LES RELATIONS ENTRE L'ACIDITÉ ACTUELLE ET L'ACIDITÉ POTENTIELLE DU LAIT

par M. A. TAPERNOUX

Chef des travaux de Chimie de l'Ecole Vétérinaire de Lyon

(Fin)

5° *Addition de bicarbonate et de carbonate de soude.* — Depuis quelques années, certains laitiers ont pris l'habitude d'ajouter au lait déjà plus ou moins altéré par la fermentation lactique, des conservateurs dits alcalins, en vue de masquer l'altération de leur marchandise et d'empêcher la coagulation du liquide à l'ébullition. Cette coutume, qui constitue d'ailleurs une fraude, nous a porté à étudier l'action de ces conservateurs sur la réaction du lait.

Le tableau suivant qui nous a été communiqué par M. R. Desrante montre l'action du carbonate de soude neutre sur l'acidité primitive du lait :

Acidité première du lait	Acidité après addition de 0 g. 50 de CO^3Na^2 par litre		
	A froid	Après chauffage à 85°	Après ébullition
17°	13°	12°	9°
33°	29°	26°	21°

On voit que la variation est surtout accusée par le chauffage du lait, en raison d'une part de la perte à l'ébullition de l'acide carbonique actif sur la phénolphthaléine et, d'autre part, selon nous, par suite d'une modification de l'équilibre salin.

L'action du bicarbonate de soude est exprimée par le tableau suivant :

Lait primitif	29°
Lait additionné de 1 gr. de CO^3NaH , par litre	29° à froid
Lait additionné de 1 gr. de CO^3NaH , par litre	20° après chauffage à 85°
Lait additionné de 1 gr. de CO^3NaH , par litre	19° après ébullition.

L'addition de bicarbonate de soude *ne modifie pas l'acidité de titration à froid* : il était facile de prévoir ce fait, car nous savons que le bicarbonate de soude est neutre à la phthaléine du phénol.

Cependant, nous pensons que l'équilibre du lait est modifié par l'addition de ce sel. La preuve est dans l'expérience suivante :

			Acidité Dornic	pH
Lait normal			22°	6,5
Lait additionné de 1 gr. par litre	CO^3NaH		20°	6,8
»	»	de 2 gr. par litre	19°	6,9
»	»	de 3 gr. par litre	19°	7,03

A l'examen des chiffres, il est facile de constater qu'en face d'une variation minime de l'acidité D, le pH varie suffisamment pour que le lait devienne véritablement alcalin.

Le bicarbonate de soude qui est neutre à la phtaléine est alcalin vis-à-vis du pH normal du lait : son addition au lait diminue la concentration en ions hydrogène du liquide.

6° *Addition de formol.* — On a depuis longtemps constaté que l'addition au lait de solution de formaldéhyde commerciale et neutralisée augmentait son acidité de titration et il est admis que cette augmentation d'acidité est due à la fixation de l'aldéhyde formique sur les fonctions aminées protéiques ou autres.

Voici exprimée par le tableau suivant la variation d'acidité après addition de quantités variables de formol.

	Acidité Dornic	pH
Lait primitif	16°	6,44
Lait + 1 cm ³ formol par litre	18°	6,30
» + 2 cm ³ » »	19°	6,28
» + 3 cm ³ » »	20°	6,22
» + 4 cm ³ » »	20°5	6,20

On note que la teinte rose de la phénolphthaléine obtenue pendant la titration est très fugace, et ceci rend assez délicate la mesure exacte de l'acidité. La concentration en ions H est également augmentée par suite du déséquilibre entre les fonctions aminées fixées par l'aldéhyde formique et les fonctions acides des matières protéiques.

Cette fixation de la formaldéhyde sur les matières protéiques du lait nous est démontrée par d'autres considérations : le dosage de la matière grasse par le procédé Gerber nécessite la dissolution et la destruction des matières protéiques du lait par l'acide sulfurique. Lorsque le lait a été formolé, cette dissolution et cette attaque sont beaucoup plus difficiles et beaucoup plus lentes. Il semble que la formaldéhyde, en bloquant les fonctions aminées des matières protéiques, protège celles-ci contre l'attaque sulfurique.

7° *Addition de bichromate de potassium.* — Ce sel est utilisé officiellement à la dose de 1 gr. par litre comme conservateur des échantillons prélevés pour l'analyse par le service des fraudes.

Nous serons très bref à son sujet et signalerons simplement qu'à cette dose il augmente l'acidité de titration du lait : Denigès (1) évalue à 6° Dornic l'augmentation ainsi provoquée ; des recherches personnelles confirment cette donnée. Cette augmentation est intéressante à connaître pour éviter une erreur dans l'évaluation du lactose originel d'un lait acide.

(1) DENIGÈS. *Précis de Chimie analytique*, p. 958.

8° *Addition de présure.* — L'addition de présure amène la coagulation du lait par un processus qui a donné lieu plusieurs théories sur lesquelles nous n'avons pas à insister ici.

1° Tous les auteurs ont noté que la coagulation du lait par la présure s'accompagne d'une mise en liberté d'un lactosérum dont l'acidité Dornic est beaucoup moindre que celle du lait. J'ai pratiqué la coagulation, à 25° C, d'un demi-litre de lait frais et cru, à l'aide de 20 gouttes (1 cm³) de présure Fabre, de force 1/10.000 diluée au 1/10. La prise a eu lieu en vingt minutes. Le sérum a été recueilli et m'a donné les résultats suivants :

	Acidité titrable	pH
Acidité du lait originel	22°	6,67
du lactosérum	13°	6,53

Il en résulte que, d'une part, l'acidité de titration a considérablement diminué, d'autre part, la concentration en ions du sérum est très légèrement supérieure à celle du lait. Cela, pour nous est dû à l'absence de caséine dans le lactosérum. Alors que cette substance a une influence considérable sur l'acidité de titration, elle est relativement moins importante au point de vue de la concentration en ions. Il faut également faire une part à ceux des sels qui sont entraînés dans le complexe coagulé, mais dans quelle mesure ?

2° De nombreux auteurs ont fait jouer à l'acidité un grand rôle dans la coagulation par la présure. Depuis qu'il est question de l'acidité actuelle dans les milieux biologiques, les auteurs ont attribué l'action adjuvante observée dans les milieux acides à l'ion hydrogène.

Nous avons ajouté à un lait frais des acides différents en quantité moléculairement équivalente, puis la même dose de présure pour la même dose de lait ainsi traité. Voici les résultats obtenus :

50 cm ³ lait frais + 3 cm ³ d'eau	20°	6,28	15 secondes
50 cm ³ lait frais + 3 cm ³ Hcl 0,44 N	43°	5,38	25 »
50 cm ³ lait frais + 3 cm ³ A. acétique 0,44 N	43°	5,44	25 »
50 cm ³ lait frais + 3m ³ cc. A. lactique, 0,44 N	43°	5,47	25 »

Nous concluons de cette expérience que l'acidité intervient comme adjuvant de l'acidité de la présure, mais il semble que c'est l'acidité totale et non l'acidité actuelle (c'est-à-dire la concentration en ions hydrogène) qui régit le phénomène.

Nous avons également poursuivi une expérience inverse en neutralisant un lait avec de la soude de façon à ramener d'abord son pH à la neutralité, puis son acidité Dornic à 0°.

Voici les résultats obtenus au point de vue emprésurage et aspect du coagulum :

		Acidité Dornic pH.	Temps d'emprésurage en secondes	Aspect du caillé
Lait primitif	12°	6,73	80	Caillot ferme laissant exuder un sérum transparent
Lait neutralisé électriquement	9°5	7	310	Caillot mou laissant exuder un sérum opalescent
Lait neutralisé titrimétriquement	0°	8,15	—	Pas de coagulation après 1 h. 10 minutes.

Il est remarquable de constater que le lait absolument neutre au point de vue de sa concentration en ions coagule encore alors que le lait titriquement neutre ne coagule plus.

Nous pensons que la présure n'a pas besoin d'ions hydrogène pour coaguler le lait : ces ions n'ont pas une action adjuvante. Par contre, l'action de la présure se trouve annihilée par les ions oxhydriles tant que leur concentration est supérieure à une certaine valeur ; comme cette concentration diminue parallèlement à l'augmentation d'acidité, l'activité de la diastase croît dans le même sens.

D. Lait anormaux.

Nous rangerons dans ce paragraphe les laits provenant d'animaux sains, mais de composition anormale, et les laits provenant d'animaux malades, et nous étudierons successivement :

- 1° Les colostrums,
- 2° Les laits de rétention ;
- 3° Les laits provenant de vaches affectées de maladies générales, sans localisation mammaire ;
- 4° Les laits provenant de vaches atteintes d'affections mammaires.

1° *Les colostrums*. — On désigne sous ce nom le liquide sécrété par la mamelle pendant un temps assez court qui s'étend de deux ou trois jours avant le part, jusqu'à quelques jours après le vêlage (de deux ou trois jours à quatorze jours). Les caractères de la sécrétion se modifient d'ailleurs graduellement après le vêlage pour devenir finalement identiques à ceux du lait.

Le colostrum *ante* et *post-partum* a une composition chimique différente de celle du lait ; il est généralement pauvre en lactose, mais

nous verrons que c'est là une conséquence des phénomènes de rétention qui se produisent dans la mamelle au moment du part, comme l'ont démontré les expériences du professeur Ch. Porcher. De plus, le colostrum est riche en matières albuminoïdes autres que la caséine, ce qui lui communique la propriété de coaguler à l'ébullition. Inversement, il est pauvre en caséine.

Les documents concernant l'acidité des colostrums sont rares. D'ailleurs, et j'insiste sur ce point, le colostrum n'est pas une sécrétion dont la physionomie est constante. C'est au contraire un liquide dont la composition varie graduellement de jour en jour pour tendre vers une limite qui n'est autre que le lait normal.

Une analyse due à Monvoisin(1) donne au point de vue de l'acidité les résultats suivants :

Colostrum ante partum (4 jours avant le vêlage) 28° Dornic,

Colostrum post partum (1 jour après le vêlage) 25° Dornic.

Ces deux analyses se rapportent à une vache primipare. Nous avons pu examiner le colostrum provenant d'une vache trois jours après le vêlage. Le liquide coagulait à l'ébullition, et nous avons obtenu les résultats suivants :

Acidité Dornic
pH

21°
6,20

Il semble bien que l'acidité du colostrum, d'abord assez élevée au début de la sécrétion, subisse une décroissance progressive, et tende vers l'acidité du lait.

2° *Laits de rétention.* — La notion précise de rétention lactée est due à notre Maître le professeur Ch. Porcher(2). Nous ne saurions aussi bien qu'il l'a fait, mettre en évidence les modifications qui se produisent dans le lait lorsqu'on ne traite pas une femelle en état de lactation et nous renvoyons le lecteur aux mémoires originaux qu'il a publiés sur cette matière.

Indiquons simplement parmi les modifications constatées, la diminution progressive du taux de lactose, qui se trouve remplacé, progressivement aussi par une dose de chlorure de sodium équivalente au point de vue de la concentration moléculaire. Cette sorte d'équilibre, magistralement expliqué par le professeur Ch. Porcher, qui se manifeste entre le lactose et le chlorure de sodium a pour résultat de laisser à peu près fixe le point de congélation du lait en période de rétention, alors que la conductibilité du liquide augmente et que l'indice de réfraction du lactosérum, qui dépend de la concentration en lactose diminue.

Nous avons pu suivre les variations de l'acidité de titration de celles

(1) MONVOISIN. *Le Lait*. 2^e édition, p. 99.

(2) Ch. PORCHER. *Archives de Médecine des enfants*, Oct. 1920, n° 10, pp. 569 et suiv.
Ch. PORCHER. *Annales des falsifications et des fraudes* 1919.

Courbe n° 6.

du pH au cours d'une expérience qui a duré une vingtaine de jours. Les résultats sont exprimés par la courbe ci-jointe N° 6.

Nous avons représenté les variations de l'acidité Dornic et celles du pH, mais en prenant soin de renverser la courbe représentant la variation des pH afin de mieux pouvoir comparer les deux courbes. Ainsi placées, leur examen nous paraît fort suggestif. Nous voyons que pendant la période de rétention qui a duré du 17 janvier au 26 du même mois, au matin, l'acidité de titration et l'acidité actuelle commencent par décroître progressivement. A partir du 19 janvier au matin, le lait devient alcalin au potentiomètre, alors que l'acidité D tombe au-dessous de 10°. Si nous rapprochons ce résultat de celui que nous avons obtenu en neutralisant un lait par addition de base, nous constatons une coïncidence assez remarquable : le lait neutralisé avait, en effet, une acidité de 9°5.

La concentration en ions H continue à décroître et le pH augmente jusqu'au voisinage de 7,5. L'acidité de titration diminue jusqu'au voisinage de 6° Dornic. Du 21 janvier au 26, c'est-à-dire pendant toute la période où la rétention s'affirme, la réaction du lait est presque invariable.

A partir du 26, on recommence à traire à fond et régulièrement. Nous voyons les deux courbes monter à nouveau. Le 29, au matin le lait repasse la zone d'alcalinité des pH en même temps que son acidité D devient supérieure à 10°. Puis, avec quelques oscillations, l'acidité revient à son point de départ.

L'expérience précédente a été réalisée sur un seul quartier de mamelle afin d'être assuré d'une parfaite homogénéité de la sécrétion. Baker et Van Slyke ont, en effet, montré qu'il existe de légères variations d'un quartier à l'autre.

Ce qui frappe dans cette expérience, c'est le parallélisme des deux courbes qui accuse une variation simultanée, et tout à fait correspondante de l'acidité de titration et du pH.

Nous remarquons aussi une période que j'ai qualifiée de période d'alcalinité réelle du lait, pendant laquelle l'acidité de titration est toujours positive. Ceci ne doit pas nous étonner car nous savons que le pH de virage de la phtaléine du phénol est égal à 8,2, et nous voyons que cette limite n'est pas franchie.

Nous concluons de cette expérience que la variation de l'acidité Dornic donne une image très nette de la variation de la concentration en ions hydrogène dans la rétention lactée, et que le lait présentant moins de 10° D doit être considéré comme un lait alcalin, au sens ionique du mot.

3° *Laits provenant de vaches affectées de maladies générales sans localisation mammaire.* — Les variations de l'acidité dans les maladies ainsi définies ont été jusqu'à présent mal étudiées

Bergema, chez une vache atteinte d'entérite aiguë, signale les acidités de titration suivantes :

Analyse n° 1 :	7° Dornic ;
» n° 2 :	13° Dornic ;
» n° 3 :	14°4 Dornic.

Le même auteur signale chez une vache atteinte de bronchite, les résultats suivants :

20 novembre	14°8
30 novembre	13°3
18 décembre	13°

Un sujet atteint de pneumonie chronique lui donne les chiffres suivants :

21 novembre	13°
24 novembre	13°

L'auteur précédent donne les chiffres suivants, pour une vache atteinte de métrite vingt-huit jours après son vélage :

8 décembre	15°
14 décembre	15°9

Bergema conclut que dans les maladies ne s'accompagnant pas de localisations mammaires, l'acidité n'est jamais augmentée. Ordinairement sans modification, elle est parfois diminuée, mais légèrement ». Cette manière de voir concorde absolument avec ce que l'on sait sur la faible variation de la composition chimique des laits de cette catégorie.

Néanmoins, nous devons et nous pouvons expliquer la diminution d'acidité constatée et enregistrée par les auteurs. Si, en principe, on peut poser la règle : « A mamelle saine, lait de réaction normale », il est bien évident que souvent d'autres phénomènes se surajoutent à la maladie, qui n'ont qu'un rapport de coexistence avec elle. Les vaches malades sont traitées plus ou moins complètement, quelquefois même pas du tout et à tort. La rétention joue alors en modifiant à la fois la réaction et la composition du lait. La preuve de cette affirmation réside dans les chiffres hétérogènes trouvés pour le lactose par les auteurs.

Dans l'analyse citée par Bergema au sujet de la vache atteinte d'entérite aiguë, si nous comparons les acidités trouvées et les taux de lactose, nous avons :

	Analyse n° 1	Analyse n° 2	Analyse n° 3
Acidité	7°	13°	14°4
Lactose %	2,74	4	4,74

Il est bien évident que les deux premiers laits hypoacides et hypolactosés sont des laits de rétention. Le troisième est normal.

Le fait est parfaitement saisissant pour les vaches atteintes de fièvre aphteuse. Les aphtes douloureux des trayons provoquent de la part de l'animal des défenses à la traite qui empêchent la vidange de la mamelle et favorisent la rétention.

Les documents personnels sur le pH des laits de vaches malades nous manquent : nous pouvons admettre toutefois que dans le cas où il n'y a pas rétention, le pH reste dans les limites les plus normales.

4^o *Laits provenant de vaches atteintes d'affections mammaires.* — Ces affections se traduisent toujours par des modifications profondes du liquide sécrété. Parmi ces modifications, les plus importantes au point de vue qui nous occupe, sont :

1^o Celles qui frappent les matières azotées et qui se traduisent par une augmentation de l'albumine et des acides aminés, et une diminution de la caséine.

3^o Celles qui frappent les matières minérales dont le taux est augmenté. Parmi celles-ci le chlorure de sodium suit la loi isotonique de Ch. Porcher et intervient, comme dans les laits de rétention, pour compenser la perte de concentration moléculaire due à l'abaissement du taux du lactose.

L'acidité de titration de ces laits est toujours diminuée à l'origine. On attribue cette diminution à la diminution du taux de la caséine et de l'acide carbonique. Le phénomène est souvent masqué par une altération rapide et une fermentation lactique désordonnée, sitôt après la traite.

Cependant, l'hypoacidité persiste après la traite dans les mammites tuberculeuses.

Nous ne possédons encore sur ce point aucun document personnel au sujet de la valeur du pH, concernant ces laits malades.

3^o Relations entre l'acidité potentielle et l'acidité actuelle du lait.

Nous avons, dans les pages qui précèdent d'envisagé parallèlement l'acidité de titration et l'acidité actuelle du lait. Nous pouvons nous demander quelles sont les relations qui existent entre ces deux acidités.

Le lecteur doit se rendre compte après l'examen de ce qui précède qu'il paraît difficile, sinon impossible, d'établir une relation générale s'appliquant à chaque cas.

Si nous envisageons la question du point de vue scientifique pur,

il ne peut venir à l'idée d'établir un parallélisme constant entre les variations de l'acidité de titration et celles de la concentration en ions hydrogène.

Mais si nous considérons le problème au point de vue industriel, nous devons reconnaître qu'il est dominé par les actions microbiennes et en particulier par la fermentation lactique. Dans ce cas particulier, nous avons toujours constaté qu'il existait un parallélisme étroit entre les variations de l'acidité de titration et celles de la concentration en ions hydrogène. Nous avons même pu obtenir une loi de ces variations, dont l'expression est assez simple et qui, pour nous, après de multiples expériences, représente l'allure idéale du phénomène.

Ce parallélisme étroit nous a également permis l'appréciation de l'acidité par les indicateurs colorés.

Il semble donc que, *du point de vue industriel, la mesure du pH ne soit pas supérieure à la mesure de l'acidité de titration par les conséquences que l'on peut en tirer.*

Seule nous paraît à retenir, dans certaines conditions permettant de simplifier les manipulations, l'utilisation industrielle des indicateurs colorés.

CONCLUSIONS

I. La méthode de choix pour la mesure du pH du lait est la méthode électrométrique avec l'utilisation de l'électrode de quinhydrone.

Cependant la méthode des indicateurs colorés est susceptible de rendre industriellement de grands services par la simplicité des manipulations qu'elle nécessite.

II. Le lait normal et frais présente une réaction très voisine de la neutralité et son pH est légèrement inférieur à 7. Le même lait est acide vis-à-vis de la phtaléine du phénol et son acidité de titration est représentée par 15° Dornic en moyenne.

III. Il n'existe pas dans le lait frais d'acide libre au sens chimique du mot. On constate une légère prédominance de la concentration en ions H^+ sur la concentration des ions OH^- . L'acidité de titration constatée n'est due qu'à l'indicateur employé, la phtaléine du phénol ne virant pas à la neutralité vraie, mais pour un pH de 8,2.

IV. On ne constate pas dans le lait d'effet tampon bien marqué.

V. La réaction du lait change généralement avec les modifications qu'il subit naturellement, ou qu'on lui fait subir artificiellement. Dans la plupart de ces changements, on ne peut établir aucun parallélisme entre l'acidité actuelle et l'acidité potentielle.

Cependant, dans le cas particulier de la fermentation lactique, la concentration en ions H^+ et l'acidité de titration varient suivant les mêmes lois, et parallèlement.

A température constante, nous avons établi que la variation de l'acidité du lait dans la fermentation lactique était une fonction exponentielle du temps.

VI. Le parallélisme entre les variations des deux acidités se retrouve dans les phénomènes de rétention lactée. A la lumière des expériences pratiquées à ce sujet, nous avons émis l'idée que tout lait qui n'aurait été l'objet d'aucune addition, dont l'acidité D est inférieure à 10° est un lait véritablement alcalin, c'est-à-dire dont le pH est supérieur à 7.

VII. La méthode que nous avons décrite pour la recherche et le dosage des conservateurs alcalins ajoutés au lait est une méthode rapide et exacte. Cette méthode ne peut malheureusement pas être appliquée quand le lait a été additionné de bichromate de potassium.

BIBLIOGRAPHIE ANALYTIQUE

1° LES LIVRES

L'utilisation rationnelle du cheval tracteur, en particulier dans le commerce du lait. Extrait d'un rapport de M. Darly, présenté au *Congrès de l'utilisation rationnelle du cheval*. Paris, 1927.

D. a rappelé les données essentielles du rapport de M. GENVRAIN, Président de la Chambre syndicale de la Laiterie en gros de Paris (VII^e Congrès international de Laiterie, Paris, mai 1926).

3 cas principaux sont à considérer :

1° Transport du lait de la ferme du producteur à l'usine de pasteurisation, ou dépôt de campagne qui le reçoit pour le traiter.

2° Transport du dépôt de campagne de l'usine à la gare de Paris ou du lieu de consommation.

3° Transport de la gare de Paris ou de réception chez le détaillant ou le consommateur.

1° Dans le premier cas, l'expérience a montré que, d'une façon générale en France, et dans tout le bassin laitier de Paris en particulier, le ramassage hippomobile est moins coûteux et plus pratique pour les raisons suivantes : prix d'achat très élevé des camions, de l'essence, du caoutchouc ; difficulté de trouver des chauffeurs habiles, consciencieux, consentant au travail de manutention ; salaires élevés de ces derniers ; nécessité d'avoir des « doubles », en cas d'arrêt ou de panne des camions, par crainte de perte de marchandise ; il serait en effet trop onéreux d'adjoindre à un dépôt de campagne, qui ramasse 3.000 à 5.000 litres, un atelier