERRER en Europe et HULL aux Etats-Unis. La diffraction dépend du fait que, dans une poudre fine, les particules sont arrangées d'une manière tout à fait hétérogène. Etant donné que la réflexion se produit sous un angle défini, il devrait y avoir, dans ladite poudre, un nombre suffisant de particules décrivant avec le faisceau primaire de rayons X monochromatiques justement l'angle permettant une forte réflexion d'une série de plans parallèles ; d'autres particules décrivant un autre angle produiront la réflexion d'une autre série de plans (une même série de plans pouvant coopérer chez plusieurs particules). Ainsi un faisceau de rayons X traversant une poudre spécimen tombera sur un film photographique perpendiculaire et formera une série d'anneaux concentriques (fig. 7) tous de la même intensité et correspondant à une série de plans d'espace  $d$ .

#### OUTILLAGE.

Pour cette étude, excepté l'analyse de la galalite, on a employé des rayons X produits dans un tube du type Mueller moyennant un disque de cuivre. La longueur d'onde moyenne de la radiation K—Alpha provenant du cuivre est égale à 1,538 unité Angström. Dans l'analyse de la galalite, on a employé un tube général électrique avec disque de molybdène. La longueur d'onde de ces rayons était égale à 0,708 unité Angström.

#### ANALYSE DE LA GALALITE.

En 1930, les A. ont fait une étude concernant la composition chimique centésimale de la galalite. D'après les analyses chimiques, elle varie beaucoup selon la source du produit et les conditions dans lesquelles il a été formé. Etant donné que chaque composé chimique donne sur le film photographique une image définie correspondant à son arrangement atomique, les rayons X peuvent être employés pour l'analyse chimique qualitative aussi bien que pour l'analyse de la structure. Quand un des échantillons de galalite était analysé au moyen des rayons X, les lignes produites étaient comparées aux lignes de divers composés chimiques purs et à celles de combinaisons formées par la réaction de 2 ou 3 composés. Quand  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  réagissaient et que le produit final était analysé au moyen des rayons X, les lignes obtenues, comparées à celles des échantillons de galalite, étaient les suivantes :

$\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$														
3,5	2,84	2,30	2,31	1,98	1,87	1,77	1,730	1,465	1,328	1,252	1,16	1,12	1,038	0,985
<i>Galali</i>														
3,5	2,86	2,64	2,31	1,97	1,84	—	1,735	1,460	—	1,250	1,16	1,12	1,033	0,960

Pour la réaction il y a deux possibilités : 1° la réaction donne par double décomposition :  $\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{H}_4(\text{PO}_4)_2$ ; 2° il se forme  $\text{CaHPO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . La seconde réaction semble la plus vraisemblable, car on n'a pas trouvé de carbonate dans le produit final.

#### ANALYSE DES POUDRES DE LAIT.

Jusqu'à présent, dans l'étude des poudres de lait, la majeure partie du travail se bornait à déterminer l'effet de divers procédés de préparation de ces poudres sur l'espacement des groupes structuraux dans les protéines du lait. Comme les unités diffractant les rayons X sont beaucoup plus séparées dans les protéines que dans les matières minérales, il faut employer des rayons X ayant une longueur d'onde supérieure à celle des rayons employés pour l'analyse des cristaux inorganiques. Toutefois la propagation et l'emploi des rayons X à grande longueur d'onde n'ont pas dépassé la phase expérimentale. C'est pourquoi les rayons X obtenus du cuivre sont encore trop courts pour l'analyse basée sur la diffraction des protéines, tout en étant plus longs que ceux employés pour l'analyse de l'acier. Néanmoins on peut obtenir aussi des informations précieuses en employant des rayons X de la longueur susdite obtenue du cuivre.

Bien que les changements structuraux dans les protéines du lait dus aux différents types d'appareils employés pour la préparation de ces poudres ne soient pas marqués, il y a néanmoins tendance à un retrait dans l'espacement unitaire quand la chaleur employée augmente. C'est pourquoi les poudres obtenues avec des cylindres tendent à un espacement unitaire  $d$  plus étroit que chez les poudres obtenues par pulvérisation. C'est ce que montrent les mesures suivantes effectuées sur les divers types de poudres :

Poudre obtenue par pulvérisation	Poudre obtenue sur cylindre, dans le vide	Poudre obtenue sur cylindre, à l'air
1 a) $d_1 = 4,630$	1 b) $d_1 = 4,625$	1 c) $d_1 = 4,258$
2 a) $d_1 = 4,630$	2 b) $d_1 = 4,600$	2 c) $d_1 = 4,473$
3 a) $d_1 = 4,625$		3 c) $d_1 = 4,473$
4 a) $d_1 = 4,616$		4 c) $d_1 = 4,493$
5 a) $d_1 = 4,596$		5 c) $d_1 = 4,495$
6 a) $d_1 = 4,593$		6 c) $d_1 = 4,545$
7 a) $d_1 = 4,593$		7 c) $d_1 = 4,588$
8 a) $d_1 = 4,588$		
9 a) $d_1 = 4,587$		
10 a) $d_1 = 4,510$		

Une autre preuve de ce fait est donnée par les mesures faites sur les poudres de lait trop chauffées (roussies) en comparaison d'une poudre normale.

Poudres obtenues sur cylindre, plus ou moins roussies	Poudre normale, obtenue par pulvérisation
1 a) Poudre légèrement roussie $d_1 = 4,480$	1 b) $d_1 = 4,630$
2 a) Poudre roussie . . . . . $d_1 = 4,484$	
3 a) Poudre fortement roussie . $d_1 = 4,473$	

Les lignes données par l'analyse des poudres de lait sont entièrement dues à la diffraction des rayons X par les unités dans les molécules de protéine, bien que le lactose constitue à peu près 50% du lait écrémé en poudre. Ce fait indique que, dans une poudre de lait normale, le lactose n'est pas à l'état cristallin, mais peut s'y trouver dans l'une ou l'autre de ces deux conditions : 1° cristaux minuscules absorbés par les protéines et se trouvant en unités trop petites pour diffracter les rayons X ; 2° état amorphe ou vitreux. Le premier cas est plus probable, car un halo plus large sur le film serait plus vraisemblable si le lactose était en condition amorphe. Aussitôt que de l'humidité est absorbée de l'air, le lactose cristallise dans la poudre de lait. Ce fait est illustré dans la fig. 4 (comparer fig. 2 et 4). Il n'y a pas de lignes de protéine en évidence, bien que l'échantillon soit pris du même lot que celui montré dans la figure 3. La seule différence consiste dans la grandeur et dans l'état de structure cristalline du lactose. SHARP [3] a démontré que la prise en masse de la poudre de lait est due à l'absorption d'humidité suivie de la cristallisation du lactose. Son travail expérimental était basé sur les observations au microscope polarisant. Toutefois les rayons X sont seuls capables de révéler le premier début de la cristallisation, comme le montre la figure 5; ce début n'étant pas visible au microscope polarisant.

W. T. ASHBURY [4] estime que les lignes des protéines sont dues à la diffraction des rayons X déterminée par les résidus d'acides aminés dans les molécules protéiques. Il indique 3,5 unités Angström pour le résidu d'acide aminé dans la soie naturelle (fibreuse), 3,4 U. A. pour les cheveux tordus (kératine B) et 3,3 U. A. pour la kératine des plumes tordues. Pour la gélatine, TRILLAT [5] indique les espacements suivants :  $d = 4,3$  ;  $d_1 = 15,9$  ;  $d_2 = 2,8$ .

#### DIFFÉRENCIATION DES SUCRES.

Etant donné que chaque composé cristallin donne une image définie suivant son arrangement atomique, l'identification et la différenciation des sucres communs : saccharose, dextrose et lactose se fait simplement au moyen des rayons X, comme le montrent les figures 6, 7 et 2.

## POSSIBILITÉS D'ÉTUDES ULTÉRIEURES.

Notre travail a été limité aux deux sujets mentionnés, mais il suggère un certain nombre de problèmes dignes d'étude.

Ainsi les changements structuraux dans la caséine pendant la maturation des fromages constituent un problème attrayant. D'autre part, une étude sur les changements qui se produisent dans la matière grasse du beurre conduit elle-même à l'analyse aux rayons X. Quant à l'arrangement et à la grandeur des espacements des groupes de lactose, ils n'ont pas encore été signalés comme on l'a déjà fait pour les autres sucres. Enfin les déterminations quantitatives de la grandeur des particules des cristaux de glace dans la crème glacée peuvent aussi être faites à l'aide des rayons X.

## RÉSUMÉ.

Au moyen de l'analyse par les rayons X on a pu identifier les constituants minéraux dans un échantillon de galalite. Les résultats donnés par la diffraction des rayons X par la poudre de lait permettent de conclure que le lactose n'existe pas sous forme cristalline dans la poudre de lait fraîche. Le tout premier début de cristallisation du lactose dans la poudre de lait a été montré par les images de diffraction. On a noté aussi, dans la protéine du lait, une tendance à un changement des espacements unitaires des groupes diffractants dû aux différentes méthodes de préparation. Les poudres de lait obtenues par pulvérisation ont montré un espacement unitaire  $d$  légèrement plus grand que chez les poudres obtenues sur cylindre.

*Publications consultées :*

- [1] G. L. CLARK. *Applied X-Rays*, 2<sup>e</sup> édition, p. 183. Mac Graw & Hill, Londres, 1929.  
 [2] G. L. CLARK. *Applied X-Rays*, p. 433.  
 [3] Paul F. SHARP. *Journal of Dairy Science*, vol. XIII, n<sup>o</sup> 2, Baltimore, 1930.  
 [4] W. T. ASHBURY. *Transactions of the Faraday Society*, vol. XXIX, part. 1, n<sup>o</sup> 140 Londres, janvier 1933.  
 [5] T. J. TRILLAT. *Journal de Chimie physique*, Paris, 25 janvier 1932.

## REVUE

**LE RÉGLAGE DE LA TENEUR EN SELS DU LAIT  
 AU MOYEN D'UN TRAITEMENT PAR ÉCHANGE  
 DE BASES**

par

M. G. GÉNIN

Ingénieur Chimiste E. P. C. I.

On sait depuis fort longtemps que la composition du lait de chaque espèce est adaptée aux besoins des jeunes animaux. C'est