Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 67 (1976)

Heft: 2

Artikel: Le dosage des protéines du lait et de ses principaux dérivés : méthodes

et appareillages tirés de la littérature parue entre 1964 et 1974

Autor: Bosset, J.O. / Blanc, B. / Plattner, E. DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982961

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 14.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Uebersichtsartikel — Revue analytique

Le dosage des protéines du lait et de ses principaux dérivés: méthodes et appareillages tirés de la littérature parue entre 1964 et 1974*

J. O. Bosset, B. Blanc et E. Plattner

Station fédérale de recherches laitières, Liebefeld-Berne et Institut de génie chimique de l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne

Introduction

La période 1964—1974 est caractérisée par le développement prodigieux de deux nouvelles méthodes de dosage rapide, celle dite par fixation de colorant et, à un degré moindre, celle par (spectro)photométrie d'absorption dans l'infrarouge. Inversément, on assiste au déclin des anciennes méthodes d'analyse conventionnelles, en tout cas pour les déterminations en très grandes séries. Seule la méthode de Kjeldahl est restée très compétitive, dans sa version photométrique. De façon générale, on constate une prédominance des méthodes qui donnent une mesure directe et instantanée (extinction, tension électrique, etc.) sur celles qui nécessitent la mesure d'une grandeur associée (volume d'une liqueur titrante, etc.). Cet inventaire des méthodes étant axé principalement sur les possibilités de mécaniser et d'automatiser les analyses de routine, une place importante y est donc faite aux appareils et équipements qui sont apparus durant ces dernières années. Il tend à faire le point de ce qui a déjà été réalisé et suggère quelques possibilités d'avenir.

La détermination quantitative des protéines du lait et de ses principaux dérivés a déjà fait l'objet d'un bon nombre de travaux bibliographiques. On peut citer celui de Goulden (1), consacré aux diverses spectroscopies qui ont trouvé une application directe en chimie laitière, celui de Hänni et Schmid (2), celui de Renner (3) qui envisage ce problème dans le cadre plus général des méthodes d'évaluation du lait cru. Cole (4) lui consacre une excellente étude bibliographique qui ne se limite pas au lait et aux produits laitiers, mais s'étend également aux céréales et aux produits carnés. Sloman et coll. (5) traitent succinctement le dosage

^{*} Extrait d'une dissertation élaborée sous la direction des Prof. Dr E. Plattner et B. Blanc pour l'obtention du doctorat ès sciences naturelles.

des protéines dans le cadre d'une vaste étude qui recouvre toute la chimie analytique des nutriments. On peut encore mentionner le rapport du groupe de travail de la «Deutsche Gesellschaft für Milchwissenschaft» (6), de même que l'étude de Antweiler et Klemmer (7) qui concerne les mélanges de protéines et de protides en solution. Richardson (8), Harding (9) ainsi que McPhilips (10) font un bref survol de l'état de développement des appareils utilisés pour l'analyse globale des principaux constituants du lait. On ne peut clore ce bref aperçu des revues bibliographiques existantes sans mentionner la suite des remarquables travaux de Renner et coll. (11, 12) qui comparent statistiquement les diverses méthodes que propose la littérature.

Méthode de Kjeldahl

Bientôt centenaire (1883), la méthode de dosage de l'azote protéique selon Kjeldahl (13) n'en demeure pas moins toujours aussi valable et actuelle (14, 15), puisqu'on l'admet, aujourd'hui encore, comme l'unique méthode de référence internationale (16). Les diverses protéines lactiques contenant toutes à peu près la même proportion d'azote (α-caséine: 15,53%; β-caséine: 15,33%; γ-caséine: 15,40%; β-lactoglobuline: 15,60%; α-lactalbumine: 15,86%) (17), cette méthode est donc très intéressante pour la détermination de la teneur en protéines «totales», mais présente l'inconvénient de nécessiter une minéralisation complète par voie humide ou digestion oxydante de tous les composants organiques au moyen d'acide sulfurique concentré (14, 18). L'adjonction d'acide perchlorique (19) ou d'eau oxygénée (20, 21) permet, s'il le faut, une décoloration totale du milieu. Cette décomposition s'opère à chaud en présence d'un mélange de catalyseurs (sélénium, mercure, cuivre, voire zirconium, titane ou vanadium, généralement sous forme d'oxydes) (14, 15, 22-24). L'adjonction d'autres composants (sulfates de sodium et de potassium) permet d'élever encore le point d'ébullition du milieu réactionnel. Le carbone, l'hydrogène et l'oxygène partent sous forme de CO₂ et de H₂O, alors que l'azote reste en solution — à condition de ne pas surchauffer — principalement sous forme de sels d'ammonium (21). L'azote inorganique ainsi obtenu peut alors être libéré sous forme de NH3 par alcalinisation puis dosé par l'une des techniques suivantes:

a) Le titrage

Après entraînement à la vapeur (25), on peut effectuer un titrage direct (par HCl après fixation dans une solution d'acide borique ou p-hydroxybenzoïque) (26) ou en retour (par NaOH après neutralisation par une quantité connue d'HCl, en excès) (14). On a le choix entre un grand nombre d'indicateurs (14). C'est généralement au titrage que l'on recourt pour l'analyse manuelle, notamment lorsque la méthode de *Kjeldahl* est utilisée comme référence (14—16, 27—29, etc.).

Du point de vue de l'appareillage, toutes les étapes de l'automatisation (balance et burette automatiques, minéralisateur (30), pH-mètre à point de fin de titrage, calculatrice, imprimante, etc.) sont actuellement possibles.

Le très récent «Kjel-Foss macro automatic» de Foss Electric est la version entièrement mécanisée de cette technique (21); les diverses opérations sont programmées en étapes discontinues automatiques. Les essais d'application de cet appareil au lait et aux produits laitiers en sont à leurs tout premiers débuts.

b) La photométrie (ou colorimétrie)

On dispose de plusieurs réactions de coloration (31, 32), notamment de celle de Nessler (HgI₄) (33, 34), de celle à la ninhydrine (35), de celle de Berthelot, dite aussi «au bleu d'indophénol» (phénol/hypochlorite (36—42) ou phénol/chloramine T (43)) et de celle au salicylate/dichlorisocyanurate (44—47), réaction qui semble aujourd'hui devoir remplacer toutes les autres. Notons en passant que les deux dernières réactions de coloration mentionnées peuvent encore être sensibilisées par l'adjonction de nitroprussiate (44—50).

Depuis l'apparition du «digesteur»® de Technicon (19, 51, 52), la méthode photométrique s'est incontestablement imposée pour le dosage (automatique) en flux continu des protéines (36—40, 45—48, 53, 54). Même si elle demeure manuelle, l'étape de la digestion peut actuellement être considérablement simplifiée et rationalisée par l'emploi de blocs de thermostatisation électriques (27, 55) (par exemple le «Digestor»® de Tecator Instrument).

c) La potentiométrie (électrode spécifique)

L'introduction dans la solution d'une électrode spécifique à l'ammoniaque permet une mesure directe, une fois l'équilibre atteint (quelques minutes). Bien que relativement aisée à automatiser, cette méthode ne semble pas avoir connu jusqu'ici un grand succès (56—58).

La teneur en azote protéique (PN) est définie comme la teneur en azote total (TN) diminuée de celle en azote non protéique (NPN) (59—65). Ce NPN est constitué surtout de petits peptides, d'acides aminés libres, de sels d'ammonium et d'urée. On l'obtient en répétant le dosage après élimination des protéines précipitées à froid, généralement en milieu CCl₃COOH à 12% (29). La teneur moyenne des protéines lactiques en azote étant de 15,7%, il suffit donc de multiplier le PN obtenu par le facteur 6,38 (16, 28, 29) pour obtenir la teneur en protéines «pures». La méthode est très fiable et très précise, mais relativement longue et fastidieuse, puisqu'elle nécessite en principe la détermination de l'azote effectivement protéique (PN).

Selon les quantités de réactifs et de réactants engagés, on distingue le macro (66), le semi-micro (27, 67, 68), le micro (44) et l'ultra-micro (69) Kjeldahl.

Méthode de Dumas

Comme celle de Kjeldahl, la méthode dite de Dumas est également basée sur un dosage de l'azote protéique. Il s'ensuit que toutes les considérations faites précédemment à propos du Kjeldahl (teneurs des différentes protéines lactiques en N; teneur du lait en TN, NPN, PN; etc.) (59—65) restent valables pour la méthode de Dumas. Seul le mode opératoire est différent: les substances organiques sont brûlées sous atmosphère d'O₂ (incinération) dans un circuit fermé. L'excédent d'O₂ est fixé à haute température par de la poudre de cuivre. Les produits de la combustion (H₂O et CO₂) sont absorbés par une solution concentrée (KOH) d'alcali. Les oxydes d'azote qui peuvent se former sont réduits à chaud en N₂ par du cuivre, les halogénures étant fixés par de l'argent. La teneur en azote (TN) — sous forme de N₂ — peut alors être mesurée volumétriquement au moyen d'une burette à gaz (automatisable).

Les «Nitrogen Analyzers»® (modèle 29, puis 29 A) de Coleman semblent avoir été parmi les premiers appareils commercialisés pour ce type d'analyse (70—71). Plus récemment est apparu le «Micro-Rapid-N» de Heraeus qui opère en discontinu automatique (72, 73). Destiné à l'origine au dosage de l'azote dans les seuls échantillons solides (74, 75), cet appareil peut actuellement être équipé d'un système d'introduction d'échantillons liquides (lait) (76). D'autres types de détecteurs à N₂ ont été proposés, notamment un détecteur à conductibilité thermique (77), à flux continu, qui permet d'éviter les inconvénients inhérents à l'emploi de la burette.

Digestion alcaline et méthode de Kofrányi

La digestion à l'acide sulfurique selon Kjeldahl n'est pas la seule méthode qui permette d'obtenir de l'ammoniaque à partir des protéines. On peut effectuer également une digestion alcaline rapide par une cuisson avec un alkali concentré (KOH), suivie d'un traitement au sulfate de Cu(II) et à l'eau oxygénée. Le NH3 ainsi libéré peut alors être dosé par l'une des techniques mentionnées précédemment (cf. méthode de Kjeldahl), puis converti en «protéines» au moyen d'un facteur adéquat (4).

La méthode dite de Kofrányi (78), historiquement antérieure, procède de façon très analogue. Elle repose également sur la propriété qu'ont les protéines, en milieu fortement alcalin et pour des conditions de travail extrêmement bien définies (2), de libérer une certaine quantité de NH₃, que l'on peut distiller, puis titrer et convertir en «protéines» par amplification par un facteur donné (79). Bien que le mécanisme de cette (ces) réaction(s) ne soit guère connu (désamination des restes d'acides aminés basiques des chaînes polypeptidiques?), cette méthode a encore connu un certain intérêt, particulièrement pour le lait entier frais (80—83). La validité de cette méthode est limitée par la composition même du mélange de protéines à doser, ces dernières n'ayant pas toutes la même teneur en restes aminés susceptibles de libérer du NH₃ (11, 17).

Une variante de cette technique est la classique hydrolyse alcaline des protéines suivie d'une réaction de coloration (à la ninhydrine) des acides aminés libérés (84). L'emploi d'une telle méthode de dosage est néanmoins très limité en raison de la destruction de nombreux acides aminés.

Méthodes par titrage à la formaldéhyde et par mesure de l'effet tampon

Bien que la méthode par titrage à la formaldéhyde* soit connue depuis long-temps (1905), ses bases théoriques sont encore très controversées, proposant des mécanismes de réaction aussi divers qu'hypothétiques (2, 4, 85—88). Un seul fait est acquis: l'adjonction de formaldéhyde à une (des) protéine(s) — molécules amphotères — libère une certaine quantité d'H+ titrable et relativement constante. Les fonctions aminées des restes d'acides aminés basiques, notamment de la lysine, participent à cette réaction. Cette dernière peut se poursuivre par des réactions de condensation et de polymérisation qui génèrent des complexes très peu solubles. Plusieurs théories parlent d'un blocage des fonctions aminées libres, puis de titration des acides carboxyliques: il semble à ce propos qu'il y ait une certaine confusion entre ces deux notions, le nombre d'acides aminés basiques d'une protéine étant totalement indépendant de son nombre d'acides aminés acides.

Les méthodes de titrage à la formaldéhyde peuvent être subdivisées en deux grands groupes (4):

- a) Les déterminations directes: on ajoute un excès de formaldéhyde préalablement neutralisée à l'échantillon qui est ensuite titré jusqu'à un point de fin de titrage donné (pH ≈ 8,3 à 8,5). Le titrage débute au pH de la solution contenant déjà la formaldéhyde.
- b) Les déterminations indirectes: on commence par titrer l'échantillon jusqu'à un pH donné. On ajoute ensuite la formaldéhyde préalablement amenée au même pH (≥ pH final), puis on titre à nouveau le mélange jusqu'à la même valeur de pH.

Ces diverses méthodes ont fait l'objet de nombreux développements (sclon Steinegger, selon van der Burg et Habers; selon Pyne; selon McDowall et Dolby; selon Thomé, selon Steinegger modifiée, etc.) (89—91). Elles ont été appliquées avec un certain succès au lait comme à divers produits laitiers (80, 81, 92—97). Néanmoins, elles sont limitées — comme le méthode de Kofrányi — par le fait que le critère analytique choisi ne s'applique pas uniformément à toutes les protéines du lait, ce qui peut expliquer, en partie du moins, les variations des facteurs de conversion donnés (concordance assez relative avec la méthode de Kjeldahl) (98—101). De plus, les périodes de lactation, la race de la vache de même que l'état de conservation du lait jouent un rôle non négligeable dans cette méthode (97, 99, 102, 103). L'emploi d'agent de conservation est donc particulièrement important.

^{*} On parle généralement du «titre des protéines».

Parmi les autres méthodes par titrage (sans formaldéhyde), on peut encore mentionner celle proposée pour le dosage des caséines et des protéines totales par détermination de leur pouvoir tampon entre pH = 4,6 et 4,9 (intervalle isoélectrique), respectivement entre pH = 4,8 et 9,8 en présence d'un excès d'oxalate (104—106).

Bien que toutes ces méthodes par titrage puissent être partiellement ou entièrement automatisées (107, 108) (cf. «Méthode de Kjeldahl, § titrage»), on constate néanmoins qu'elles sont progressivement remplacées par d'autres méthodes plus simples, plus précises et plus rapides, telles celles par fixation de colorant ou par (spectro)photométrie d'absorption dans l'infrarouge.

Méthode par fixation de colorant («dye binding»)

Cette méthode, dite parfois de Udy (109, 110), dont le principe est utilisé depuis longtemps pour teindre le cuir, la laine et la soie, consiste à former un complexe (coloré) insoluble entre une (des) protéine(s) (in)soluble(s) et un colorant soluble, ajouté en léger excès et en quantité connue. Il suffit ensuite de séparer l'excès de colorant non fixé (par centrifugation ou par filtration) et de le mesurer par photométrie (colorimétrie). La différence des extinctions mesurées avant et après l'adjonction des protéines est proportionnelle - dans un certain domaine à la concentration de ces protéines* (111, 112). Cette méthode donne une mesure indirecte et relative de la teneur en protéines: elle nécessite donc un étalonnage, au moyen d'un Kjeldahl par exemple. De par sa simplicité, sa précision et sa relativement bonne exactitude (comparée au Kjeldahl), cette méthode de dosage convient tout particulièrement au lait. On ne peut trouver nutriment plus idéal, puisque, dans le lait, les protéines sont déjà en solution ou en suspension homogène, donc immédiatement prêtes à complexer le colorant. C'est certainement l'une des raisons principales de la popularité incomparable que connaît cette méthode depuis plusieurs années (113-148). Elle est même en voie de devenir la seconde méthode de référence internationale pour le dosage des protéines du lait, au même titre que la méthode de Kjeldahl (149). Dans la longue liste des colorants essayés (150-161) - généralement des diazoïques - deux colorants prédominent: le noir amido (10 B) (162) et l'orange G, chacun d'eux présentant avantages et inconvénients (110, 122, 156, 164, 165). Tous les colorants proposés sont des acides sulfoniques. Le mécanisme de formation du complexe colorant-protéine a été étudié sur la base des données stoechiométriques de la réaction réactif/réactant (155, 166, 167). Il semble qu'on puisse le définir ainsi: le complexe résulterait d'une interaction ionique directe (formation d'un sel) entre le(s) groupe(s) acide(s)

^{*} La relation générale P = 100 (VC₀ — (V + v)C)/kEvd définit la relation existant entre P (% protéines), V (vol. du colorant ajouté (ml)), C₀ (conc. du colorant ajouté (g/l)), C (conc. colorant libre à l'équilibre), k (poids équivalent du colorant), E (milliéquivalents de colorant lié par gramme de protéine), d (poids spécifique de l'échantillon de lait (g/ml)) et v (volume de lait ajouté (ml)) (109).

du colorant (anions sulfonates) et les groupes basiques de la protéine. La réaction ayant lieu en milieu très acide (pH \subseteq 2) (152, 162, 168, 169), les protéines se trouvent être toutes au-dessous de leur point isoélectrique, donc chargées positivement et très peu solubles. Interviendraient ainsi le groupe ε aminé de la lysine, le groupe guanidinique de l'arginine et le cycle imidazolique de l'histidine, de même que le groupe aminé terminal de la chaîne peptidique, dans le rapport 1 mole de site cationique pour 1 mole d'acide sulfonique. De légères déviations par rapport à cette stoechiométrie peuvent s'expliquer soit par l'inaccessibilité de certains groupes azotés, masqués par empêchement stérique (défaut de colorant fixé), soit par liaisons hydrophobes supplémentaires entre protéines et colorant (excès de colorant fixé) (156, 166). Il résulte d'un tel mécanisme que la concordance de cette méthode avec celle de Kjeldahl dépend de la teneur des différentes protéines en ces divers restes protonisables (cf. tableau 1). Ainsi peuvent s'expliquer, en partie du moins, les différences de capacité de fixation du colorant que présentent les différentes protéines (156, 165, 167, 170, 171, 173).

Tableau 1. Teneur des principales protéines lactiques en lys., arg. et his.

- a) en valeur absolue: nombre de restes par chaîne protéique (1ère valeur de chaque case)
- b) en valeur relative: % poids/poids (2ème valeur indiquée dans chaque case)

Restes protonisables		α-caséine	β -caséine	K-caséine	β -lactoglob.	α-lactalb	
Lysyle	a) b)	14 7,60	11 5,88	9 6,10	12 10,85	15 10,47	
Arginyle	a) b)	6 3,97	4 2,61	5 4,13	1 1,10	3 2,55	
Histidyle	(a) 5 2,90		5 2,86	3 2,18	3 2,90	2 1,49	
Nombre de restes d'acides aminés totaux		198	208	167	161	122	
Poids monéc de la protéin		23 616	23 982	18 900	18 363	14 176	

De nombreux facteurs peuvent encore influencer la réaction, notamment la période de lactation (172, 173), l'état de santé du pis (mammites) (174—176), la saison, la race considérée, l'origine des échantillons (laits individuels ou laits de mélange), le mode de conservation choisi (par surgélation (177), par adjonction d'un agent de conservation (122, 162, 165, 178—189) ou par traitement thermique), etc. . . . (125, 170, 186, 190—197).

La méthode a été appliquée aux principales fractions du lait (de vache) (173, 175, 188, 190, 198—201), aux laits d'autres mammifères (buffle, chèvre, truie, etc.) (125, 187, 189, 198, 202—207), de même qu'à divers produits laitiers (154, 155, 208—215, 219). De l'épreuve à la touche («spot test») (157, 216, 217) à l'automatisation intégrale pour de grandes séries, on a recouru à tout un éventail de techniques d'application. Pour l'analyse manuelle, deux appareils ont connu un très grand succès: les Prot-O-MatII/III® de Funke (séparation par centrifugation (127, 197, 218—221) et les Pro-Milk MKII/III® de Foss Electric (séparation par filtration) (118, 119, 127, 189, 196, 220—226). Cette maison livre également un modèle entièrement automatisé, le Pro-Milk Automatic®, qui travaille en discontinu automatique* (198, 219, 222, 227—241). Cet appareil recourt également à la filtration pour séparer le colorant lié de l'excès de colorant libre. Un autre type d'analyseur automatique (type Technicon) propose l'emploi d'un dialyseur à flux continu pour effectuer cette séparation (186, 242). Cette solution est notablement plus simple et moins onéreuse que la précédente (en discontinu) qui exige un degré de mécanisation extrêmement poussé.

Méthode spectrophotométrique par absorption dans l'infrarouge (IR)

Longtemps utilisée pour la seule analyse qualitative, la spectrophotométrie IR est passée également dans le domaine de l'analyse quantitative (243—245). Les premières publications parues sur ce sujet portent essentiellement sur l'étude des spectres d'absorption** (246). Pour doser les protéines, on met à profit le pic d'absorption de la liaison amide II au voisinage de 1530—1550 cm⁻¹ (247—249), (éventuellement 1630 cm⁻¹ (246). Cette absorption est due à une combinaison de vibrations ν C—N («stretching») et δ N—H («bending») du pont peptidique (250).

Bien que directe, puisqu'elle mesure une caractéristique générale propre à toutes les chaînes polypeptidiques (et non pas spécifique à quelques acides aminés particuliers), cette méthode nécessite pourtant un étalonnage à partir d'une méthode de référence (Kjeldahl ou par fixation de colorant). Cette calibration s'effectue sur la base de la droite de régression obtenue par la détermination parallèle (selon les deux méthodes) du plus grand nombre d'échantillons différents possible. On doit en effet tenir compte pour un tel étalonnage des interférences spectrales des divers composants du lait (251, 252).

Les deux principaux problèmes technologiques qu'il a fallu résoudre pour pouvoir exploiter pratiquement cette nouvelle méthode d'analyse sont liés à la très forte teneur du lait en eau d'une part (253, 254) et à l'inhomogénéité des globules gras d'autre part. L'eau dissout en effet les matériaux utilisés habituellement en spectrophotométrie IR (halogénures de métaux alcalins) et absorbe de surcroît une énorme quantité d'énergie dans ce domaine de fréquences. Les cuvettes de mesure ont donc été faites en un matériau très peu soluble et suffisamment transparent

** cf. aussi les travaux de J. D. S. Goulden antérieurs à 1964.

^{*} Le FPM Combi Automatic® est une combinaison du Pro-Milk Automatic® (dosage de la matière protéique) et du Milko-Tester Automatic® (dosage de la matière grasse).

(Irtran), présentant en outre un chemin optique très court (ca. 40 μm). Le spectro-photomètre IR employé travaille selon le principe du double faisceau (cuvette de référence avec H₂O). La solution adoptée pose alors un problème nouveau, au niveau de la vidange et du rinçage de telles cuvettes (effets de capillarité). Les globules gras du lait entier frais étant du même ordre de grandeur que l'épaisseur de cette pellicule liquide peuvent à tout instant obstruer la cuvette de mesure et accroissent encore le caractère colloïdal et inhomogène du lait (d'où une mesure d'un échantillon non représentatif). Ces nouvelles difficultés ont finalement été surmontées par l'emploi d'homogénéisateurs de plus en plus perfectionnés (globules de diamètre < 2 μm) (équipement: 251, 252, 255—259).

Cette méthode de dosage a déjà fait l'objet d'un grand nombre de «tests» de précision, d'exactitude, de spécificité et de corrélation avec la méthode choisie comme référence (229, 251, 252, 255—270). On y trouve certaines informations quant à l'influence des agents de conservation, des traitements thermiques du lait,

des mammites, des périodes de lactation, etc. (176, 262-269).

Quoiqu'assez dépendante du degré de fraîcheur du lait (acidification, protéolyse, lipolyse, etc.) (251, 252), cette méthode présente un avantage tout à fait exceptionnel: le même équipement permet encore de doser consécutivement et très rapidement la matière grasse, le lactose et même la matière sèche dégraissée du même échantillon (232, 234, 251, 252, 255—273). Il suffit en effet d'effectuer une mesure à d'autres fréquences, respectivement à env. 1745 cm⁻¹, 1045 cm⁻¹ et 1266 cm⁻¹. C'est évidemment un atout précieux pour une méthode d'analyse de routine, particulièrement vu sous l'angle du coût des déterminations.

En raison vraisemblablement des divers problèmes technologiques mentionnés précédemment, on ne trouvait jusqu'à présent sur le marché qu'un seul type d'analyseur de protéines conçu selon ce principe: l'IRMA (MK I et MK II), abréviation de «Infra Red Milk Aanalyser®» de Grubb Parsons, qui connaît depuis quelques années une vogue croissante (228, 232, 234, 251, 252, 255—270). Cet appareil travaille en discontinu automatique. Tout dernièrement, un nouvel analyseur a été introduit par Foss Electric: le Milko-Scan 300®, qui recourt au même système de mesure. La littérature consultée ne mentionne par contre aucune utilisation manuelle de cette méthode, pas plus qu'en flux continu.

Méthodes (spectro)photométriques par absorption ou par fluorescence dans l'ultraviolet (UV)

Ces méthodes de dosage reposent sur la propriété qu'ont les restes aromatiques tyrosyles, tryptophanyles et phénylalanyles (dans une moindre mesure) ainsi que les restes cystéyles et cystyles d'absorber (274—282, 301) et de réémettre (fluorescence) (283—291) de la lumière dans l'UV proche et lointain (292). Les diverses protéines ayant toutes des teneurs différentes en (ces) acides aminés, leur coefficient d'extinction* — respectivement leur rendement de fluorescence — à une

^{*} Les valeurs trouvées dans la littérature varient selon les auteurs, les conditions expérimentales n'étant pas partout les mêmes.

longueur d'onde donnée sont également différents. Tout comme les méthodes de digestion alcaline, de Kofrányi, à la formaldéhyde ou même par fixation de colorant, les méthodes spectrophotométriques par absorption ou par fluorescence UV présentent par conséquent aussi le défaut, dès qu'il s'agit d'un mélange de protéines, de recourir à un critère analytique différencié (11, 284).

Il s'ensuit que leur exactitude et leur concordance avec la méthode de Kjeldahl est assez problématique, surtout pour des laits individuels (277, 280). La corrélation est encore acceptable pour des laits de mélange pour lesquels les divers facteurs de variation (période de lactation, âge, affouragement, etc.) se compensent partiellement ou peuvent être réduits par un étalonnage adéquat. La spécificité de telles méthodes et en outre limitée par l'absorption (ou par la fluorescence) d'autres composants (par exemple les acides nucléiques, $\lambda_{\rm max}$ à ca. 260 nm), ainsi que par la diffusion lumineuse produite par toutes les particules se trouvant en suspension dans la solution.

Les méthodes fluorimétriques ou spectrophotométriques (par absorption) dans l'UV, comme dans l'IR (cf. § 6) présentent par contre le grand avantage de mesurer, cette fois-ci, une propriété intrinsèque des protéines et non un produit de réaction avec ces dernières (par exemple l'ammoniaque libérée après digestion acide ou alcaline, etc.). Elles sont par conséquent des plus simples et des plus rapides et jouissent d'une excellente précision (reproductibilité).

Parmi les nombreux facteurs qui peuvent influencer les mesures par absorption ou par fluorescence UV, le pH joue un rôle particulier (287, 293, 294, 301). La fonction phénolique (acide) du reste tyrosyle est en effet neutralisée par alcalinisation, ce qui modifie considérablement la résonnance du noyau aromatique. Spectroscopiquement, cela se traduit par un déplacement important des pics d'absorption du tyrosyle vers le visible et par une augmentation non moindre des coefficients d'extinction correspondants. La température joue également un rôle important (4, 287, 295), particulièrement pour les mesures de fluorescence.

Si les protéines à doser ne nécessitent, pour de telles mesures, aucune réaction particulière (coloration, digestion, etc.), l'échantillon de lait ne peut cependant être utilisé tel quel à cause de son extrême turbidité, du moins pour une mesure en absorption. Les mesures en fluorescence sont à ce point de vue plus intéressantes, car moins sensibles à la diffusion lumineuse. L'échantillon doit néanmoins être très fortement dilué (287). Pour éliminer la turbidité résiduelle, il a été proposé de commencer par écrémer le lait d'une manière ou d'une autre (élimination du colloïde que forment les globules gras) (276, 281), puis de dissoudre les caséines en alcalinisant le milieu (280) ou/et en ajoutant un agent fortement dissociant et complexant pour les caséines (Na2 · EDTA · 2 H2O, urée, détergent anionique, etc.) (274—291) et de filtrer ou de centrifuger. On peut encore compenser la turbidité résiduelle par une (seconde) mesure à une longueur d'onde où n'interviennent pas les restes aromatiques (276, 280). Certains auteurs recourent à une cellule photoélectrique à géométrie particulière et équipée d'un dispositif permettant de compenser dans une certaine mesure cette diffusion lumineuse («opal glass accessory») (277, 296). Néanmoins, une solution nettement plus élé-

gante consiste à dissoudre intégralement l'échantillon à analyser dans un solvant approprié (acide acétique glacial (279), mélange soude + n-butylamine* ou soude + tétrahydrofurane*), puis d'effectuer une mesure d'extinction ou de fluorescence ordinaire.

Rigoureusement parlant, les restes aminés aromatiques ne sont pas les seuls constituants des protéines qui absorbent dans l'UV: la liaison peptidique présente encore 2 pics d'absorption très intenses vers 193 nm et 210 nm (292, 297—301). En pratique, ce critère analytique est cependant inexploitable, parce que ces derniers sont masqués par un grand nombre d'autres pics d'absorption dus à d'autres constituants du lait (les Cl⁻, les OH⁻ si l'on alcalinise le milieu pour dissoudre par exemple les caséines). Par ailleurs, la diffusion lumineuse provoquée par l'état colloïdal du lait atteint une intensité énorme à ces fréquences, puisqu'elle augmente comme $v^{4\%}$.

Les méthodes par spectrophotométrie UV ne nécessitent aucun appareillage particulier, si ce n'est un bon spectrophotomètre ou fluorimètre. Elles peuvent être automatisées tant en discontinu (275, 290) qu'en flux continu.

Méthodes colorimétriques

Méthodes recourant à la formation de complexes colorés avec certains restes d'acides aminés

Parmi ces méthodes, il faut mentionner en premier lieu celles de Folin, de Folin-Ciocalteu et de Lowry (302—304), qui mettent en jeu une réaction d'oxydoréduction entre un réactif phosphomolybdique-phosphotungstique et les groupes phénoliques facilement oxydables des restes tyrosyles. Les restes trypophanyles paraissent également impliqués dans la réaction. On peut encore sensibiliser cette dernière au moyen d'un traitement alcalin au Cu(II) (4).

L'avantage majeur de ces méthodes d'analyse est leur extraordinaire sensibilité. Elles trouvent un champ d'application excellent en immunochimie ou, de manière générale, lorsque les quantités de protéines à disposition sont extrêmement faibles (microméthode) (par exemple: 305—307). Cet avantage ne se justifie cependant pas pour le lait et ses fractions, les quantités de protéines présentes dans l'échantillon étant, en général, largement suffisantes. Au contraire, la sensibilité remarquable de la méthode inciterait à accroître inutilement la dilution nécessaire, au détriment de l'homogénéité de l'échantillon. Par ailleurs, ces méthodes souffrent de nombreux défauts: leur mécanisme de réaction est mal connu; la coloration obtenue est peu stable et fortement dépendante de la vitesse d'adjonction et de mélange des réactifs; le coefficient d'extinction varie d'une protéine à l'autre (cas d'un mélange) (4). Les nombreux composants, dont les sucres réduc-

^{*} Bosset, J., Blanc, B. et Plattner, E.: La dissolution intégrale du lait: une nouvelle approche pour le dosage photométrique direct des constituants de ce nutriment (à paraître).

teurs, gênent le réaction (308-310). Ces diverses raisons expliquent peut-être le peu de retentissement de ces méthodes appliquées au dosage des protéines du lait (311, 312).

Dans la même classe de méthodes, on pourrait aussi mentionner celles de Millon, de Hopkins-Cole, d'Ehrlich, de Sakaguchi, de Sullivan, de Pauly au nitro-prussiate, ou à l'acide nitrique (xanthoprotéine), dans lesquelles se forment encore d'autres complexes colorés avec certains restes d'acides aminés (313). Tout comme les méthodes de Folin et de Folin-Ciocalteu, ces méthodes dépendent étroitement de la composition en acides aminés des chaînes polypeptidiques, ce qui limite leur application à des déterminations qualitatives ou tout au plus semi-quantitatives (314—317).

Méthodes recourant à la formation de complexes colorés avec les liaisons peptidiques

De telles méthodes présentent un intérêt beaucoup plus grand pour une détermination quantitative: elles font en effet appel à une réaction spécifique à la liaison peptidique qui caractérise toute chaîne protéinique. La plus classique d'entre elles est certainement la méthode dite du biuret dans laquelle le Cu(II) ou d'autres métaux de transition (p. ex. Ni(II)) forment un complexe coloré stable, reproductible et relativement spécifique avec cette liaison. Les bases théoriques, un essai d'application manuelle puis automatisée de même que l'étude bibliographique de cette méthode ont fait l'objet d'un travail approfondi publié séparément (318).

Méthode par réfractométrie différentielle

La réfraction équivalente totale d'un mélange (par exemple d'un lait) est sensiblement égale à la somme pondérée des réfractions équivalentes (partielles) de chacun de ses constituants (eau, protéines, matière grasse, lactose, sels, etc. (319)). Il s'ensuit que toute détermination réfractométrique nécessite deux mesures, une avant et une après la séparation du composant à doser. La différence des indices de réfraction ainsi obtenus est une mesure de la teneur du mélange en ce constituant. La méthode est relative: elle nécessite un étalonnage au moyen d'une méthode de référence comme celle de *Kjeldahl* par exemple.

Cette méthode a été appliquée au lait (320—329) pour en déterminer la teneur en caséines (précipitation à l'acide acétique ou au CuSO₄) (322, 327, 328), en protéines totales (précipitation au CaCl₂ ou au kaolin + CuSO₄) (320—327, 329) et en protéines lactosériques (= teneur en protéines totales — teneur en caséines) (322). Les techniques de séparation peuvent varier d'un auteur à l'autre. La méthode paraît concorder assez bien avec celle de *Kjeldahl* (320—322, 327, 328).

En outre, elle est tout à fait générale: on peut l'appliquer — théoriquement du moins — à n'importe quel composant du lait, par conséquent aussi au lactose et à la matière sèche dégraissée (321—323). Il suffit de choisir judicieusement le mode d'élimination du composant à doser.

La reproductibilité, l'exactitude et la spécificité des mesures sont déterminées par le mode de séparation adopté. Par ailleurs, la méthode est des plus simples, ne nécessitant qu'un bon réfractomètre. Un modèle a été développé tout spécialement pour le dosage des protéines, le lacto(protéino)-mètre® de Bertuzzi (Milan). Un autre appareil, le AM-2, a été proposé pour déterminer consécutivement la teneur du lait en matière grasse, en protéines, en lactose et en solides totaux non gras (321—323). Ce genre de mesures ne semble pas avoir été automatisé.

Autres méthodes

D'autres critères ont été envisagés. Les méthodes turbidimétriques ne s'appliquent guère au lait, vu son état originellement colloïdal (1). En admettant même que l'on parvienne à éliminer quantitativement les globules gras, il faudrait encore pouvoir disperser les protéines — les caséines notamment — en particules de forme et de diamètre identiques. Le dosage de l'azote protéique par activation neutronique ne semble avoir été effectué que sur des céréales. Pour le lait, cette méthode n'a été utilisée que pour des dosages d'éléments en traces (330). Une méthode complexométrique a été proposée, dans laquelle de titrage est suivi par ampérométrie (331). Son principe n'est pas sans rappeler celui des méthodes par fixation de colorant. La méthode paraît bien concorder avec celle de Kjeldahl.

Travaux comparant différentes méthodes de dosage

Toutes les publications mentionnées jusqu'ici (13—331), exception faite des premières (1—12) qui sont des bibliographies, ne traitent en principe que d'une seule méthode d'analyse à la fois. Si une seconde méthode est mentionnée, généralement celle de Kjeldahl, c'est toujours en tant que méthode de référence. Inversément, un certain nombre de publications comparent diverses méthodes de dosage sur la base des mêmes échantillons (332—350). Pour de tels travaux, le système de classification (par méthodes) adopté précédemment est inadéquat puisqu'il fait perdre de vue le but recherché par l'auteur et qu'il contraint à de nombreuses répétitions de citations. Le recours à un tableau synoptique (cf. tableau 2) pour la présentation de tels travaux (ceux-ci formant du reste une catégorie logique distincte) évite ces inconvénients.

Remerciements

Les auteurs tiennent à exprimer toute leur gratitude à Monsieur G. J. Steiger pour ses précieuses remarques de rédaction ainsi que pour la correction du manuscrit.

Résumé

La présente bibliographie (350 références) passe en revue le plus exhaustivement possible tous les travaux parus pendant la période 1964—1974 concernant le dosage des

Tableau 2. Répertoire des publications permettant de comparer entre elles différentes méthodes de dosage des proteines*

Méthodes mentionnées*	Selon Kofrányi	«Formol» (variantes)	Effet tampon	Par fixation de colorants	Absorption IR I. R. M. A.	Absorption UV Fluoresc UV	Selon Rowland	Réfracto- métrie
Selon Kofrányi	-	(334); (339) (340); (343)		(337); (339) (340); (343)		(339)	-	(339
«Formol» (variantes)		_	_	(332); (336) (338 à 344) (346); (348)	_	(339)		(339
Effet tampon			-	(345)	- T	-	_	-
Par fixation de colorants				_	(333); (349); (350)	(339)	_	(339
Absorption IR I. R. M. A.					_	(347)		-
Absorption UV Fluoresc. UV						_	-	(339
Selon Rowland								(335
Réfractométrie						niety.		_

^{*} Etant citée dans toutes les publications (322 à 348), la méthode de Kjeldahl ne figure donc pas dans le tableau.

protéines (protéines totales, caséines, protéines lactosériques) dans le lait et ses principaux dérivés (lait écrémé et petit lait essentiellement). Un accent tout particulier est porté sur les appareils commercialisés disponsibles, notamment sur les analyseurs automatiques en continu ou en discontinu. Après une courte introduction qui rappelle les divers travaux bibliographiques déjà parus dans ce domaine, les diverses publications parues sont ordonnées par méthodes d'analyse: selon Kjeldahl, selon Dumas, par digestion alcaline et selon Kofrányi, par titrage (isoélectrique et à la formaldéhyde), par fixation de colorant, par spectrophotométrie d'absorption dans l'infrarouge, par spectrophotométrie d'absorp-

tion ou de fluorescence dans l'ultraviolet, par colorimétrie, par réfractométrie, etc. Les avantages et les inconvénients de chacune d'elles sont discutés en détail. Les diverses variantes ou améliorations publiées pour chaque méthode y sont rapportées, de même que de nombreuses indications plus techniques (influences diverses: agents de conservation; saison; fourrage; race, âge et période de lactation; origine des échantillons; mammites; etc.). Un paragraphe complémentaire est consacré aux travaux qui ont pour objet la comparaison de différentes méthodes d'analyse entre elles.

Zusammenfassung

Mit der vorliegenden Bibliographie wurde versucht, einen möglichst umfassenden Ueberblick über die im Zeitraum von 1964 bis 1974 publizierten Arbeiten zum Thema der Proteinbestimmung in Milch (Gesamtprotein, Caseine, Molkenproteine) und Milchfraktionen (Magermilch, Molke, usw.) zu geben (350 Zitate). Besondere Beachtung wurde dabei denjenigen Arbeiten geschenkt, die sich mit kommerziell erhältlichen voll- oder halbautomatischen Analysengeräten befassen. Nach der kurzen Einleitung, in der die schon publizierten Bibliographien zu diesem Thema erwähnt werden, ist die gesammelte Literatur nach folgenden Analysenverfahren geordnet: Kjeldahl, Dumas, alkalische Hydrolyse und Kofrányi, Formoltitration und isoelektrische Titration (nach Kirchmeier), Farbstoffbindung, Infrarotspektroskopie, UV-Absorptions- oder Fluoreszenzspektroskopie, Kolorimetrie, Refraktometrie usw.

Vor- und Nachteile jedes dieser Analysenverfahren werden eingehend besprochen. In der Besprechung werden auch verschiedene veröffentlichte Veränderungs- oder Verbesserungsvorschläge zu den Standardmethoden erwähnt sowie zahlreiche spezielle Hinweise technischer oder allgemeiner Art gegeben (Einfluß von Konservierungsmitteln, jahreszeitliche Gehaltsschwankungen, Fütterung, Rassen, Alter und Laktationsperiode, Probenherkunft, Mastitis, usw.). Ein ergänzender Abschnitt ist denjenigen Arbeiten gewidmet, die sich mit dem Vergleich der verschiedenen Analysenverfahren unter sich befassen.

Summary

The present bibliography (350 references) deals as exhaustively as possible with publications appeared between 1964 and 1974, which refer to the quantitative determination of proteins in milk (total proteins, caseins, whey proteins) and in milk derivatives (skimmilk, whey, etc.). Special importance is given to the available commercial apparatus, particularly to semi- and fully automatic analysers (i. e. continuous or discontinuous flow). After a brief introduction which covers the various reviews in this field, each publication is classified under the corresponding method: after Kjeldahl, after Dumas, by alkaline digestion and after Kofrányi, by formol titration and by isoelectric titration (after Kirchmeier), by dye-binding, by absorption spectrophotometry in the infra-red, by absorption spectrophotometry or fluorometry in the ultra-violet, by colorimetry, by refractometry, etc. The advantages and inconveniences of each method are discussed in detail. The different variants or improvements published for each method are given as well as the numerous more technical indications such as influences of preservatives, seasons, feeding, breed, age and period of lactation, sample origin, mastitis, etc. A complementary paragraph deals with the works which compare the different methods of analysis.

Bibliographie générale

- 1. Goulden, J. D. S.: Spectroscopy in dairy research. Dairy Sci. Abstr. 27, 469-473 (1965).
- 2. Haenni, H. und Schmid, A.: Die Bestimmung des Eiweißgehaltes von Milchproben. Molkerei-Ztg. (Hildesheim) 21, 1099—1103 (1967).
- 3. Renner, E.: Zur Problematik einiger Untersuchungsmethoden für Rohmilch. Deut. Molkerei-Ztg. 36, 1223—1228; 1261—1263 (1968).
- 4. Cole, E. R.: Alternative methods to the Kjeldahl estimation of protein nitrogen. Rev. Pure Appl. Chem. 19, 109—130 (1969).
- 5. Sloman, K. G., Borker, E., Foltz, A. K. and Yeransian, J. A.*: Food Anal. Chem. 37 (5), 70R—87R (1965); 39 (5), 75R—92R (1967); 41 (5), 63R—89R (1969); 43 (5), 70R—100R (1971); 45 (5), 77R—112R (1973).
- 6. Deutsche Gesellschaft für Milchwissenschaft: Eiweißgehalt der Milch und seine Bestimmung. Milchwissenschaft 25, 714—716 (1970).
- 7. Antweiler, H. J. und Klemmer, G.: Zur quantitativ analytischen Aussagefähigkeit von Meßmethoden bei Lösungen von Protein- und Proteid-Gemischen. Z. anal. Chem. 252, 256—259 (1970).
- 8. Richardson, G. H.: Status of instrumentation for gross composition of milk: a review. J. Dairy Sci. 55, 649 (1972).
- 9. Harding, F.: Instrumental techniques for the determination of the compositional quality of milk and milk products. Dairy Inds. 38, 311—315 (1973).
- 10. McPhillips, J.: Centralised testing of milk and milk products: automatic milk testing instruments. Australian J. Dairy Technol. 29, 3—6 (1971).
- 11. Renner, E. und Ömeroglu, S.: Kaseinbestimmungen in Milch mit Hilfe von Eiweißbestimmungsgeräten auf der Grundlage der Amidoschwarz-Methode. Deut. Molkerei-Ztg. 92, 943—945 (1971).
- 12. Renner, E. und Ömeroglu, S.: Zur Methodik der Erfassung des Eiweißgehaltes und der Eiweißfraktionen in Milch.
 - I. Wahrer Eiweißgehalt nach Kjeldahl, Kofranyi, Formoltitration und refraktometrischer Methode. Z. Lebensm. Untersuch. -Forsch. 149, 267—275 (1972).
 - II. Wahrer Eiweißgehalt nach photometrischen Methoden. Dito 149, 329—340 (1972).
 - III. Caseingehalt der Milch. Dito 150, 295-301 (1973).
 - IV. Molkeneiweißgehalt. Dito 150, 338-344 (1973).
 - Renner, E. und Ando, S.: V. Casein- und Molkeneiweißgehalt mit Amidoschwarz-methoden. Dito 155, 23—28 (1974).

Méthode de Kjeldahl

- 13. Cosma, V. si Armeanu, V.: Determinarea azotului in produsele alimentare prin metoda Kjeldahl (N determination in foods by the Kjeldahl method). Industr. aliment. Buc. 21, 257—259 (1970).
- 14. Bosset, J. et Steiger, G.: Comparaison entre laboratoires de la méthode de Kjeldahl appliquée au dosage de l'azote total dans le lait. Trav. chim. aliment. hyg. 65, 470—475 (1974).

^{*} Le nombre et l'ordre des auteurs changent d'une publication à l'autre.

- 15. Strang, D. R. and Sherbon, J. W.: Collaborative study of the Kjeldahl method for determination of protein content of milk. J. Assoc. Offic. Anal. Chemists 52, 126—130 (1969).
- 16. International standard FIL IDF 20: 1962: Determination of the total nitrogen content of milk by the Kjeldahl method.
- 17. Jenness, R. and Patton, S.: Principles of dairy chemistry, 1st. ed., p. 125. J. Wiley and Sons, Inc., New York 1959.
- 18. Morita, Y.: A theoretical consideration on chemical reactions in the Kjeldahl digestion. Bull. Chem. Soc. Japan. 41, 2029—2032 (1968).
- 19. Technicon AutoAnalyzer® methodology. Industrial methods 28 to 31—69A: total nitrogen (Kjeldahl).
- 20. Mihályi, V., Noske, O. und Körmendy, L.: Gesamtstickstoff-Bestimmung mittels Wasserstoffperoxidzerstörung. Húsipar 19, 248—251 (1970). Cité d'après: Z. Lebensm. Untersuch. -Forsch. 147, 98 (1971).
- 21. Montag, A.: Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl-Methode im Kjel-Foss-Automatic-Gerät. Gordian 74, 203—210 (1974).
- 22. Hadorn, H. und Obrist, C.: Systematische Versuche mit verschiedenen Katalysatoren für den Kjeldahl-Aufschluß. Deut. Lebensm. Rundschau 69, 109—115 (1973).
- 23. Williams, P. C.: The use of titanum dioxide as a catalyst for large-scale Kjeldahl determination of the total nitrogen content of cereal grains. J. Sci. Food Agr. 24, 343—348 (1973).
- 24. Nijkamp, H. J.: Hg in Kjeldahl analysis: a simple recycling method. Lab. Practice 23, 558-559 (1974).
- 25. Meyer, I. und Geißler, C.: Vergleichende Untersuchungen an NH₃-Destillationsapparaturen bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Nahrung 17, 507—511 (1973).
- 26. Urban, W. C.: Modification of the Kjeldahl nitrogen determination method. Anal. Chem. 43, 800-801 (1971).
- 27. Konrad, H.: Das Halbmikro-Kjeldahl-Verfahren als Standard-Bezugsmethode für die Eiweißbestimmung in Milch. Nahrung 13, 143—149 (1969).
- 28. Official methods of analysis of the A.O.A.C.: Method 16.035. Eleventh edition, p. 248 (1970).
- 29. Schweiz. Lebensmittelbuch. Methoden 1/21—23: Gesamteiweißbestimmung (21); Bestimmung des Caseins und der Molkenproteine (22); Bestimmung des Nicht-Protein-Stickstoff (23), S. 22—25. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1967.
- 30. Hunt, J.: An automatic digester. Chem. Ind. 24, 676-677 (1971).
- 31. Hashmi, M. H., Ajmal, A. I. and Rashid, A.: Spectrophotometric determination of nitrogen in small quantities of biological materials. Mikrochim. Acta, 860—865 (1968).
- 32. Walther, H. J.: Zur Methodik des Ammoniaknachweises in der Mikrobiologie. Arch. Hyg. 152, 202-217 (1968). Cité d'après: Z. Lebensm. Untersuch. -Forsch. 142, 78 (1970).
- 33. Jager, H.: Photometrische Bestimmungen von Stickstoff und Phosphor im selben Aufschluß. Oesterr. Milchwirtsch. 25, 261—262; (14), 280 (1970).
- 34. Moeller, G.: Zur Ammoniakbestimmung mit Neßler-Reagens. Z. anal. Chem. 245, 155 (1969).
- 35. Quinn, J. R., Boisvert, J. G. A. and Wood, I.: Semi-automated ninhydrin assey of Kjeldahl nitrogen. Anal. Biochem. 58, 609—614 (1974).
- 36. Schulz, W. B. Th.: Automatische Analyse von Milchprodukten und Milch mit dem Technicon-Kjeldahl-Analyzer.

- I. Automatische Stickstoffbestimmung. Z. Lebensm. Untersuch. -Forsch. 134, 353—362 (1967).
- II. Simultananalyse von Stickstoff und Phosphor; flammenphotometrische Natriumbestimmung. Technicon Symp. 1967, Automation in Anal. Chem. Vol. II, pp. 349—353. Mediad Inc. N. Y. C., 1968.
- 37. Schulz, W. B. Th.: Automatische Bestimmung von Stickstoff in Milchprodukten und Milch mit dem kontinuierlichen Technicon Digestor. Technicon Symp. 1966, Automation in Anal. Chem., Vol. II, pp. 63—65. Mediad Inc. N. Y. C., 1967.
- 38. Joe, M. M., Sakai, D. and Moffitt, R. A.: Simultaneous determination of nitrogen, calcium and phosphorus in fluid milk products. Technicon Symp. 1966, Automation in Anal. Chem., Vol. I, pp. 595—597. Mediad Inc. N. Y. C., 1967.
- 39. Brisson, G. J.: Determination of total nitrogen in milk using a Technicon Auto-Analyzer System. Technicon Symp. 1965, Automation in Anal. Chem., pp. 54-56. Mediad Inc., N. Y. C., 1966.
- 40. Davidson, J., Mathieson, J. and Boyne, A. W.: The use of automation in determining nitrogen by the Kjeldahl method, with final calculations by computer. Analyst 95, 181—193 (1970).
- 41. O'Donovan, D. J.: Inhibition of the indophenol reaction in the spectrophotometric determination of ammonia. Clin. Chim. Acta 32, 59-61 (1971).
- 42. Beecher, G. R. and Whitten, B. K.: Ammonia determination: reagent modification and interfering compounds. Anal. Biochem. 36, 243—246 (1970).
- 43. Rommers, P. J. and Visser, J.: Spectrophotometric determination of micro amounts of nitrogen as indophenol. Analyst 94, 653—658 (1969).
- 44. Bietz, J. A.: Micro-Kjeldahl analysis by an improved automated ammonia determination following manual digestion. Anal. Chem. 46, 1617—1618 (1974).
- 45. Crooke, W. M. and Simpson, W. E.: Determination of ammonium in Kjeldahl digests of crops by an automated procedure. J. Sci. Food. Agr. 22, 9-10 (1971).
- 46. Arneth, W. und Herold, B.: Eine Methode zur halbautomatischen Bestimmung des Hydroxyprolin und Gesamteiweißgehaltes in Fleisch und Fleischwaren. Fleischwirtschaft 54, 86—88 (1974).
- 47. Schmidhofer, Th., Egli, H. R. und Weber, R.: Zur chemischen Untersuchung von Fleisch und Fleischwaren mit dem «Technicon AutoAnalyzer». Alimenta 12, 109—112 (1973).
- 48. Brown, M. W: Highly sensitive automated technique for the determination of ammonium nitrogen. J. Sci. Food Agr. 24, 1119—1123 (1973).
- 49. Dambacher, M., Gubler, A. und Haas, H. G.: Neue zeitsparende Methode zur Bestimmung von Stickstoff in biologischem Material. Clin. Chem. 14, 615—622 (1968).
- 50. Horn, D. B. and Squire, C. R.: An improved method for the determination of ammonia in blood plasma. Clin. Chim. Acta 17, 99—105 (1967).
- 51. Bosset, J. O. and Jenni, H.: Technological improvements and simplifications of the «digestor» of the Technicon AutoAnalyzer. Lab. Practice 22, 578—580 (1973).
- 52. Jackson, C. J., Morley, F. and Porter, D. G.: Improved temperature control of a Technicon cotinuous digestor. Lab. Practice 24, 23—25 (1975).
- 53. Kramme, D. C., Griffen, R. H., Hartford, C. G. and Corrado, J. A.: Automated Kjeldahl nitrogen determination A comprehensive method for acqueous dispersible samples. Anal. Chem. 45, 405—408 (1973).
- 54. Lento, H. F. and Daugherty, C. E.: The automated protein-nitrogen analysis of foods. Technicon International Congress 1970, Adv. in automated analysis, vol. II, pp. 75—80. Mediad Inc. N. Y. C., 1971. Automated determination of protein-nitrogen in foods. Food Prov. Dev. 5, 86—92 (1971).

- 55. Fetisov, E. A. and Shidlovskaya, U. P.: Racks for Kjeldahl digestion of milk for protein determination. Moloch. Prom. 31, 23—24 (1970). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 32, no 3126 (1970).
- 56. Deschreider, A. R. et Meaux, R.: Utilisation d'une électrode ionique spécifique pour le dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl. Analusis 2, 442—445 (1973).
- 57. Buckee, G. K.: Estimation of nitrogen with an ammonia probe. J. Inst. Brewing 80, 291-294 (1974).
- 58. Mertens, J., van den Winkel, P. and Massart, D. L.: The use of an ammonium selective electrode for the automatic determination of ammonia in boiler feed-waters. Anal. Letters 6, 81—88 (1973).
- 59. Mc. Dowell, A. K. R.: Seasonal variations in the TN, NPN and urea-N contents of Friesian and Jersey milk. J. Dairy Res. 39, 27—33 (1972).
- 60. Szijarto, L., Briggs, D. A. and Irvine, D. M.: Variability of casein, serumprotein and non protein nitrogen in plant milk supplies in Ontario. J. Dairy Sci. 56, 45—51 (1973).
- 61. Timmermans, J. M., de Baere, R. et Paquay, R.: Le dosage des fractions azotées du lait. Milchwissenschaft 29, 14—17 (1974).
- 62. Heyns, H.: The nitrogen distribution in milk of beef and dairy cattle. S. Afr. J. Dairy Technol. 3, 179—181 (1972). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 34, no 2283 (1972).
- 63. Bell, P. M.: A critical study of methods for the determination of nonprotein nitrogen. Anal. Biochem. 5, 443—451 (1963).
- 64. Hindle, E. J. and Wheelock, J. V.: Determination of nitrogen in trichloracetic acid filtrates of milk using the Technicon AutoAnalyzer. Proc. Nutr. Soc. 29, 89—90 (1970).
- 65. Senft, B. und Klobasa, F.: Ueber den Einfluß verschiedener Umweltfaktoren auf den Gehalt der Milch an Nichtproteinstickstoff (NPN). Milchwissenschaft 24, 713--717 (1969).
- 66. Joerin, M. M.: Protein in milk by the macro-Kjeldahl method. N. Z. J. Dairy Sci. Technol. 9, 17—18 (1974).
- 67. Konrad, H.: Beitrag zur Eiweißbestimmung in Milch nach dem Halbmikro-Kjeldahl-Verfahren. XVII. Int. Milchw. **B 2**, 177—181 (1966).
- 68. Konrad, H.: Die Rohproteinbestimmung in Lebensmitteln nach dem Halbmikro-Kjeldahl-Verfahren. Nahrung 13, 235—240 (1969).
- 69. Bohley, P.: Reihenbestimmungen von Stickstoff im Ultramikromaßstab. Kjeldahl-Veraschung und Phenol-Hypochlorit-Reaktion. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 348, 100—110 (1967).

Méthode de Dumas

- 70. Morris, G. F., Carson, R. B., Shearer, D. A. and Jopkiewicz, W. T.: Comparison of the automatic Dumas (Coleman model 29A, nitrogen analyzer II) and Kjeldahl methods for the determination of total nitrogen in agricultural materials. J. Assoc. Offic. Anal. Chemists 51, 216—219 (1968).
- 71. Wang, P. T. and Stone, W. K.: Automatic Dumas procedure for nitrogen in milk products. J. Dairy Sci. 50, 937—938 (1967).
- 72. Merz, W.: Automatische Schnellmethode zur Stickstoffbestimmung. Z. anal. Chem. 237, 272—279 (1968).

- 73. Merz, W.: Neuer Automat zur Stickstoffschnellbestimmung. GIT.-Fachz. f. d. Laborat. 14, 617—625 (1970).
- 74. Thomasow, J. und Mrowetz, G.: Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Milch, Milch-produkten und Futtermitteln nach Dumas mit Hilfe des Schnellbestimmungsautomaten «Mikro-Rapid N». Kiel. milchwirtsch. Forschungsber. 24, 165—176 (1972).
- 75. Lunder, T. L.: Determination of total nitrogen in foodstoffs according to Dumas, by means of the «Micro-Rapid N» automatic analyzer. Lab. Practice 23, 170—172 (1974).
- 76. Bünnig, K.: Exakte und schnelle quantitative Stickstoff-Direktbestimmung in natürlichen und künstlichen flüssigen Untersuchungsmaterialien. GIT-Fachz. f. d. Laborat. 18, 1236—1244 (1974).
- 77. Thürauf, W. und Assenmacher, H.: Schnelle Bestimmung von Stickstoff in organischen Verbindungen mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle. Z. anal. Chem. 250, 111—114 (1970).

Digestion alcaline et méthode de Kofrányi

- 78. Kofrányi, E.: Eine Schnellmethode zur Ermittlung des Eiweißgehaltes der Kuhmilch. Milchwissenschaft 5, 51-54 (1950).
- 79. Moreno, A. G.: Determination of a factor for the Kofrányi method in Sao Paulo. Arch. bras. Nutr. 19, 76-83 (1963). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 27, no 936 (1964).
- 80. Cenni, B., Jannella, G. G. e Colombani, B.: Determinazione delle proteine totali nel latte secondo i metodi di Kjeldahl e di Kofrányi. Annali Fac. Med. vet. Univ. Pisa 19, 11—29 (1967).
- 81. Men'shikov, N. G. and Ol'shevski, P. A.: Estimation of milk protein by Kofrányi's method and by formol titration. Trudy latv. nauchno-issled. Inst. Zhivot. Vet. 17, 131—134 (1965). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 29, no 3305 (1967).
- 82. Dudenkov, A.: Simplified modification of the Kofrányi method for the estimation of protein. Mol. Prom. 25, 20—22 (1964). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 26, no 1780 (1964).
- 83. Dydenkov, A.: Modification of Kofrányi method for determination of quantity of protein substances in milk and sweetened condensed milk. XVII Int. Dairy Congr. B, 183—185 (1966).
- 84. McGrath, R.: Protein measurement by ninhydrin determination of amino acids released by alcaline hydrolysis. Anal. Biochem. 49, 95—102 (1972).

Méthodes par titrage à la formaldéhyde et par mesure de l'effet tampon

- 85. Schober, R. und Fricker, A.: Beitrag zur Kenntnis der Formoltitration der Milch. Milchwissenschaft 9, 83-91 (1954).
- 86. Schober, R. und Fricker, A.: Zur Theorie der Formoltitration. Milchwissenschaft 9, 91-93 (1954).
- 87. Kallen, R. G. and Jencks, W. P.: Equilibria for the reaction of amines with formal-dehyde and protons in aqueous solution (A re-examination of the formol titration). J. Biol. Chem. 241, 5864—5876 (1966).
- 88. Die Titration von Aminosäuren (mit Formaldehyd). Schweiz. Lebensmittelbuch, 5. Aufl. S. 526—528. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1964.

- 89. Kiermeier, F. und Renner, F.: Zur schnellen Erfassung des Eiweißgehaltes in frischer Milch. Z. Lebensm. Untersuch. -Forsch. 113, 1—13 (1960).
- 90. Drux, A. und Bauer, H. J.: Beitrag zur Bestimmung des Eiweißgehaltes der Milch durch Formoltitration. Nahrung 8, 99-103 (1964).
- 91. Mineva, P.: Testing the accuracy of some formol methods for determining the protein content of milk. Nauchni Trud. vissh selskostop. Inst. Georgi Dimitrov (Ser. zooteckhn. Fak.) 16, 401—410 (1966). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 29, no 2877 (1966).
- 92. Aparicio, M.: Estimation of protein. Revta esp. Lech. (60), 97-102 (1966). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 28, no 4076 (1966).
- 93. Armandola, P.: Metodo al formolo per la determinazione del contenuto di proteine nei formaggi molli. Boll. lab. chim. provinciali 22, 776—782 (1971).
- 94. Hill, R. L. and Stone, W. K.: Procedure for determination of protein in ice milk and ice cream by formol titration. J. Dairy Sci. 47, 1014—1016 (1964).
- 95. Szegő, M., Tóth, S. and Kósz, L.: Formol titration of milk without potassium oxalate. Tejipar. Kut. Közl. 9, 3—21 (1966). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 30, no 1423 (1968).
- 96. Sîrbulescu, V.: Estimation of protein in milk by formol titration. Revta Zooteh. Med. vet. 15, 38-44 (1965). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 28, no 2008 (1966).
- 97. Kiermeier, F. und Lechner, E.: Milch und Milcherzeugnisse, 1. Aufl. (Grundlagen und Fortschritte der Lebensmitteluntersuchung, Band 15), S. 255—256. Verlag P. Parey, Berlin und Hamburg 1973.
- 98. Ito, R., Sato, M. and Suzuki, M.: Routine laboratory testing in milk plants (Part II). Jap. J. Dairy Sci. 12, A 122—126 (1963). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 29, no 3302 (1967).
- 99. Gheorghiu, A., Gondos, G., Ionescu, G., Saghin, F. and Cristea, V.: Conversion factor for milk protein determination by formol titration in various cattle breeds. Lucr. Stiint. Inst. Cerc. Zooteh. 24, 137—144 (1966). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 29, no 1671 (1967).
- 100. Kvapillík, J., Suchánek, B. and Poles, V.: Results of milk analysis using modern instruments. Živočišná Výroba 18, 681—690 (1973). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 37, no 935 (1975).
- 101. Sestakauskiene, O. and Bernatonis, J.: Quantitative determination of milk protein. Liet. TSR Aukstuju Mokykla Mokslo Darbai, Chem. ir Chem. Tech. 6, 235—240 (1965). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 28, no 2963 (1966).
- 102. Orlova, N., Mizyakina, A., Popova, N. and Chistyakova, M.: Determination of protein and casein contents of milk. Moloch. Prom. 26 (8), 18—20 (1965). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 31, no 1515 (1969).
- 103. v. d. Have, A. J. and Mulder, H.: Some methods for the estimation of protein in milk. XIV. Int. Dairy Congr. 3, 693—697 (1956).
- 104. Kirchmeier, O.: Schnelle und quantitative Erfassung des Caseingehaltes der Milch. Milchwissenschaft 23, 403-405 (1968).
- 105. Kirchmeier, O.: Anwendung der titrimetrischen Kaseinbestimmung auf Vollmilch. Deut. Molkerei-Ztg. 89, 1939—1940 (1968).
- 106. Kirchmeier, O.: Die gleichzeitige titrimetrische Casein- und Gesamteiweißbestimmung in Milch. Deut. Milchw. 20, 1439—1441 (1969).
- 107. Bakalor, S.: Automatic formol titration for rapid determination of protein in milk. J. Dairy Technol. 20, 33—35 (1965).
- 108. Bakalor, S.: Further statistical treatment of data on automatic formol titration. J. Dairy Technol. 20, 103 (1965).

- 109. Udy, D. C.: A rapid method for estimating total protein in milk. Nature 178, 314-315 (1956).
- 110. Udy, D. C.: Test for protein. Manuf. Milk Prot. J. 55 (7), M 4 (1964). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 26, no 3378 (1964).
- 111. Marquardt, A.: Zur Bestimmung des Eiweißgehaltes der Milch mit Amidoschwarz. Milchwissenschaft 23, 538—543 (1968).
- 112. Kiermeier, F. und Lechner, E.: Milch und Milcherzeugnisse, 1. Aufl. (Grundlagen und Fortschritte der Lebensmitteluntersuchung, Band 15), S. 256—258. Verlag P. Parey, Berlin und Hamburg 1973.
- 113. Schmidt, L. and Hoffmann, B.: Rapid estimation of milk protein with amido black 10 B. Arch. Tierz. 9, 437—450 (1966). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 29, no 1674 (1967).
- 114. Vorob'ev, A. V.: Determination of protein in milk by dye-binding with orange G. Trudý mosk. vet. Akad. 49, 84—87 (1966). Cité après: Dairy Sci. Abstr. 29, no 1677 (1967).
- 115. Sotlar, M.: Estimation of protein in milk by the amido black method. Mljekarstvo 17, 4—13 (1967). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 29, no 2879 (1967).
- 116. Michalak, W. and Zimakowska, D.: Effect of amido black 10 B concentration in reagent on results with the Pro-Milk apparatus, their comparability with those of the Kjeldahl method and a standard curve based on casein solutions. Biul. Inst. Genet. Hodowli Zwierz. (22), 37—49 (1971). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 34, no 1884 (1972).
- 117. Michalak, W.: Comparison of collaborative tests of milk protein determination carried out at provincial progeny testing stations. Biul. Inst. Genet. Hodowli Zwierz. (27), 13—27 (1972). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 35, no 1488 (1973).
- 118. Mačkič, M., Majstorovič, S. and Bačić, B.: Use of Pro-Milk analyser for determination of milk protein. Mljekarstvo 21, 259—262 (1971). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 34, no 1883 (1972).
- 119. Leonhard-Kluz, I., Gruchowalski, K. and Banás, K.: Protein determination in milk by Kjeldahl and colorimetrically using Pro-Milk II apparatus. Przegl. Hodow. (3), 11—12 (1971). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 33, no 3751 (1971).
- 120. Leskova, R.: Rapid determination of protein in milk. Wien. tierärztl. Monatsschr. 54, 830—834 (1967). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 30, no 3285 (1968).
- 121. Kuwahara, K., Watanabe, T., Ryoki, T. and Nagasawa, T.: A comparison of the Pro-Milk and Kjeldahl methods for determining milk protein. J. agr. chem. Soc. Japan, 39, 239—241 (1965). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 27, no 3642 (1965).
- 122. Kroger, M.: Techniques for milk protein testing. Food. Prod. Dev. 6, 68, 77 (1972).
- 123. Arroyo, R. and Arroyo, M.: Choice of methods for the determination of nitrogenous substances in milk. Revta Univ. ind. Santander 7, 111—114 (1965). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 29, no 3708 (1967).
- 124. Ito, Y., Morimoto, A., Miura, H., Higuchi, Y. and Fuchizawa, K.: Simple method for estimating protein in milk with amido black 10 B. Res. Bull. Obihiro Zvotech. Univ. 4, 362—367 (1965). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 29, no 1673 (1967).
- 125. Jain, M. K., Tandon, R. N. and Bhalerao, V. R.: Application of the dye-binding method using amido black for the estimation of proteins in milk. Indian J. Dairy Sci. 18, 134—136 (1965).
- 126. Konrad, H.: Zur kolorimetrischen Bestimmung des Proteingehaltes der Milch. Nahrung 17, 499—506 (1973).

- 127. Konrad, H.: Ueber Stand und Perspektive der Eiweißbestimmung in Rohmilch. Milchforsch.-Milchprax. 12, 39—49 (1970). Cité d'après: Milchwissenschaft 25, 618 (1970).
- 128. Olkonen, A. G.: Determination of protein content of milk by a colorimetric method with Orange G. Zhivotnovodstvo, Mosk. 31, 83—84 (1969). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 34, no 3433 (1972).
- 129. Olkonen, A. G.: Improved method for the estimation of protein content of milk. Moloch. Prom. 32 (11), 21—23 (1971). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 34, no 1460 (1972).
- 130. Olsevskis, P.: Colorimetric determination of milk protein. Latv. Lopkopibas Vet. Zinat. petniec. Inst. Raksti 22, 87—93 (1969). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 34, no 1459 (1972).
- 131. Ol'shevskii, P. A.: Improvement of procedure for colorimetric determination of milk protein content by a dye method. Trudý lat. nauchno-issled. Inst. Zhivot. vet. 23, 99—104 (1970). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 32, no 4395 (1970).
- 132. Ol'shevskii, P. A.: Accuracy of colorimetric protein determination in milk in relation to method of calculation of conversion factor. Trudý latv. nauchno-issled. Inst. Zhivot. Vet. 24, 67—71 (1970). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 33, no 1138 (1971).
- 133. Posthumus, G.: Die Bestimmung des Eiweißgehaltes der Milch mittels der Farbstoffbindungsmethode in den Niederlanden. Molkerei- u. Käserei-Ztg. 17, 1766—1768 (1966).
- 134. Propst, A.: Zur Methodik der Fett- und Eiweißbestimmung in der Milch. Deut. Molkerei-Ztg. 85, 2039—2042 (1964).
- 135. Radcliffe, J. C.: Milk protein determination by the amido black method for herd testing. Australian J. Dairy Technol. 21, 64—68 (1966).
- 136. Radcliffe, J. C.: Use of a recording spectrophotometer for amido black milk protein determinations. Australian J. Dairy Technol. 23, 143 (1968).
- 137. Dobinsky, E.: Das Fucoma-Eiweißbestimmungsverfahren für Milch. XVII. Int. Dairy Congr. B, 153—154 (1966).
- 138. Fúster Monescillo, C.: Rapid determination of milk proteins by the amido black method. Infción Quím. analít. 22, 104—106 et 120 (1968). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 31, no 3977 (1969).
- 139. Kroger, M.: Milk protein determinations. Am. Dairy Rev. 35 (9), 18, 40-43 (1973). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 36, no 1268 (1974).
- 140. Kuczera, F. and Opilski, A.: Photocolorimeter for the estimation of protein in milk. Pr. Inst. Przem. mlecz. 10, 29—32 (1964). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 28, no 1705 (1966).
- 141. Lolkema, H. and de Graaff, A. W.: Experience with mass-determination of protein in milk samples. XVII Int. Dairy Congr. B 155—160 (1966).
- 142. McGann, T. C. A.: Analysis of aged composite milk samples for payement purposes. Dairy Inds. 38, 507-511 (1973).
- 143. McGann, T. C. A. and O'Connell, J. A.: New outlook for milk proteins. Fm Food Res. 2, 45-47 (1971).
- 144. Weik, R. W., Goehle, M., Morris, H. A. and Jenness, R.: Procedure for the determination of milk proteins by dye binding. J. Dairy Sci. 47, 192—194 (1964).
- 145. Weidner, K. and Jakobsen, P. E.: Rapid method for determination of protein in milk and practical experiences with its use. XVII Int. Dairy Congr. B, 161—168 (1966).
- 146. Sherbon, J. W.: Rapid determination of protein in milk by dye binding. J. Assoc. Offic. Anal. Chemists 50, 542—547 (1967).

- 147. Sherbon, J. W. and Hemphill, B.: Comparison of the reproductibilities of the Kjeldahl and dye binding methods for measuring protein in milk. J. Assoc. Offic. Anal. Chemists 50, 557—560 (1967).
- 148. Sherbon J. W.: Pro-Milk method for the determination of protein in milk by dye-binding. J. Assoc. Offic. Anal. Chemists 57, 1338—1341 (1974).
- 149. Joint IDF/ISO/AOAC: Draft method for the routine determination of protein in milk using the Amido-black method.
- 150. Tsugo, T., Iwaida, M. and Kawaguchi: Application of various acid dyes for estimation of protein in milk by dye-binding. J. Dairy Sci. 49, 455—459 (1966).
- 151. Iwaida, M., Tsugo, T. and Kawaguchi, Y.: Comparison of the applicability of several acid dyes for the determination of protein in milk. Food. Sci. Technol., Japan. 13, 390—394 (1966). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 30, no 4281 (1968).
- 152. Konrad, H.: Untersuchungen für Milcheiweißbestimmung nach dem Farbstoffbindungsprinzip. Nahrung 17, 349—357 (1973).
- 153. Bakalor, S.: Camparison of amido black and procion brilliant blue in the estimation of protein in milk by dye-binding. Australian J. Dairy Technol. 20, 148—150 (1965).
- 154. Kasprowicz, A. and Gruszka, M.: Colorimetric determination of protein in foods. Przem. spozyw. 26, 264—266 (1972). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 34, no 4814 (1972).
- 155. Lakin, A. L.: The estimation of protein and the evaluation of protein quality by dye-binding procedures. IFST Proceedings 6, 80—83 (1973). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 37, no 1403 (1975).
- 156. Lakin, A. L.: Comparison of the amounts of dyes bound by milk proteins under the conditions employed in dye-binding procedures. XIX Int. Dairy Congr. 1 E, 277—278 (1974).
- 157. Lippi, U., Pulido, E. i. Ostuni, F.: Ultramicrometodo per la determinazione delle proteine del latte. Quad. Sclavo Dign. 2, 113—117 (1966).
- 158. Nakanishi, T., Sugawara, H. and Adachi, S.: Comparison of commercial amido black 10 B dyes for milk protein determinations with special reference to their purities. Japan. J. Dairy Sci. 14, A 133—142 (1965). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 29, no 1676 (1967).
- 159. Seals, R. G., Burrow, C. D., Benner, D. L. and Hammond, E. G.: Bathophenantroline-disulfonic acid as a reagent for determining protein in milk. J. Dairy Sci. 50, 937 (1967).
- 160. Fontana, P. and Corradini, C.: Colorimetric determination of milk proteins. Latte 38, 430-431 (1964). Chem. Abstr. no 9959 D (1964).
- 161. McGann, T. C. A. and Murphy, M. F.: An evaluation of the use of acid orange 12 for routine protein estimation in milk from individual cows. XVIII Int. Dairy Congr. 1 E, 67 (1970).
- 162. Hashimoto, Y., Arima, S. and Saito, Z.: The determination of the protein content of milk by the colorimetric amido black method.

 I. Effet of dye solution.
 - II. Effet of colorimeter, filtering or centrifuging, preservative and region.
 - Anim. Husb., Tokyo, 18, 1173—1174 and 1453—1454 (1964). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 27, no 1302 + 1303 (1965).
- 163 Grisaru, R. and Contantinescu, A.: Protein estimation in cows' milk by dye-binding methods. Lucr. Inst. Cerc. aliment. 8, 201—209 (1966/67). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 30, no 3677 (1968).

- 164. Shakhbazyan, B. and Trchunyan, D.: Colorimetric estimation of total protein and casein in milk, using orange G and acid blue-black agent. In: Sbornik dokl. mezhvuzovskoi konferentsii po moloch. delu, 443—446 (1971), Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 34, no 4350 (1972).
- 165. Tarassuk, N. P., Abe, N. and Moats, W. A.: The dye-binding of milk proteins. Tech. Bull. U. S. Dep. Agr. 1369, 44 pp (1967).
- 166. Racusen, D.: Stoichiometry of the amido black reaction with proteins. Anal. Biochem. 52, 96—101 (1973).
- 167. Chaudhry, M. A. and Ashworth, U. S.: Some aspects of dye-binding of milk serum proteins. Pakist. J. Sci. Res. 15, 148—152 (1963). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 27, no 935 (1965).
- 168. Ashworth, U.S.: Buffer and pH effects on the dye-binding capacity of milk protein. J. Dairy Sci. 47, 672—673 (1964).
- 169. Seals, R. G. and Rippie, E. Jr.: Effect of pH on protein binding of Orange G and amido black dyes. J. Dairy Sci. 49, 617—620 (1966).
- 170. Alais, C., Ribadeau-Dumas, B. et Saint-Lebe, L.: Etude de la réaction des protéines du lait avec le noir amido. Application au dosage rapide des matières azotées du lait. Lait 41 (405/406), 241—273 (1961).
- 171. Grappin, R. et Jeunet, R.: Influence de la composition de la matière azotée du lait sur la précision des dosages de la matière azotée par la méthode au noir amido. Conséquences. Rapport du cercle international des chercheurs laitiers, Poligny, mai 1973.
- 172. Kossila, V., Sipilä (Peura), R., Vanhatalo, A. and Niemelä (Valkama), K.: Comparison of the Pro-Milk and Kjeldahl methods for determining milk protein during different stages of lactation. Karjantuote 51, 54—57 (1968). Cité daprès: Dairy Sci. Abstr. 31, no 733 (1969).
- 173. Zwierzchowski, L. and Michalak, W.: Effect of stage of lactation on contents of some milk constituents.
 - I. Binding capacity of major milk proteins for amido black 10 B. Biul. Inst, Genet. Hodowli Zwierz, (21), 29—38 (1971).
 - II. Use of Pro-Milk apparatus for rapid determination of whey proteins in milk. Dito (24), 41—50 (1971). Cités d'après: Dairy Sci. Abstr. 34, no 1847 et no 2844 (1972).
- 174. Waite, R. and Smith, G. M.: Measurement of the protein content of milk from mastitic quaters by the amido black method. XVIII Int. Dairy Congr. 1 E, 673 (1970). J. Dairy Res. 39, 195—201 (1972).
- 175. Ashworth, U. S.: Rapid method for the determination of casein in milk by the dye binding method and for the detection of mastitis. J. Dairy Sci. 48, 537-540 (1965).
- 176. Grappin, R., Jeunet, R. et Roguinsky, M.: Influence de la mammite sur la composition de la matière azotée des laits de quartiers et sur les dosages de matière azotée par la méthode noir amido et l'appareil Infra Red Milk Analyser. Lait 50, 491—510 (1970).
- 177. Krawczykiewicz, R.: Effect of type and length of storage of milk samples on results of protein determination using the Pro-Milk apparatus. Biul. Inst. Genet. Hodowli Zwierz. (25), 27—32 (1972). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 34, no 3432 (1972).
- 178. Lengauer, E.: Erfahrungen mit der Formalin- und Sublimatkonservierung der Milchproben bei der colorimetrischen Eiweißbestimmung nach der Amidoschwarzmethode. Milchwissenschaft 21, 146—151 (1966).

- 179. Bennett, R. A.: A comparison of preservatives for composite samples of milk for protein testing. Australian J. Dairy Technol. 26, 37 (1971).
- 180. Kvapilik, J. and Suchanek, B.: Effect of different methods of sample preservation on results of milk analysis. Živočisná Výroba 19, 31—38 (1974). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 37, no 1393 (1975).
- 181. Ol'sheyskii, P. A.: Formaldehyde preservation of milk for the colorimetric determination of protein. Moloch. Prom. 28 (8), 22—23 (1967). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 29, no 4542 (1967).
- 182. Tschörner, F.: Zum Problem der Milchprobenkonservierung für die quantitative Eiweißschnellbestimmung nach der Amidoschwarzmethode. Milchwissenschaft 20, 234—240 (1965).
- 183. Cicogna, M.: Effect of K₂Cr₂O₇ as a preservative on milk protein determination with Acid Orange 12. Atti Soc. ital. Sci. vet. 24, 523—524 (1970). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 33, no 3753 (1971).
- 184. Curtis, I. C. and Bennett, R. A.: Effect of mercuric chloride preservative on the Pro-Milk analysis of milk. Australian J. Dairy Technol. 23, 172—173 (1968).
- 185. Luke, H. A.: Collaborative testing of the dye binding method for milk protein. J. Assoc. Offic. Anal. Chemists 50, 560-564 (1967).
- 186. Park, D. L. and King, R. L.: Evaluation of automated dye binding determination of protein in milk. J. Assoc. Offic. Anal. Chemists 57, 42-47 (1974).
- 187. Kalinova, G.: Ueber die Bestimmung des Eiweißgehaltes von Kuh- und Schafmilch mit Amidoschwarz. Milchwissenschaft 21, 706—708 (1966).
- 188. Kiermeier, F., Taleban, H. und Probst, A.: Schnellbestimmung des Gesamt- und Molkeneiweißes in Milch mit der Amidoschwarzmethode. Milchwissenschaft 21, 151—155 (1966).
- 189. Uzonyi, G.: Routine determination of milk protein with the Pro-Milk instrument based on dye binding. Élelmiszerv. Közl. 17, 143—149 (1971). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 35, no 1011 (1973).
- 190. Budslawski, J., Rusiecki, M. and Tomasik, M.: Colorimetric method for the determination of protein in milk. Przem. mlecz. 10 (2), 1—14 (1964). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 29, no 1672 (1967).
- 191. Butcher, D. F., Weese, S. J., Thomas, R. O. and Thomas, R. H.: Selection of samples used to derive the prediction equation for estimating protein content by orange G dye-binding procedures. J. Dairy Sci. 50, 1164—1166 (1967).
- 192. Cronje, P. J. and Knye, K. H. P.: Experience gained in the determination of protein in milk and its practical application. South Afr. J. Dairy Technol. 4, 33—35 (1974). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 37, no 942 (1975).
- 193. Dickinson, F. N., Gaunt, S. N. and Hankinson, D. J.: Sources of variation affecting relationship of milk protein determinations by the orange G dye and Kjeldahl methods. J. Dairy Sci. 50, 1841—1843 (1967).
- 194. Gaunt, S. N. and Gacula, M. C. Jr.: Effect of time on orange G dye protein determinations. J. Dairy Sci. 47, 712 (1964).
- 195. Zhebrovskii, L. S.: A quick method for determining protein in milk by dye absorption. Zhivotnovodstvo 25 (11), 52—53 (1963). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 26, no 2386 (1963).
- 196. Antila, V. and Kylä-Siurola, A.-L.: Testing the Pro-Milk II apparatus for determining the protein content of milk. Karjantuote 52, 8—11 (1969). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 31, no 3152 (1969).

- 197. Antila, V. and Kylä-Siurola, A.-L.: Testint the Prot-O-Mat apparatus for determining the protein content of milk. Karjantuote 52, 60—63 (1969). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 32, no 1804 (1969).
- 198. McGann, T. C. A. and O'Connell, J. A.: Application of the Pro-Milk MK II.

 I. Rapid estimation of protein in sow milk. Lab. Practice 21, 489—490 (1972).

 O'Connell, J. A. and McGann, T. C. A.:
 - II. Rapid estimation of protein in skim milk powders*. Dito 21, 552-553 (1972).

McGann, T. C. A., Mathiassen, A. and O'Connell, J. A .:

- III. Rapid estimation of casein in milk and protein in whey. Dito 21, 628-631 and 650 (1972).
- McGann, T. C. A., Mathiassen, A. and O'Connell, J. A .:
- IV. Monitoring the degree of denaturation of whey proteins in heat processing of milk, and the heat-treatment classification of milk powders. Dito 21 (12), 865—871 (1972).
- McGann, T. C. A., O'Connell, J. A. and Wind-Jensen, N. O .:
- V. Modification of the Pro-Milk Automatic for whey protein estimation. Dito 22 (3), 175—178 (1973).
- 199. Renner, E. und Ömeroglu, S.: Kaseinbestimmungen in Milch mit Hilfe von Eiweißbestimmungsgeräten auf der Grundlage der Amidoschwarz-Methode. Deut. Molkerei-Ztg. 92, 943—945 (1971).
- 200. Roeper, J. and Dolby, R. M.: Estimation of the protein content of wheys by the amido black method. N. Z. J. Dairy Sci. Technol. 6, 65—68 (1971). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 33, no 5780 (1971).
- 201. Zhebrovskii, L. S. and Pavlyuchenko, T. A.: Rapid method for determination of casein, globulin and albumin fractions in milk by dye binding. Zhivotnovodstvo, Mosk. 30, 69—70 (1968). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 30, no 2160 (1968).
- 202. Chaudry, M. A. and Ifzal, S. M.: A colorimetric method for determination of milk proteins. Pakist. J. Scient. Res. 18, 158—160 (1966). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 31, no 3978 (1969).
- 203. Colenbrander, V. F. and Martin, T. G.: Orange G dye binding for determination of protein of sow's milk. J. Dairy Sci. 54, 531—533 (1971).
- 204. El-Hagarawy, S.: Application of orange G dye method for the estimation of proteins in cow and buffalo milk. Alex. J. Agr. Res. 15, 9—18 (1967). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 31, no 320 (1969).
- 205. Horák, F., Černá, A., Lindovsky, R. and Klíčník, V.: Determination of protein content in ewe's milk. Živočišna Výroba 14, 623—628 (1969). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 33, no 3754 (1971).
- 206. Rozhanskii, M. O. and Borovok, A. A.: Rapid determination of protein in milk of cows and mares with Acid Blue Black. Dokl. mosk. sel'skokhoz. Akad. K. A. Timiryazeva (Zootekhniya) (90), 73—79 (1963). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 27, no 1304 (1965).
- 207. Santos, M., Rebelo, A. G. and Soramago, J. de J.: Protein in ewes'milk: determination throughout lactation and application of Amido Black and Orange G colorimetric methods. Agricultura, Portugal (3), 39—42 (1973). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 37, no 943 (1975).
- 208. Ashworth, U. S.: Determination of protein in dairy products by dye-binding. J. Dairy Sci. 49, 133—137 (1966).
- * cf. aussi: Ir. Agr. Cream. Rev. 25 (11), 17-19 (1972).

209. Laskowsky, K. and Barska, C.: Colorimetric method for the determination of protein in evaporated milk. Pr. Inst. Przem. mlecz. 10(2), 15-27 (1967). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 28, no 1706 (1966).

210. Velilla, P., Carballido, A. and Valdehita, M. T.: Colorimetric methods of estimating proteins in foods. An Bromat. 16, 431-460 (1964). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr.

28, no 323 (1966).

211. Černá, E.: Further possibilities of using the Pro-Milk apparatus in the dairy industry. Prum. Potravin 25, 174-175 (1974). Citè d'après: Dairy Sci. Abstr. 37, no 1402 (1975).

212. Kutulas, K. and Laskowski, K.: Adaptation and evaluation of the colorimetric method for protein determination in hard cheeses. Roczn. Inst. Przem. mlecz. 15, 5-13

(1973). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 35, no 5404 (1973).

213. McNeil, J. E., Hedrick, T. I. and Stine, C. M.: Pro-milk dye-binding and Kjeldahl methods for determining protein content of cow's milk. Quart. Bull. Mich. Agr. Exp. Sta. 46, 162-164 (1963). Pro-milk dye binding method for determination of protein content of dairy products*. Dito 46, 370-373 (1964). Cités d'après: Dairy Sci. Abstr. 26, no 1158 et no 2089 (1964).

214. Sherbon, J. N. and Luke, H. A.: Comparison of the dye binding and Kjeldahl methods for protein analysis of nonfat dry milk and ice cream. J. Assoc. Offic. Anal.

Chemists 52, 138-142 (1969).

215. Sherbon, J. W .: Dye binding method for protein content of dairy products J. Assoc. Offic. Anal. Chemists 53, 862-864 (1970).

216. Langner, E.H. and de Villiers, V.: The possible application of a new technique for the routine determination of the protein content of milk. S. Afr. J. Agr. Sci. 6, 735-736 (1963). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 26, no 2087 (1963).

217. Pozamantir, D. D., Ivanov, G. P. and Kuznetsova, A. I.: Determination of protein in milk by a colour reaction on paper. Dokl. mosk. sel'.-khoz. Akad. K. A. Timi-

ryazeva (Zootekhniya) (110), 129-130 (1965).

218. Hoffer, H. und Prirsch, F.: Untersuchungen mit dem Eiweißcolorimeter «Prot-O-Mat I» der Firma Fucoma. Oesterr. Milchwirtsch. 26 (813), 19-21 (1971).

219. Lück, H.: The protein content of condensed milk as determined by the amido black dye-binding method. S. Afr. J. Dairy Technol. 5, 77-79 (1973). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 36, no 1266 (1974).

220. Renner, E. und Ömeroglu, S.: Erfassung des wahren Eiweißgehaltes in der Milch mit Geräten auf der Grundlage der Amidoschwarzmethode. Deut. Milchw. 22, 1270-

1271 (1971).

221. Witting, O.: New methods of milk protein determination. Mejeritidskr. Finl. Svenskbygd 31, 81-83 (1969). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 31, no 4359 (1969).

222. Brehms, N.: Neue Wege für die Milchqualitätsbestimmung. Milchwissensch. Ber. Wolfpassing u. Rotholz 18, 31-32 (1969). Cité d'après: Milchwissenschaft 24, 499 (1969).

223. O'Connell, J. A.: Evaluation and modification of the Pro-Milk Tester MK II for protein estimation in milk. Lab. Practice 19, 1119-1120 (1970).

224. Laskowski, K. and Luczak, M. J.: Pro-Milk analyser for rapid determination of protein in milk. Przegl. mlecz. 18 (12), 17-18 (1969). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 32, no 1803 (1970).

^{*} Pour cette publication, l'ordre des deux derniers auteurs est inversé.

- 225. Luczak, M. J.: Protein determination in milk using Pro-Milk II analyser. Przegl. hodow. 2—3 (1971). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 33, no 3750 (1971).
- 226. Szijarto, L., Biggs, D. A., Irvine, D. M. and Stanley, D. W.: Mark II Pro-Milk Tester for estimation of protein percentage in plant-milk supplies. J. Dairy Sci. 56, 854—857 (1973).
- 227. Antila, V. and Antila, P.: Testing of Pro-Milk Automatic F 3220 apparatus for determination of protein content of milk. Valt. Maitotalous. Kone Tarvikeh, no 73/74, 1—42 (1972). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 34, no 5278 (1972).
- 228. Antila, V.: Determination of the protein content of milk. Karjantoute 55, 57-58 (1972). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 34, no 5275 (1972).
- 229. Boswell, R. C., Harding, F. and Royal, L.: Evaluation of automatic instruments for determining the fat and protein contents of milk. XVIII th. Int. Dairy Congr. 1 E, 671 (1970).
- 230. Brems, N.: Automatic milk recording system for fat and protein XVIII. Int. Dairy Congr. 1 E, 672 (1970).
- 231. Costin, G. M. and Lungulescu, G.: Modern methods for determination of protein and fat in milk. Industria aliment., Buc. 23, 505—506, 519 (1972). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 36, no 3271 (1974).
- 232. Cullity, M.: Automatic milk testing overseas. Australian J. Dairy Technol. 25, 231—233 (1970).
- 233. Grappin, R. et Jeunet, R.: Essais de l'appareil «Pro-Milk automatique» destiné au dosage en série de la matière azotée du lait. Lait 51 (501-502), 35-49 (1971).
- 234. Green, E.: Automatic measurements of the fat and protein contents of milk. J. Soc. Dairy Technol. 23, 190—194 (1970).
- 235. O'Keeffe, M.G.: New automated method of milk analysis for fat and protein. Australian J. Dairy Technol. 22, 64—65 (1967).
- 236. O'Keeffe, M. G.: Automatic milk fat and protein testing in Scotland. Dairy Inds. 33, 683-684 (1968).
- 237. Thomasow, J., Mrowetz, G. und Delfs, E. M.: Bestimmung des Eiweißgehaltes der Milch nach der Amidoschwarzmethode mit dem Gerät Pro-Milk Automatic. Milchwissenschaft 26, 474—481 (1971).
- 238. McGann, T. C. A. and O'Connell, J. A.: Evaluation of the Pro-Milk Automatic for rapid protein determination in milk. Dairy Inds. 36, 685—687 (1971).
- 239. McGann, T. C. A.: Analysis for payement purposes. Ir. Agr. Cream Rev. 26 (12), 7—10 (1973); 27 (1), 15—18 (1974). Cité daprès: Dairy Sci. Abstr. 37, no 938 (1975).
- 240. Lück, H. and Groeneveld, H.T.: The suitability of the Milko-Tester (FPM Combi Automatic) for determining the fat and protein content of milk. S. Afr. J. Dairy Technol. 4, 107—112 (1972). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 34, no 5273 (1972).
- 241. Røn, I.: Determination of fat and protein contents in fresh and in stored milk samples, by means of the FPM Combi Automatic. Meieriposten 62, 171—175 (1973). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 35, no 2678 (1973).
- 242. Connetta, A., Stookey, L. and Zehnder, H.: An automated system for the determination of milkfat, protein and lactose in milk. Technicon International Congress 1970, Adv. in automated analysis, vol. II, pp. 81—85. Mediad Inc. N. Y. C. (1971).

Méthode spectrophotométrique par absorption dans l'infrarouge

243. Kohn, R.: Use of infrared spectroscopy in food analysis. I. At 3 to 15 µ.m. (A review). Z. Lebensm. Untersuch. -Forsch. 129, 28—40 (1965).

- 244. Dahms, S.: Infrared spectroscopy and applications in food chemistry (A review). Nord. Vet. Med. 18, 517—527 (1966). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 29, no 1219 (1967).
- 245. Lahuerta, P. and Maestro, M.: Infrared spectroscopy in the study and valuation of foodstuffs. Commun. Inst. Econ. Produc. Ganaderas del Ebro, Zaragoza no 6, 35 pp. (1973). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 37, no 2166 (1975).
- 246. Horitsu, K. and Saito, Z.: Infrared absorption spectra of milk. Bull. Fac. Agr. Hirosaki Univ. (12), 86-89 (1966).
- 247. Rüegg, M. und Blanc, B.: Die Infrarot-Spektren der Milchproteine. Schweiz. Milchw. Forsch. 2, 29-36 (1973).
- 248. Rüegg, M. and Häni, H.: Infrared specroscopy of the water vapor sorption process of caseins. Biochim. Biophys. Acta 400, 17—23 (1975).
- 249. Rüegg, M., Metzger, U. and Susi, H.: Computer analyses of characteristic infrared bands of globular proteins. Biopolymers 14, 1465—1471 (1975).
- 250. Parker, F. S.: Applications of infrared spectroscopy in biochemistry, biology and medicine, 1st. ed., pp. 188—231. Adam Hilfer, London 1971.
- 251. Adda, J., Blanc-Patin, E., Jeunet, R., Grappin, R., Mocquot, G. et Ricordeau, G.: Essais d'utilisation d'un spectrophotomètre infrarouge (IRMA) permettant de déterminer la teneur du lait en matière grasse, matière azotée et lactose. Bull. tech. Inf. (225), 947—958 (1967).
- 252. Adda, J., Blanc-Patin, E., Jeunet, R., Grappin, R., Mocquot, G., Poujardieu, B. et Ricordeau, G.: Essais d'utilisation de l'Infra Red Milk Analyser. Lait 48 (473/474), 145—154; (475/476), 293—302 (1968).
- 253. Goulden. J. D. S. and Manning, D. J.: Infra-red spectra of aqueous solutions by the attenuated total reflectance. Nature 203 (4943), 403 (1964).
- 254. Goulden, J. D. S. and Manning, D. J.: Infra-red spectroscopy of inorganic materials in aqueous solutions. Spectrochim. Acta 23 A, 2249—2254 (1967).
- 255. Prache, J.-M.: L'automatisation des analyses du lait est-elle à la veille d'être résulue? Techq. lait. 552, 15—19 (1967).
- 256. Goulden, J. D. S.: Analysis of milk by infra red absorption. J. Dairy Res. 31, 273—284 (1964).
- 257. Goulden, J. D. S., Shields, J. and Haswell, R.: The Infra Red Milk Analyser. J. Soc. Dairy Technol. 17, 28-33 (1964).
- 258. Biggs, D. A.: Infra-red analysis of milk for fat, protein, lactose and solids-not-fat. Conv. Proc. Milk Ind. Fdn (Lab. Sect.) 28—34 (1964).
- 259. Biggs, S. A.: Milk analysis with the Infra Red Milk Aanalyzer. J. Dairy Sci. 50, 799-803 (1967).
- 260. Biggs, D. A.: Infrared Milk Analyzer. J. Dairy Sci. 55, 650-651 (1972).
- 261. Biggs, D. A.: Precision and accuracy of infra-red analysis of milk. J. Assoc. Offic. Anal. Chemists 55, 488-497 (1972).
- 262. Antila, V. and Kyla-Siurola, A.-L.: Testing of IRMA II apparatus for determination of fat, protein and lactose in milk. Valt. Maitotalous. Kone Tarvikeh. no 79, 50 pp. (1973). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 36, no 3270 (1974).
- 263. Buchberger, J., Weiß, G., Kiermeier, F. und Probst, A.: Reproduzierbarkeit und Genauigkeit bei Fett-, Eiweiß- und Lactosebestimmung mit Hilfe der Infrarot-Spektrophotometrie (IRMA II-Gerät). Milchwissenschaft 26, 687—693 (1971).
- 264. Corradini, C.: Use of the infrared milk analyser (IRMA) for determination of proteins, fat and lactose in milk. Ind. aliment., Pinerolo 12, 78—80 (1973). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 35, no 5399 (1973).

- 265. Harley, W. A.: Central lab testing of milk comes of age as provincewide use of IRMA takes effect. Mod. Dairy 49 (2), 16—18 (1970). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 33, no 3739 (1971).
- 266. Renner, E. und Ömeroglu, S.: Untersuchungen über die automatische Fett- und Eiweißgehaltsbestimmung in Milch mit dem Infrarot-Milchanalysator (IRMA). Deut. Molkerei-Ztg. 92, 2079—2084; 2116—2118 u. 2123 (1971).
- 267. Renner, E.: Application of the IRMA apparatus for determination of fat and protein in milk, as well as within udder health services. Tierzüchter 24, 657—658 (1972). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 35, no 4190 (1973).
- 268. Renner, E.: Bestimmung von Fett, Eiweiß und Lactose in der Milch mit dem Infrarot-Milchanalysator (IRMA). Deut. Milchw. 24, 398 u. 400-401 (1973).
- 269. Renner, E.: Bestimmung von Fett, Eiweiß und Lactose in der Milch mit dem IRMA-Gerät. Molkerei-Ztg. (Hildesheim) 28, 73-74 (1974).
- 270. Schenk, C.: Fett-, Eiweiß- und Lactosebestimmung in der Rohmilch mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie. Deut. Molkerei-Ztg. 90, 2476—2478 (1969).
- 271. Kliman, P. G. and Pallansch, M. J.: Attenuated total reflectance of infrared energy by dairy products. J. Dairy Sci. 50, 1211—1215 (1967).
- 272. Alais, C.: Nouvelles méthodes physiques de dosage simultané de l'extrait sec dégraissé et de la matière grasse du lait. Revue lait franc. 227, 624—630 (1965).
- 273. Biggs, D. A. and Stanley, D. W.: Measurement of total solids in foods by transmission infrared spectroscopy. Can. Inst. Food Sci. Technol. J. 5, 203—206 (1972). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 35, no 3187 (1973).

Méthodes spectrophotométriques par absorption ou par fluorescence dans l'ultraviolet

- 274. Carballido, A. and Terraza Martorell, M.: Spectrophotometric estimation of milk proteins. An. Bromat. 20, 183—192 (1968). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 31, no 1934 (1969).
- 275. Groulade, J., Chicault, M. et Waltzinger, W.: Absorptiométrie automatique des solutions protéiques très diluées. Bull. Soc. chim. biol. 49, 1609—1613 (1967).
- 276. Haugaard, G. and Damm, M. G.: Photometric protein determination in skim milk. Milchwissenschaft 16, 452-456 (1961).
- 277. Iwaida, M., Kawaguchi, Y. and Tsugo, T.: Ultraviolet spectrophotometric determination of protein content in milk. J. Dairy Sci. 50, 1322—1327 (1967).
- 278. Nakai, S., Wilson, H. K. and Herreid, E. O.: Spectrophotometric determination of protein in milk. J. Dairy Sci. 47, 356—358 (1964).
- 279. Nakai, S. and Anh Chi Le: Spectrophotometric determination of protein and fat in milk simultaneously. J. Dairy Sci. 53, 276—278 (1970).
- 280. Saito, Z.: Ultraviolet spectrophotometric determination of proteins in milk. Japan. J. Dairy Sci. 17, A77—A81 (1968). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 31, no 318 (1969).
- 281. Schober, R., Christ, W. und Niclaus, W.: Eine photometrische Bestimmung der Milchproteine in der Kombinationsmöglichkeit mit dem Schalm-Test. Milchwissenschaft 19, 122—124 (1964).
- 282. Shugliashvili, G. V., Charuev, N. G. and Abramashvili, V. I.: Spectrophotometric study of milk. Trudý nauchno-issled. Inst. Automatiz. proiz. Protsessov Prom. 91—106 (1967).

283. Bakalor, S.: The relationship between ultra-violet fluorescence and the protein content of milk. A preliminary investigation. Australian J. Dairy Technol. 19, 29 (1964). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 26, no 2091 (1964).

284. Bakalor, S.: The estimation of protein in milk from its fluorescence in the ultraviolet region. Australian J. Dairy Technol. 20, 151—153 (1965) Cité d'après: Dairy

Sci. Abstr. 28, no 654 (1966).

285. Constantinescu, A.: Fluorimetric determination of protein in milk. Ind. aliment., Buc. 15, 240—242 (1964). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 27, no 1305 (1965).

- 286. Elmossalami, E.: Fluorescence of milk and some preservatives in ultraviolet light. J. Arab. vet. med. Ass. 26, 119—130 (1966). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 29, no 3315 (1967).
- 287. Fox, K. K., Holsinger, V. H. and Pallansch, M. J.: Fluorimetry as a method of determining protein content of milk. J. Dairy Sci. 46, 302—309 (1963).
- 288. Konev, S. V., Saloshenko, P. N. and Lyskova, T. I.: Fluorescence method for the estimation of protein in milk and other products. Russian Pat. 157 561 (1963). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 27, no 3919 (1965).
- 289. Konev, S. V.: Fluorescence and phosphorescence of proteins and nucleic acids. Udenfriend, S., translation Ed. Plenum Press, N. Y. 1967.
- 290. Kupyanskii, G. Y. and Khrul'Kov, G. N.: Apparatus for measuring protein content in milk. Russian Pat. 282 734 (1970). Moloch. Prom. (2), 11—13 (1974). Cités d'après: Dairy Sci. Abstr. 33, no 5779 (1971) et 36 no 4822 (1974).
- 291. Porter, R. M.: Fluorometric determination of protein in whole milk, skimmilk and milk serum. J. Dairy Sci. 48, 99—100 (1965).
- 292. Rao, C. N. R.: Ultra-violet and visible spectroscopy. Chemical applications. 2nd ed., pp. 190—198. Butterworths, London 1967.
- 293. Gladčenko, L. F., Kostko, M. J. und Pikulik, L. G.: Einfluß des pH-Wertes auf die Lumineszenz-Charakteristika aromatischer Aminosäuren und Eiweiße. Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Ser. fiz. 32, 1584—1587 (1968). Cité d'après: Chem. Zentralblatt no 0784 (1969).
- 294. Shimazaki, K. and Arima, S.: Structure of bovine K-casein: spectrophotometric titration and molecular sice changes in alkaline solution. Agr. biol. Chem. 37, 1229—1235 (1973). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 36, no 2769 (1974).
- 295. Bello, J.: Thermal perturbation difference spectra of proteins containing tryptophyl residues. Biochemistry 9, 3562—3568 (1970).
- 296. Shibata, K.: Spectrophotometry of opaque biological materials. Method of biochemical analysis, vol. 9, pp. 217—234. Interscience Publishers. New. York 1962.
- 297. Chramov, V. A. und Pustovojtova, O. J.: Quantitative Proteinbestimmung im kurzwelligen Ultraviolett. Labor Delo 711—713 (1967). Cité d'après: Chem. Zentralblatt no 1626 (1969).
- 298. Mayer, M. M. and Miller, J. A.: Photometric analysis of proteins and peptides at 191—194 nm. Anal. Biochem. 36, 91—100 (1970).
- 299. Scopes, R. K.: Measurement of protein by spectrophotometry at 205 nm. Anal. Biochem. 59, 277—282 (1974).
- 300. Woods, A. H. and O'Bar, P. R.: Absorption of proteins and peptides in the far ultraviolet. Sciences 167, 179—181 (1970).
- 301. Beaven, G. H. and Holiday, E. R.: Ultraviolet absorption spectra of protein and amino acids, In: Advances in protein chemistry, Vol. 7, pp. 319—386. Academic Press Inc. Publ., New York 1952.

- 302. Folin, O. and Ciocalteu, V.: On tyrosine and tryptophane determinations in proteins. J. Biol. Chem. 73, 627-650 (1927).
- 303. Wu, H.: A new colorimetric method for the determination of plasma proteins. J. Biol. Chem. 51, 33—39 (1922).
- 304. Lowry, O. H., Rosebrough, N. J., Farr, A. L. and Randall, R. J.: Protein measurement with the Folin phenol reagent. J. Biol. Chem. 193, 265-275 (1951).
- 305. Gaunce, A. P. and D'Iorio, A.: Microdetermination of protein by an automated Lowry method. Anal. Biochem. 37, 204—207 (1970).
- 306. Huemer, R. P. and Lee, K.-D.: Automated Lowry method for microgram protein determination. Anal. Biochem. 37, 149—153 (1970).
- 307. Klosse, J. A., de Bree, P. K. and Wadman, S. K.: A sensitive automatic determination of protein in urine, serum and cerebrospinal fluid. Clin. Chim. Acta 32, 321—325 (1971).
- 308. Vallejo, C. G. and Lagunas, R.: Interferences by sulfhydryl, disulfide reagents and potassium ions on protein determination by Lowry's method. Anal. Biochem. 36, 207—212 (1970).
- 309. Rosenthal, H. L. and Sobieszczanska: Influence of reducing sugars on protein determination by the Lowry procedure. Anal. Biochem. 34, 591-598 (1970).
- 310. O'Sullivan, J. and Mathison, G. E.: Interference by monosaccharides with the estimation of tyrosine and proteins using the Folin-Ciocalteu phenol reagent. Anal. Biochem. 35, 540—542 (1970).
- 311. Kleczkowski, K., Jasiorowski, H. and Kurowski, H.: A colorimetric method for the estimation of protein in milk. Roczn. Nauk.rol. (series Zootechniczna), 77, 923—930 (1961). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 24, no 1793 (1962).
- 312. Smoczynski, S. and Budslawski, J.: Evaluation of the colorimetric method of milk protein determination in comparison with the Kjeldahl method. Zesz. nauk. Akad. roln.-Techn. Olsztyn., Technologia Zywnosci 133—140 (1973). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 36, no 2185 (1974).
- 313. Mahler, H. R. and Cordes, E. H.: Reactions useful for detection and semiquantitative estimation of amino acids and proteins. In: Biological chemistry, p. 16. Harper and Row, Ed., New York, Evanston and London 1968.
- 314. Agabeili, A. A. and Dzhaforov, T. A.: Determination of protein in buffalo'es milk by colorimetric methods. Dokl. vses, Akad. sel'-khoz. Nauk (9), 36—37 (1967). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 30, no 699 (1968).
- 315. Dobroserdova-Krutilkina, I. I.: Simultaneous determination of protein and fat content of milk and dairy products. Vop. Pitan. 25, 84—85 (1966). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 29, no 791 (1967).
- 316. Fiussello, N. and Vietti-Michelina, M.: (A new) Rapid estimation of protein in milk. I. Total protein. Quad. Merceol. 7, 119—126 (1968).
 - II. Determination of casein. Rass. chim. 21, 229—232 (1969)*. Cités d'après: Dairy Sci. Abstr. 33, no 539 (1970); 32, no 1805 (1969).
- 317. Morosina, N. L.: Photometric determination of protein in milk. Sb Aspirantsk. Rab. vses. nauchno-issled. Inst. Zhivot. 208—214 (1962). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 28, no 655 (1966).

^{*} Pour cette publication, l'ordre des auteurs est inversé.

- 318. * Bosset, J., Blanc, B. et Plattner, E.: Nouvelle méthode de dosage photométrique automatique des protéines dans le lait entier.
 - I. Bases théoriques et optimisation des principaux paramètres de la réaction. Anal. Chim. Acta 70, 327—339 (1974).
 - II. Linéarité, sélectivité et spécificité. Anal. Chim. Acta 71, 97-105 (1974).
 - III. Application à l'analyse en fux continu. Anal. Chim. Acta 75, 343-354 (1975).

Méthode par réfractométrie différentielle

- 319. Ramb, R.: Refraktometrie. In: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II / Teil 1, S. 874—908. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg und New York 1965.
- 320. Andrievskaya, L.: Refractometric estimation of protein content of milk. Mol. Prom. 25, 34—38 (1964). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 26, no 3070 (1964).
- 321. Andrievskaya, L.: Refractometric analyzer for milk. XVII. Intern. Dairy Congr. B 2, 187—191 (1966).
- 322. Andrievskaya, L. V.: AM-2 analyser and methods for determining milk SNF constituents. Moloch. Prom. 29 (9), 18—20 (1968). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 31, no 308 (1969).
- 323. Andrievskaya, L. V.: Determination of protein and S. N. F. in milk with the AM-2 analyser. Pishch. Prom., Kiev 57—60 (1968). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 31, no 3975 (1969).
- 324. Armandola, P.: Determination of protein content of milk by refractometry. Ind. aliment., Pinerolo 4 (19), 41—43 (1965). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 29, no 2118 (1967).
- 325. Armandola, P.: Use of the refractometric method for the determination of milk proteins. Recent experiments. Boll. Lab. chim. prov. 19, 731—736 (1968). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 31, no 3980 (1968).
- 326. Decio, C.: Rapid determination of proteins in milk. Latte 42, 105 (1968). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 32, no 885 (1970).
- 327. Münchberg, F., Leskova, R. and Svastics, D.: Beitrag zur refraktometrischen Kaseinund Gesamteiweißbestimmung in der Milch. Milchwissenschaft 24, 65-67 (1969).
- 328. Probst, A., Osterholzer, J. und Kiermeier, F.: Zur Frage der Genauigkeit der Refraktometrischen Bestimmung von Casein in Milch. Milchwissenschaft 21, 708—710 (1966).
- 329. Vainberg, A. Ya.: Automatic control of composition and quality of milk and milk products. Moloch. Prom. (10), 8—11 (1972). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 35, no 664 (1973).

Autres méthodes

- 330. Heine, K. und Wiechen, A.: Die neutronenaktivierungsanalytische Bestimmung von Quecksilber in Milchpulver. Milchwissenschaft 27, 688—691 (1972)
- 331. Rao, D. S., Sudheendranath, C. S., Rao S. K., Rao, M. B. and Anantakrishnan, C. P.: A simple and rapid titrimetric method for the successive estimation of total proteins, chloride and lactose in milk. Indian J. Dairy Sci. 17, 91—94 (1964).

^{*} Contient toutes les références concernant la méthode dite du biuret.

- 332. Černá, E.: Protein determination in milk. Prum. Potravin 19, 288—291 (1968). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 30, no 3676 (1968).
- 333. Dolby, R. M.: Automated analysis for fat and protein in milk. Observation in overseas laboratories. N. Z. J. Dairy Technol. 3, 84—86 (1968). Cité d'après: Milchwissenschaft 23, 166 (1969).
- 334. Karabaliev, I.: Comparison of Kjeldahl, Kofrányi and Schulz methods for determining cows milk proteins. Zhivotn. Nauki. Sof. 3, 925—933 (1966). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 32, no 2249 (1970).
- 335. Ljunggren, B. und Lindquist, B.: Der Zusammenhang zwischen verschiedenen Methoden zur Proteinbestimmung in Milch. XVII. Int. Dairy Congr. B, 169—175 (1966).
- 336. Ol'Shevskii, P. A.: Rapid methods for determining proteins in the milk of individual cows. Trudý latv. nauchno-issled. Inst. Zhivot. Vet. 19, 87—92 (1966). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 30, no 1071 (1968).
- 337. Perotti, L. and Fornaroli, D.: Determination of milk proteins: comparison of 3 analytical methods. Atti II Simp. int. Zootech. 200—205 (1967). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 31, no 734 (1969).
- 338. Poles, V. and Suchanek, B.: Evaluation of some modern instruments for milk analysis. Vedecke Prace Vyzkumneho Ustavu pro Chov Skotu v Rapotine 139—148 (1970). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 35, no 663 (1972).
- 339. Pyanovskaya, L. P.: Methods for determining protein in milk. Zhivotnovodstvo, Mosk. 29, 91—94 (1967). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 29, no 4122 (1967).
- 340. Schneider, P.: Rapid methods for milk protein determination. Wiss. Z. Univ. Rostock., Meth.-Naturwiss. Reihe 15, 831—836 (1966). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 30, no 355 (1968).
- 341. Sotlar, M. and Arsov, A.: Standardization of laboratory control methods in the dairy industry. Possibility of using new routine methods for milk fat and protein determination. Mljekarstvo 21, 149—156 (1971). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 33, no 5346 (1971).
- 342. Uzonyi, G.: Comparative determination of protein content of ewe's milk. Tejipar, 19, 31—33 (1970). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 33, no 1635 (1971).
- 343. Uzonyi, G.: Evaluation of milk according to protein content. Tejipar, 19, 87-89 (1970). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 34, 2354 (1972).
- 344. Uzonyi, G. and Tako, E.: Comparative study of protein content in milk of herd book registered cows. Tejipar, 19, 62—65 (1970). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 33, no 3752 (1971).
- 345. Uzonyi, G. and Molnar, F.: Comparison of methods for the determination of casein and whey protein in milk. Elelmiszerv. Közl. 20, 165—175 (1974). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 37, no 1408 (1973).
- 346. Weniger, J. H. and Steen, U.: Methods for determining the protein content of milk. Atti III Simp. int. Zootec. 642—647 (1968). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 31, no 3538 (1969).
- 347. White, R. S., Gandhi, N. R. and Richardson, G. H.: Automated analysis of casein and total milk protein, continuous flow versus Milko-Tester modification. J. Dairy Sci. 56, 630 (1973).
- 348. Yaganshin, V. M. and Zueva, A. M.: Comparative assessment of certain methods of milk protein determination. Izv. timiryazev. sel'skokhoz. Akad. 229—232 (1969). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. 32, no 2248 (1970).

349. Joost, K. and Reigo, J.: A comparative test to evaluate the suitability of Foss Electric Combi Automatic and IRMA MK3 for mass testing of the fat and protein contents of raw milk. XIX Int. Dairy Congr. 1 E, 483—484 (1974).

350. Kyla-Siurola, A.-L. and Antila, V.: Determination of fat, protein and lactose in milk by automatic instruments. XIX Int. Dairy Congr. 1 E, 479—480 (1974).

Dr Ing.-chim. J. O. Bosset Prof. Dr B. Blanc Station fédérale de recherches laitières CH-3097 Liebefeld/Berne

Prof. Dr E. Plattner Institut de génie chimique de l'Ecole polytechnique fédérale CH-1025 St-Sulpice/Lausanne