mation des types S et R, ainsi que leur rapport à la bactériophagie.

CONCLUSIONS.

1° J'ai constaté dans les colibacilles sensibles étudiés 68,6% des souches avec les propriétés biochimiques les caractérisant comme souches fécales.

2° Suivant la classification, *Bact. coli commune* fait 31,4% de souches sensibles.

3° La plus grande fréquence (100%) de souches sensibles est chez les oiseaux et chez les animaux invertébrés marins.

4° La vitesse de développement à 22° et à 37°, ainsi que la vitalité d'une souche se traduisant aussi par la force et la rapidité de fermentation des substances hydrocarbonées sont en raison inverse de sa sensibilité à l'attaque des bactériophages.

5° Les souches sensibles étudiées des colibacilles sont caractérisées par une grande constance de leurs propriétés, y compris leur plus ou moins grande résistance à la bactériophagie.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] FR. D'HÉRELLE. *Le bactériophage et son comportement*. Paris, 1926.
- [2] I. LIPSKA. *Le lait*, 1932, 12, 88.
- [3] I. LIPSKA. *C. R. Soc. Biol.*, 1933, 112, 1463.
- [4] I. LIPSKA. X^e Congrès de Laiterie. Rome. 1934, p. 245.
- [5] I. LIPSKA. *Bul. de l'Inst. Océanographique de Monaco*, 1935, n° 675.
- [6] I. LIPSKA. *Le Lait*, 1936, 16, 235.
- [7] I. LIPSKA. *Le Lait*, 1937, 17, 236.
- [8] G. TASSINARI. *Soc. Intern. di microbiol. Boll. Sez. Italiana*, vol. 8, 1936, 159.

LA MESURE DU pH AU SERVICE DU LAIT ET DES PRODUITS LAITIERS (1)

Applications nouvelles en Allemagne

par le Dr ALFRED KARSTEN.

On sait que la valeur du pH du lait frais fourni par des vaches saines ne varie que très peu à l'intérieur de limites assez étroites comprises entre 6,4 et 6,6. Si les valeurs trouvées pour le lait sont en dehors de ces limites, on est en droit de se demander si le lait n'a pas été fourni par un animal atteint de maladie, ou si ce lait n'a pas été le siège d'un développement de bactéries, ou n'a pas été fraudé par neutralisation.

La surveillance continue de la valeur du pH présente également un grand intérêt lorsque cette surveillance s'applique au lait destiné

(1) Traduction G. Génin.

à la fabrication du lait condensé, ou du lait en poudre, ainsi qu'à la préparation du beurre, du fromage et de la caséine.

En ce qui concerne l'alimentation humaine, et plus particulièrement celle des jeunes nourrissons, il y a également un grand intérêt à déterminer les propriétés tampons du lait dont l'influence est si grande sur la digestibilité, car on a remarqué par exemple que le lait de vache, fortement tamponné par addition d'acide, afin que son pH soit abaissé à 5,5 (par exemple par addition de 80 centimètres cubes de jus de citron dans un litre de lait), présente une bien meilleure digestibilité. Or, comme le lait bien tamponné résiste mieux à l'acidification que le lait tamponné dans des conditions défectueuses, on voit que la détermination des propriétés tampons du lait présente une grande importance technique. Enfin pour terminer, rappelons que le lait fourni par des vaches atteintes de mastite (inflammation du pis) peut être nuisible au point de vue hygiénique; aussi l'essai au thybromol de Roeder présente-t-il un grand intérêt.

En fromagerie, la mesure du pH est tout aussi intéressante. Il est très utile de connaître le pH du produit utilisé pour la fabrication des fromages, car cette propriété a une influence considérable sur la consistance du fromage, ainsi que sur son goût. Cette question a surtout été étudiée par PLATON et SÖDERBERG, qui ont modifié le pH du coagulum servant à la fabrication du fromage dans des proportions qui peuvent se produire dans la pratique. On a alors constaté que les fromages deviennent d'autant plus mous que la valeur du pH est élevée et la consistance la meilleure correspond à un pH de 5,07. On a également établi que l'action du lab dépend de la valeur du pH . La stabilité des extraits de lab est maximum lorsque le pH est compris entre 5,3 et 6,3. Le lab est détruit pour les valeurs de pH comprises en dehors de ces limites.

Dans la fabrication du beurre, les mesures de pH présentent tout autant d'intérêt. L'acidification convenable du lait a une importance fondamentale, aussi bien au point de vue rendement qu'au point de vue qualité.

En ce qui concerne la mesure du pH , l'expérience a montré qu'il n'est pas toujours facile de choisir convenablement les méthodes et appareils qui conviennent le mieux à la détermination du pH dans une branche d'industrie déterminée. Les appareils par électropotentimétrie et les appareils reposant sur l'application de méthodes colorimétriques se complètent sous beaucoup de rapports. On notera un point essentiel, c'est que les appareils colorimétriques ne donnent des résultats exacts que si l'analyse est douée d'un sens d'appréciation des couleurs très développé. Il faut que l'opérateur soit apte à discerner de très faibles nuances et une formation spéciale peut d'ailleurs augmenter ses aptitudes; autrement dit, les colorimètres et

les comparateurs sont sans utilité lorsque ces appareils sont entre les mains de personnes inaptes à apprécier les teintes.

L'étude systématique de ce point a d'ailleurs permis de montrer qu'il existe un beaucoup plus grand nombre de personnes incapables

Cliché Karsten

Fig. 1. — Colorimètre à feuillets de Wulff en service.

d'apprécier exactement les couleurs qu'on le pensait autrefois. Si, par contre, il se trouve au laboratoire des personnes dont la vue est très sensible, on pourra alors utiliser le colorimètre à feuillets de Wulff (construit par F. et M. Lautenschlager de Munich), appareil réputé très bon marché qui a été décrit par JANYSTIN et d'autres auteurs et dont la figure 1 montre l'emploi pratique. On peut également utiliser d'autres appareils assez répandus ; nous citerons le papier « Original » pour pH d'après le Dr HÖLL (fabriqué par Freye Brunswick) (fig. 2), le Néocomparateur Hellige (construit par Hellige et C^{ie} de Fribourg) et la trousse à test du Dr Tödt (construit par Ernest Bergmann et Paul Altmann de Berlin).

Cliché Karsten

Fig. 2. — Papier « Original » pour pH d'après Dr HÖLL.

Dans la mesure du pH d'après la méthode du Dr Höll, on fait appel à des feuilles de papier indicateur qui sont fabriquées par trempage de papiers particulièrement poreux dans des solutions de différents indicateurs colorés. Ces feuilles sont emballées par paquets de 50 morceaux dans 8 tubes et couvrant tout un domaine de pH de 1,0 à 14,0. La trousse de Tödt fait appel à des solutions d'indicateur qui dans les appareils du tout dernier modèle sont contenues dans des ampoules élastiques qui permettent de verser la solution goutte à goutte ; ces solutions permettent d'apprécier les pH compris entre 1,2 et 9,6. L'exactitude que l'on obtient avec ces appareils varie de 0,1 à 0,2 unités.

Le Néocomparateur qui est représenté sur la figure 3 est d'apparition plus récente. Les colorations observées sont comparées à celles de verres colorés dont la teinte reste évidemment parfaitement stable. Ces verres sont disposés au bord de disques ronds interchangeables qui peuvent être facilement introduits dans le bâti de l'instrument. Ce bâti n'est plus en métal, mais en matière moulée. Les solutions à examiner sont disposées dans des cuvettes qui se composent de plaques de verre résistant aux acides, collées les unes aux autres. Pour les examens à la lumière artificielle, on dispose d'une lampe à incandescence supportée par un bras de l'appareil. Une vis à oreille prévue au bas du bâti permet de disposer celui-ci de telle sorte que l'examineur ne soit pas astreint à une position fatigante pendant la durée des essais.

On doit également à un autre constructeur, la Maison Krüss de Hambourg, un autre petit appareil qui est en quelque sorte un perfectionnement du colorimètre Duboscq et qui a l'avantage également d'être meilleur marché. Signalons également la panchromateur de Hellige & Co. de Fribourg. Cet appareil se compose essentiellement d'une tige cylindrique qui plonge dans un bécher, ce dernier peut se déplacer au moyen d'un tambour gradué, de telle sorte que la tige plonge plus ou moins dans le liquide, la course de l'appareil

Cliché Karsten

Fig. 3. — Néocomparateur Hellige.

étant de 50 millimètres. Le réglage est simple et les lectures se font aisément sur 3 échelles éclairées de l'intérieur.

Nous citerons également comme construction nouvelle le comparateur à cristal construit par Wilhelm Nagel (fig. 4). Cet appareil permet d'éviter l'emploi de disques ou de solutions colorés étalons.

Cliché Karsten

Fig. 4. — Comparateur à cristal.

Dans l'oculaire de cet appareil, on peut apercevoir 2 champs colorés placés l'un à côté de l'autre, l'un est produit par la solution à examiner dont on a versé une certaine quantité dans l'éprouvette. L'étalon coloré de comparaison est produit par le déplacement d'une plaquette cristalline, intercalée dans le chemin parcouru par un faisceau de rayons de lumière polarisée. En réglant cette plaquette pour une longueur d'onde lumineuse déterminée, on rend visible la couleur qui correspond à cette longueur d'onde. La mesure se

fait donc au moyen de 2 disques gradués mobiles disposés sur le bâti. Dans ce cas, il est vrai, la valeur du pH n'est pas lue directement, mais elle doit être calculée à l'aide d'un système de courbes.

Les grands laboratoires de laiterie font également un appel de plus en plus grand aux nouveaux appareils de mesure du pH par électropotentiométrie. Ces appareils sont appelés à rendre les plus grands services, aussi bien dans l'étude de nouveaux produits que dans la surveillance des matières premières et le contrôle de la fabrication.

Parmi les appareils les plus modernes, il faut citer le Cito-ionomètre de Kordatzki construit par F. et M. Lautenschläger de Munich. Le point essentiel de cet appareil représenté sur la figure 5 est qu'il est muni d'un dispositif de compensation automatique de la température. Cet appareil peut s'accoupler avec tous les types d'électrodes usuellement employés aujourd'hui, ainsi qu'avec le

Cliché Karsten

Fig. 5 a. — Cito-ionomètre, vue totale avec chaîne de mesure à immersion.

dépositif bien connu de Wulff et Kordatzki.

Si l'on doit déterminer le pH de liquides dont la température est autre que la température à laquelle a été étalonné l'appareil et qui le plus souvent est de 18° , il suffit à chaque mesure de faire une correction au moyen de 2 boutons placés sur la plaque de devant de l'appareil (fig. 5b) et on peut alors lire immédiatement la valeur exacte du pH sans qu'il soit nécessaire de consulter des courbes ou des tables numériques.

Cliché Karsten

Fig. 5 b. — Cito-ionomètre, vue de la plaque de devant.

Le Cito-ionomètre est très maniable et léger, il ne pèse en ordre de marche que 2 kilogrammes et il est placé pour son transport dans une petite caisse que l'on peut mettre en place facilement dans tout

laboratoire ou atelier. Sur les deux échelles graduées respectivement en pH et en milli-volts, on a disposé une loupe orientable qui facilite les lectures. L'appareil présente une précision de 0,05 unité de pH qui est suffisante pour la plupart des études industrielles. Cet appareil permet également, il faut le signaler en passant, d'effectuer tous les tirages potentiométriques, ainsi que toutes les mesures de potentiel. On peut donc l'employer à plusieurs fins, et en particulier l'utiliser pour les recherches de corrosion, comme on en effectue très fréquemment en laiterie.

Pour beaucoup de travaux de laboratoire, il est nécessaire d'avoir à sa disposition un appareil de très grande précision. On a recours alors à l'ionographe qui,

Cliché Karsten

Fig. 6. — Ionographe avec support de titrage et appareil enregistreur.

comme on le voit sur la figure 6, peut être accouplé avec un support pour titrage et un instrument enregistreur. L'ionographe de F. et M. Lautenschläger de Munich, n'est pas autre chose qu'un voltamètre universel qui peut être employé également pour les titrages potentiométriques par conductométrie, ainsi que pour les mesures de tension thermoélectriques. Cet appareil convient également pour la surveillance des chaudières à vapeur et il peut par exemple être utilisé pour suivre les phénomènes de corrosion dans les chaudières et pour s'assurer du bon fonctionnement des installations d'adoucissement d'eau d'alimentation des chaudières. Dans ce cas, l'appareil est muni le plus souvent d'un électrode de quinhydrone ou d'antimoine. On peut également coupler l'ionographe dont la sensibilité atteint 0,02 unité de pH avec des instruments avertisseurs ou des enregistreurs placés à une très grande distance de l'endroit où s'effectue la mesure proprement dite, par exemple dans le bureau du chef de service.

L'ultra-ionographe est un appareil assez voisin du précédent qui a été conçu pour atteindre une précision de l'ordre de 0,01 unité de pH dans le cas des mesures les plus difficiles. La mesure s'effectue par un procédé qui évite le passage du courant et on peut employer l'appareil, quel que soit le type d'électrode. Toutefois, on préfère utiliser le plus souvent l'électrode de verre qui dans les laboratoires

de laiterie a fait ses preuves. On peut également avec cet appareil effectuer des mesures continues et les enregistrer. La valeur du pH est lue directement d'après la position de l'aiguille d'un galvanomètre qui se déplace sur une échelle graduée. L'avantage essentiel de l'électrode de verre réside dans le fait qu'elle est pratiquement insensible à certaines substances qui agissent comme des poisons vis-à-vis de certaines électrodes ; nous citerons en particulier les solutions à teneur élevée en acide carbonique, les substances colloïdales, les solutions contenant du chlore, etc..

La figure 7 représente le triodomètre de Erhardt, construit par Hegershoff, qui a été réalisé pour la première fois dans les laboratoires de recherches de l'I. G. Farbenindustrie A. G. Cet appareil se compose essentiellement

Cliché Karsten

Fig. 7. — Triodomètre.

d'un voltmètre ; il peut être utilisé, non seulement pour les mesures de pH , mais également pour les mesures électrométriques, pour le calcul des constantes diélectriques et pour toutes les mesures dans lesquelles on veut déterminer par exemple la présence d'impuretés indésirables ou d'humidité dans des produits en cours de fabrication ou complètement finis comme par exemple le lait en poudre.

Nous citerons enfin deux types nouveaux de potentiomètre : qui sont le potentiomètre universel Hellige (construit à Fribourg) et l'Haemo-ionomètre (construit d'après les indications de Brehmer par F. et M. Lautenschläger de Munich).

Dans la construction du premier de ces appareils (fig. 8), on a mis à profit toutes les expériences qui ont pu être effectuées au cours

Fig. 8. — Potentiomètre universel. Cliché Karsten

de ces dernières années, en vue de réaliser un appareil bon marché au champ d'application étendu. Avec cet appareil, on peut également effectuer des mesures de conductibilité, sans maniement incommode de téléphone ou de bobine de Ruhmkorff. Le galvanomètre à aiguille ou potentiomètre que nous avons précédemment décrit est utilisé dans cet appareil comme instrument indicateur de zéro.

Cliché Karsten

Fig. 9. — Haemo-ionomètre, plaque de devant.

L'Haemo-ionomètre a été spécialement imaginé pour mesurer le pH du sang in vivo, mais son emploi ne se limite pas aux recherches médicales et il présente également un grand intérêt pour les laboratoires de laiterie. La figure 9 représente le devant de cet appareil qui ne mesure que $9,5 \times 23 \times 30$ centimètres.

On voit qu'au cours de ces dernières années, il a été créé de nouveaux colorimètres ou potentiomètres qui présentent de notables améliorations par rapport aux appareils anciens. On a imaginé également de nouvelles formes d'électrodes et on tend à employer aujourd'hui des électrodes toujours prêtes de petite forme, maniables et d'un nettoyage facile, comme le sont les électrodes à immersion du Dr Selke ou la nouvelle électrode de titrage du Dr Hiltner.

Les indications qui précèdent montrent donc que les laboratoires industriels de laiterie, ainsi que les laboratoires de recherches des savants et chimistes ont aujourd'hui à leur disposition de nombreux appareils pour la mesure du pH qui étaient encore inconnus il y a peu d'années. Les derniers dispositifs réalisés présentent un grand progrès par suite de leur prix généralement plus bas et de leurs dimensions sensiblement réduites. Leur emploi permet en outre de faciliter considérablement les mesures de pH et de les rendre plus rapides.

BIBLIOGRAPHIE.

- SHARP et JNERNEY. Die Bezieh. d. Wk. z. Titra-Acidität d. Milch. *Journ. Biol. Chem.*, 1927, t. LXXV, p. 117.
- PESCH. Unters. üb. d. Frischheitszustand d. Milch. *Milchwirt. Forschg.*, t. VIII, p. 551.
- KUNTZE. Pufferung d. Milch und ihre prakt. Bedeutg. *Molker Ztg.*, 1929, n° 102, p. 1919.
- SCHULZ. Bedeutg. d. Wk f. d. Beurteilg. v. Käse. *Molk. Ztg.*, 1930, n° 30, p. 527.
- E. A. WHITTIER et L. A. ROGERS. Continuous fermentation in the production of lactic acid. *Ind. Eng. Chem.*, 1931, t. XXIII, p. 532.
- B. PLATON, E. HAGLUND et E. SÖDERBERG. *Medd. n° 358 f. Centralanst. f. försöksväsendet på jordbruksomradet*, 1929.

LA DÉTERMINATION DU CAROTÈNE DANS LE FOURRAGE

par G. GÉNIN

Ingénieur chimiste E. P. C.

On sait que le carotène est un constituant essentiel des fourrages, puisque c'est lui qui, en passant dans le lait, permettra d'obtenir en partant de ce lait un beurre de belle coloration et riche en vita-