LE LAIT

REVUE GÉNÉRALE DES QUESTIONS LAITIÈRES

SOMMAIRE

Mémoires originaux :

- P. CADOR et P. MACHEREL. — Dosage de la matière grasse des crèmes. Notes pour une étude rationnelle des méthodes acido-butyrométriques (*Deuxième partie*) 289
- J. PIEN. — A propos de la graduation des butyromètres à cr me 310
- E. MULLER-HOESSLI. — Le calcul de l'extrait sec du lait 310
- A. HOUDINIÈRE. — Le colostrum de vache (*Suite*) . . 312
- J. PIEN. — Présentation d'appareil : Un nouveau buty-

romètre pour l'application de la méthode Gottlieb-Röse 341

Bibliographie analytique :

- 1^o Les livres 344
- 2^o Journaux, Revues, Sociétés savantes 353

Documents et informations :

- M. BEAU. — La situation laitière 372
- Table des matières 376
- Table des auteurs 380
- Table des ouvrages analysés . 384

MÉMOIRES ORIGINAUX (1)

DOSAGE DE LA MATIÈRE GRASSE DES CRÈMES

NOTES POUR UNE ÉTUDE RATIONNELLE DES MÉTHODES ACIDO-BUTYROMÉTRIQUES

par

PAUL CADOR
Ingénieur Agronome
Industriel Laitier

et PIERRE MACHEREL
Ingénieur Agricole
Diplômé de la S. E. S. I. L.
Ingénieur technique aux Etablissements
laitiers Mallet, Alençon

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA MÉTHODE KOEHLER

I. PRÉLIMINAIRES

Cette étude expérimentale est caractérisée par la grande part donnée à des mesures de volume. La valeur des résultats étant fonction de la minutie avec laquelle ces mesures ont été effectuées, de leur exactitude, nous croyons utile de décrire tout d'abord les dispositifs utilisés pour ces déterminations.

(1) Reproduction interdite sans indication de source.

1. Dispositif pour la détermination du volume compris entre les graduations des butyromètres

Les butyromètres parfaitement nettoyés et secs sont remplis de mercure jusqu'aux différentes graduations et pesés, les bulles d'air étant soigneusement éliminées. Par différence entre les pesées, et connaissant la densité du mercure à la température de lecture, on obtient les volumes correspondants (1) : Opérations très simples théoriquement, d'une application délicate toutefois en ce qui concerne la réalisation d'un affleurement exact du mercure aux traits de graduation.

(1) Connaissant la température t du mercure au moment des ajustements et si l'on désigne par :

t_1 la température de lecture à l'analyse,

D_0 la densité du mercure à 0° ,

m le coefficient de dilatation cubique du mercure entre 0 et 30° ,

k le coefficient de dilatation cubique du verre entre 0 et 100° ,

P_m le poids de mercure pesé à t° dans l'intervalle considéré,

Le volume V_{t_1} de l'intervalle considéré à t° , est donné par la formule :

$$V_{t_1} = P_m \frac{1 + kt_1}{D_0} \cdot \frac{1 + mt}{1 + kt}$$

et en prenant : $k = 22,5 \cdot 10^{-6}$

$m = 18,17 \cdot 10^{-6}$

$D_0 = 13,596$

$$V_{t_1} = P_m \left(0,07366 \frac{1 + 18,17 \cdot 10^{-6}t}{1 + 22,5 \cdot 10^{-6}t} \right)$$

Formule de la forme :

$$V_{t_1} = P_m \left((0,07366 \frac{1 + \varepsilon}{1 + \varepsilon'}) \right)$$

Qui peut s'écrire :

$$V_{t_1} = P_m (0,07366 (1 + \varepsilon - \varepsilon'))$$

$$V_{t_1} = P_m (0,07366 + 1,17 \cdot 10^{-6}t)$$

Posons $V_{t_1} = P_m \times K$.

Une représentation graphique des variations de K en fonction de t nous donne pour chaque valeur de t le coefficient de correction K par lequel il faut multiplier P_m pour avoir V_{t_1} (graphique n° 2).

Variation de K en fonction de t

Graphique II

Les erreurs possibles peuvent être réduites, d'une part en multipliant pour une même graduation le nombre des visées et des pesées, d'autre part en prenant certaines précautions opératoires.

Tout d'abord nous nous assurons de la parfaite verticalité du butyromètre au moyen d'un fil à plomb fixé à demeure devant l'opérateur, et de la parfaite horizontalité de la ligne de visée en faisant coïncider le ménisque de mercure avec son image dans un miroir vertical ; cette ligne étant tangente au ménisque, lui-même tangent au trait de graduation. Nous faisons huit pesées successives et jamais l'écart maximum entre deux pesées d'une même graduation ne dépassa 135 mgr. (ce qui correspondait à une différence de volume de 0 cm³ 01. On aurait pu admettre qu'un tel écart, accidentel, se trouvait suffisamment divisé par le grand nombre de pesées et l'on aurait pu considérer que les chiffres ainsi obtenus s'approchaient très sensiblement de la réalité. Nous avons préféré augmenter la sécurité de nos résultats par la construction et l'emploi d'un appareillage très simple, ci-après décrit, qui, avec un éclairage d'intensité constante, réduit cet écart maximum à 20 mgr., tout en augmentant la rapidité des lectures.

Il se compose :

1^o D'un support pour butyromètres (photo n° 1) sur lequel le butyromètre reposant par 2 points se met à la verticale (vérifier cette position avec un fil à plomb) ; ce support est rendu solidaire d'un mécanisme pouvant lui imprimer des mouvements de déplacement verticaux ; par exemple il sera fixé à l'aide d'un bouchon sur le corps d'un microscope, à la place de l'oculaire ;

2^o D'un dispositif de visée constitué soit par un oculaire de microscope permettant de voir tout à la fois le ménisque de mercure et la graduation, soit par une forte loupe (grossissement 10), placé dans ou devant un étui (par exemple un étui de densimètre), muni d'un réticule horizontal, dont le fond est percé d'une fente horizontale très fine par laquelle on fait la visée. Ce tube ainsi préparé est placé dans le tiroir d'une grosse boîte d'allumettes, ce qui lui permet des mouvements de translation longitudinaux. La boîte est elle-même fixée soit sur le corps d'un autre microscope, soit sur des pinces à ressort pour burettes pouvant coulisser sur deux tiges verticales fixées sur un support en fonte. L'appareil de visée, une fois réglé, doit rester fixe pour la mesure de toutes les graduations d'un même butyromètre, de 0 à 60, afin d'éviter les erreurs de parallaxe. L'horizontalité de la ligne de visée est assurée au moyen d'un niveau placé sur la boîte d'allumettes. L'ajustement du niveau du mercure se fait au moyen d'une pipette très fine. Sans doute y a-t-il moyen d'augmenter la rapidité de cette opération lorsque l'on dispose d'un appareil à vide. Le réglage du niveau

se ferait sans quitter l'œil de l'oculaire, par la manœuvre de boutons moletés et d'un ou deux robinets. La lecture doit être faite devant un écran blanc fortement éclairé par une source lumineuse d'intensité constante (1). Nous avons fait, pour chaque graduation, 4 visées et lectures successives, en notant les pesées correspondantes. Les butyromètres ainsi jaugés une première fois, l'opération était recommencée une autre fois, de préférence par un opéra-

Photo 1 *Photo 2*

(1) Lorsque, comme source lumineuse, on utilise une lampe électrique alimentée par le secteur ou par une génératrice dépendant de l'usine, on peut remarquer, en faisant un très grand nombre de lectures successives à la même graduation, que les poids de mercure introduits ne diffèrent entre eux que d'une petite quantité, 20 mgr. au maximum, pendant un certain temps ; puis brusquement on peut noter un écart plus important : 40 mgr. par exemple ; puis, de nouveau les pesées ne diffèrent entre elles que de 20 mgr. au maximum ; puis apparaît un nouvel écart plus important.

Nous croyons pouvoir attribuer ces sautes aux variations de l'intensité lumineuse. En effet, elles peuvent être provoquées expérimentalement et à volonté en déplaçant une feuille noire devant l'écran blanc. Afin d'éliminer les effets de ces variations et d'obtenir des résultats rigoureusement exacts dans tous les cas l'un de nous a apporté un certain nombre de perfectionnements à l'appareil précédemment décrit. Cet appareil perfectionné n'ayant pas été utilisé dans les mesures ci-après rapportées, nous le décrirons en fin d'article (Addendum I).

teur différent. Les résultats, confrontés, ont toujours concordés, à 0 cm³ 0002 près. Comparés à ceux obtenus par la méthode primitive, les écarts ont atteint au maximum 0 cm³ 0005.

2. Dispositif pour la détermination des volumes de matière grasse lus dans les butyromètres à 70° C

Ce dispositif dérive du précédent. Il comporte le même support de butyromètre, le même appareil de visée (la loupe étant dans ce cas la seule lentille utilisable), et en outre un bain-marie en verre à température réglable. Ce bain-marie a été constitué, suivant les ressources momentanées de nos laboratoires respectifs, soit par une éprouvette contenue dans un grand Bêcher chauffé avec un bec Bunsen (photo n° 2), soit par une cuve en verre plongée dans un bain-marie à chauffage électrique, à température réglable au moyen d'un thermostat. Les variantes sont possibles à l'infini : le seul point important est l'obtention d'un bain à température constante.

II. DÉTERMINATION DE LA DENSITÉ APPARENTE DE LA MATIÈRE GRASSE DANS LA MÉTHODE KOEHLER

Dans la première partie de ce mémoire nous avons indiqué que la densité apparente pouvait être déterminée :

Soit directement en appliquant une des deux formules :

$$d_a = \frac{p}{v'} \quad \text{ou} \quad d_a = \frac{p \times d'}{p'}$$

Soit indirectement en appliquant la formule :

$$d_a = \frac{p_1 \times d'}{P_{\text{gl}}^*}$$

formules dans lesquelles :

p représente le poids de matière grasse pure contenu dans l'échantillon.

p' représente le poids du corps gras extrait dans l'opération.

v' représente le volume du corps gras séparé dans l'opération.

d' représente la densité effective du corps gras dans les conditions de lecture.

p_1 représente le poids de matière grasse pure contenue dans un gramme de matière grasse séparée.

p_2 représente le poids de matière grasse pure extraite pour un gramme de matière grasse pure contenue réellement dans l'échantillon de crème.

Pour déterminer la constance de d_a ou pour rechercher à quelles lois obéissent ses variations éventuelles il serait nécessaire de faire un grand nombre de mesures. Celles que nous avons effec-

tuées sont trop peu nombreuses pour que nous puissions prétendre apporter des résultats définitifs. Notre seul but en proposant les méthodes d'investigation ci-après, certaines très imparfaites, nous le savons, est de fixer en gros la valeur de d_a est d'attirer l'attention des chimistes sur les problèmes que sa mesure exacte soulève, espérant qu'ils pourront les résoudre mieux que nous avons pu le faire.

1. Détermination directe de la densité apparente

A. Par application de la formule de définition :

$$d_a = \frac{P}{V'}$$

a) Principe.

Nous avons mesuré d'une part le volume de matière grasse séparée par la méthode et correspondant à l'analyse d'un poids déterminé de crème. Nous avons déterminé d'autre part le poids de matière grasse pure contenue dans l'échantillon analysé, en faisant l'analyse par une méthode pondérale de référence d'un autre échantillon de la même crème, prélevé au même moment et rapporté au même poids.

b) Choix de la méthode de référence.

Nous avons tout d'abord adopté la méthode Röse-Gottlieb par centrifugation. A l'usage il nous apparut bientôt qu'elle n'avait pas pour ce rôle d'arbitre les qualités nécessaires. On peut reprocher à ses résultats d'être faussés par excès, l'éther entraînant, outre les graisses, certaines autres substances (caséine, lactose, lécithines). En outre il n'est pas certain qu'il n'y ait pas d'autre part de perte de matière grasse par saponification. Les erreurs se compensent-elles ? Rien ne permet de l'affirmer.

Mettant alors à profit les observations de M. CHOLLET (*Union Laitière* du 15 mai 1943) — dont la pertinence fut unanimement reconnue par les rapporteurs ayant considéré cette question lors de la Journée du Lait du 13 novembre 1943 (1) — nous avons abandonné la Röse-Gottlieb pour la Schmidt-Bondzinsky-Ratzlaff ; en opérant comme suit :

Tarer un butyromètre Roeder vide et sec, dont la cupule du gros bouchon est remplacée par un agitateur de verre.

Introduire 5 cm³ de crème.

Peser la crème introduite au milligramme près.

Ajouter 15 cm³ d'acide chlorhydrique de densité 1,125.

(1) MM. FAUBOT, GIZARD, ODET, VEISSEYRE. *C. R. des travaux présentés le 13 novembre 1943 à la « Journée du Lait »*. C. E. P. édit. Paris, 31, rue de Rome, page 20.

M. JAQUET. Id., page 23.

Porter au bain-marie à 100° C. pendant 15 minutes, en agitant de temps en temps.

Centrifuger 5 minutes à 1.200 tours à la minute.

Le butyromètre étant bouché, remplacer l'agitateur par une pipette, soutirer environ 13 cm³ de liqueur acide (en soulevant légèrement le petit bouchon). Remplacer la pipette par l'agitateur.

Ajouter 10 cm³ d'éther sulfurique exempt de matière grasse.

Boucher et agiter 1 minute.

Ajouter 10 cm³ d'éther de pétrole distillant au-dessous de 70° C. et exempt de matière grasse. Boucher et agiter 1 minute.

Centrifuger 5 minutes à 1.200 tours à la minute, la tige du butyromètre étant vers l'extérieur de la centrifugeuse.

La phase acide doit alors occuper la presque totalité de la tige. A l'aide d'une pipette transvaser la solution éthérée dans un ballon Soxhlet taré.

Rincer la pipette avec 10 cm³ d'éther sulfurique que l'on fait écouler dans le butyromètre, puis avec 10 cm³ d'éther de pétrole.

Faire ainsi trois extractions successives. Evaporer l'éther. Porter le ballon à l'étuve à 105° C. pendant 5 heures (vérifier que ce temps correspond bien au poids minimum). Peser.

c) **Mesure du volume de la matière grasse séparée.**

Dans un butyromètre jaugé très exactement par la méthode et avec l'appareillage décrits dans les préliminaires on fait l'analyse de la crème examinée par la technique habituelle — après avoir pesé la crème introduite au milligramme près ; les réactifs, et les quantités, étant exactement ceux indiqués par la méthode.

On fait la lecture du résultat au bain-marie en utilisant l'appareillage précédemment décrit, les appréciations étant faites au quart de division près — et en prenant soin de ne pas prolonger le séjour au bain-marie afin de toujours rester dans les conditions normales de l'analyse. On en déduit alors le volume réel occupé par la colonne grasse.

d) **Résultats.**

Pour la détermination du poids de matière grasse pure (en considérant comme telle la matière grasse séparée par la technique, S. B. R. indiquée) — nous avons fait deux analyses parallèles.

Pour la mesure des volumes de crème séparés nous avons pour chaque crème, utilisé 4 butyromètres :

2 butyromètres Koehler ;

2 butyromètres Roeder employés comme des Koehler, leur volume intérieur étant réduit au volume intérieur de ces derniers par insertion d'un bouchon de caoutchouc dans la cupule.

Les résultats acquis sont rassemblés dans le tableau n° 1.

La teneur de la crème, exprimée en grammes de matière grasse pour 100 grammes de crème est celle donnée par la technique S. B. R. décrite ; l'acidité est exprimée en degrés Dornic pour 10 grammes de crème.

Pour la densité apparente nous avons obtenus 4 chiffres correspondant aux 4 lectures faites. Nous donnons les chiffres minimum et maximum afin de montrer l'imprécision relative des résultats (qui, pour une crème donnée varient de 0,020), imprécision due à l'approximation de la lecture — et le chiffre moyen.

TABLEAU N° 1

Crème			Densité apparente		
Teneur	Acidité	Observations	Minimum	Maximum	Moyenne
44,98	76		883	894	890
44,56	29,3		872	891	883
44,33	77	Crème précédente conservée 48 heures	891	907	898
44,23	62	Crème précédente conservée 120 heures moisie et levurée	881	903	889
Moyenne					890

L'examen de ce tableau nous permet de conclure que cette méthode, telle que nous l'avons appliquée, et à cause de l'approximation dans l'évaluation du volume de la matière grasse séparée, n'est pas assez sensible pour permettre d'obtenir des résultats suffisamment précis, eu égard au but recherché.

B. *Détermination directe de la densité apparente par application de la formule :*

$$d_a = \frac{p \times d'}{p'}$$

a) Principe

A la mesure du volume de matière grasse séparée (toujours approximative), on substitue une pesée précise de cette matière

grasse et, en opérant sur d'autres échantillons de la même crème, la détermination de sa densité effective.

b) Détermination de la densité effective de la matière grasse séparée selon la méthode Koehler

Cette densité de la matière grasse extraite selon la méthode Koehler pouvant, *a priori*, être différente, et de celle de la matière grasse pure, et de celle de la matière grasse extraite du lait par la méthode Gerber, les seules données par la littérature, nous avons procédé à sa détermination.

La seule méthode rigoureuse était la méthode du flacon. C'est elle que nous avons employée.

a) Prélèvement de la matière grasse.

La matière grasse nécessaire aux mesures a été prélevée dans des butyromètres ouverts aux deux extrémités, dans lesquels la séparation de la matière grasse a été effectuée selon la technique habituelle. Nous avons utilisé des butyromètres type Roeder, après avoir réduit leur volume intérieur au volume intérieur des butyromètres d'après Koehler, par l'insertion d'un bouchon de catoutchouc dans le petit godet, et en ayant soin d'introduire crème et réactifs par la grande ouverture du butyromètre, de telle sorte que l'attaque de la crème se produise, comme dans les butyromètres Koehler, dans la partie étroite de l'appareil.

b) Mesure de la densité et résultats.

La mesure de la densité a été effectuée par la technique classique du flacon, qui consiste à déterminer le poids d'une certaine quantité de matière grasse à une certaine température, puis le volume qu'elle occupait à cette température. Ce volume étant obtenu en divisant le poids de l'eau distillée qui occupe le flacon à la température considérée par sa densité à la même température. Les chiffres de densité de l'eau distillée aux diverses températures de mesures que nous avons adoptés sont les chiffres de Rossetti donnés par l'Agenda Dunod de Chimie.

Nous avons fait une quinzaine de déterminations à diverses températures sur des matières grasses provenant de crèmes d'une teneur de 35 à 45% de matière grasse, d'une acidité de 45 à 50° Dornic ; ces crèmes étaient introduites dans le butyromètre à 35° C., l'eau et les réactifs ajoutés avaient de 15 à 20° C. La matière grasse séparée était translucide et légèrement dorée. *Les chiffres obtenus*

dans ces conditions ont toujours concordé. Ils sont donnés dans le tableau n° 2 (1).

TABLEAU N° 2

Températures	Densités
41° C.	0,904
44	0,902
46	0,901
50	0,898
60	0,892
70	0,885

En opérant dans des conditions différentes nous avons obtenu des chiffres légèrement différents. La température d'introduction de la crème et de l'eau (et par conséquent la température de réaction) semble avoir l'influence la plus nette sur les variations possibles. C'est ainsi qu'en introduisant la crème et l'eau à 5° C. la densité à 70° C. de la matière grasse séparée était voisine de 0,8825 ; dans ce cas cette matière grasse était parfaitement incolore, et parfois,

dans le bas de la colonne légèrement trouble (matière grasse insuffisamment séparée et ligne de démarcation peu nette : c'est le cas limite). Au contraire, en introduisant la crème et l'eau à 45° C. la densité à 70° C. de la matière grasse séparée était voisine de 0,8865, et cette matière grasse était jaune grisâtre (commencement de carbonisation). Ces conditions extrêmes s'écartent des conditions dans lesquelles nous effectuons les analyses qui sont celles que nous avons rapportées en premier (crème à 35° C., eau à 15-20° C.), nous ne les citons qu'à titre documentaire.

Nos mesures de la densité de la matière grasse séparée, et provenant de crèmes d'acidité et de teneurs différentes ne sont pas assez nombreuses pour nous permettre d'affirmer que ces deux facteurs n'influent pas du tout sur cette détermination, mais nous avons constaté que les variations de la température de l'eau et de la crème avaient sur elle plus d'importance que les variations d'acidité ou de richesse butyreuse de cette dernière.

c) Détermination du poids de matière grasse séparée (p')

Comme précédemment la séparation est effectuée dans un butyromètre ouvert aux deux extrémités. La matière grasse est d'abord extraite en grande partie avec une pipette, puis à l'aide d'éther par plusieurs lavages de la pipette et de la tige du butyromètre. Après évaporation du solvant la matière grasse est pesée.

Si des travaux ultérieurs montraient que la densité de la

(1) Si avec ces chiffres nous construisons la courbe des variations de la densité en fonction de la température, nous nous trouvons en présence d'une droite dont l'équation est :

$$dt = 0,901 - (t - 46) 0,00066$$

On voit qu'à une diminution de 1° C. correspond une augmentation densité de 0,00066.

Ces chiffres nous ont permis de calculer le coefficient de dilatation de la matière grasse Koehler, que nous avons trouvé être égal à 0,000078.

matière grasse Koehler est constante, quelles que soient les crèmes analysées, cela permettrait de déterminer avec une grande précision la valeur de la densité apparente par application de la formule :

$$d_a = \frac{p \times 0,885}{p'}$$

2° Détermination indirecte de la densité apparente

Cette détermination se ferait en utilisant la formule :

$$d_a = \frac{P_1 \times d}{P_2}$$

L'étude théorique des éléments de la densité apparente nous a montré que cette densité est différente de la densité réelle de la matière grasse séparée par la technique Koehler, sauf dans le cas où toute cette matière grasse serait séparée et le serait à l'état pur (1).

Cette matière grasse est-elle séparée à l'état pur ?

Cela ne semble pas devoir être. Considérons en effet les propriétés chimiques de l'acide sulfurique vis-à-vis de la matière grasse mise en œuvre. Cet acide, concentré, attaque plus ou moins les corps gras ; le radical sulfuryl se porte sur les doubles liaisons (sulfonation), réaction qui s'accompagne d'une forte élévation de température (réaction de Maumène).

Considérons maintenant certains aspects physiques de l'opération. Il est logique de supposer qu'une certaine quantité d'acide sulfurique libre est mêlé à la matière grasse Koehler. En fait nous avons titré l'eau de lavage de cette matière grasse (3 lavages) et nous avons trouvé que son acidité (qui correspond à l'acide sulfurique libre et aux acides gras solubles) est comprise (exprimée en SO_4H^2) entre 0,6 et 0,7 % du poids de la matière grasse Koehler dont elle provient.

Nous pouvons donc conclure que la matière grasse séparée n'est pas de la matière grasse pure.

(1) Nous avons tout d'abord pensé pouvoir mesurer expérimentalement le pourcentage de matière grasse pure dans la matière grasse Koehler et avons conçu à cet effet une méthode d'analyse dont M. PIEN a déjà rapporté le principe en ayant toutefois la discrétion de ne pas nous citer (*Le Lait*, t. XXIV, pp. 140-141). Cette méthode n'était pas au point. Nous l'avons depuis abandonnée, nous étant rendu compte que l'agent extractif (un mélange d'éther et d'éther de pétrole) entraînait, outre les matières grasses, une quantité importante d'acide sulfurique (probablement sous forme de sulfate acide d'éthyl). C'est à la présence de cet acide que l'on doit attribuer le noircissement rapide, à l'étuve, de la matière grasse ainsi extraite. M. PIEN signale en outre qu'il y a une perte d'acides gras volatils. Nous avons trouvé que 100 grammes de matière grasse Koehler contenaient entre 98 gr. 0 et 98 gr. 2 de matière grasse ainsi extraite. L'insoluble dans le mélange extractif avait pour 100 gr. de matière grasse une acidité correspondant à 0,8-1 gr. de SO_4H^2 pur.

Cette matière grasse est-elle toute séparée ?

Cela est contestable. Dans la crème fraîche (non acidifiée) la matière grasse est formée de triglycérides neutres, insolubles dans l'eau, mais après l'attaque sulfurique la structure de cette matière grasse est modifiée. En plus de la sulfonation précédemment mentionnée, l'acide sulfurique peut en effet provoquer une hydrolyse de la matière grasse se traduisant par la mise en liberté de glycérine et d'acides gras sulfonés. Certains de ces produits de décomposition, solubles (la glycérine et quelques acides gras) pourront donc passer en solution dans la phase aqueuse.

Si l'on considère maintenant le processus physique on peut se demander si une certaine quantité de matière grasse ne reste pas adhérente à la paroi du butyromètre (principalement dans les parties concaves).

Il est donc aventureux d'admettre sans réserves que toute la matière grasse est séparée.

En résumé, il est donc possible, et cela est même probable a priori :

1° Que la matière grasse séparée est différente de la matière grasse offerte à l'analyse, et que, partant, si l'on veut retrouver la matière grasse pure initiale dans la matière grasse séparée, il est nécessaire, après élimination de l'acide sulfurique et de l'alcool amylique non combinés, de corriger le poids de matière grasse extraite par un coefficient X, que l'état actuel de nos connaissances ne permet pas de préciser ;

2° Que la matière grasse initialement mise en œuvre ne se retrouve pas toute dans la phase huileuse séparée par centrifugation.

Dans les crèmes les matières grasses sont en émulsion ; la surface de contact qu'elles offrent à l'acide est donc très grande. Les réactions chimiques ci-dessus rappelées doivent donc se produire avec une intensité plus grande que celle obtenue en mettant en action la même quantité de matière grasse en une masse unique.

Certains pourraient objecter que, dans l'attaque Koehler l'acide sulfurique utilisé n'est pas concentré, qu'il est dilué par l'eau et qu'il est encore affaibli par l'attaque des protéides. Nous ne croyons pas cependant que l'on puisse négliger a priori son action possible et sous-estimer sa force. A l'appui de nos dires, rappelons que la colonne de matière grasse noircit par carbonisation — ce qui traduit une attaque très violente, lorsqu'on utilise un acide un tout petit peu plus concentré que l'acide standard.

Tous ces phénomènes semblent donc rendre pratiquement impossible la détermination indirecte de la densité apparente en utilisant les éléments que nous avons précédemment dégagés

théoriquement. Dans l'état actuel de la science ils restent une pure vue de l'esprit, qui nous aura du moins donné l'occasion de faire cette mise au point, que nous ne croyons pas inutile.

III. MESURE DU VOLUME DE MATIÈRE GRASSE SÉPARÉE PAR LA MÉTHODE KOEHLER

1. Mesure du volume non compris dans la lecture (volume des cornes)

Nous nous sommes servi pour cette mesure de butyromètres préalablement très exactement jaugés par la méthode indiquée, ouverts à la flamme à l'extrémité de l'ampoule terminale, privés de leur collet fileté pour pouvoir être bouchés avec un gros bouchon de caoutchouc, percé, dans lequel coulisse un agitateur en verre.

Dans un butyromètre ainsi préparé on introduit du liquide acido-alcoolique, déchet d'analyse, privé de matière grasse par recentrifugation, jusqu'à effleurer la graduation 60.

Le butyromètre est alors pesé, puis plongé dans le bain-marie à 70° C. de l'appareillage précédemment décrit. On traite de même un butyromètre témoin, qui ne reçoit pas de matière grasse, mais reste au bain-marie dans les mêmes conditions que le butyromètre d'expérience.

A l'aide d'une fine pipette on ajoute de la matière grasse Koehler, prélevée comme indiqué d'autre part, jusqu'à ce que la moitié environ de l'intervalle entre 60 et 50 soit rempli.

En s'aidant de l'agitateur-piston, on réalise la concordance exacte du plan de séparation liquide acido-alcoolique-matière grasse avec la graduation 60.

On ajoute alors de la matière grasse jusqu'à ce que le ménisque de lecture affleure exactement la graduation 50 quand toutes les fines gouttelettes grasses adhérentes aux parois se sont jointes à la masse.

Vérifier la concordance du plan de séparation avec la graduation 0. Sortir les butyromètres du bain-marie, les laisser refroidir, les peser à nouveau aussitôt que le butyromètre témoin est revenu à son poids initial. Ne pas attendre plus longtemps à cause des pertes par évaporation.

Cette deuxième pesée donne, par différence, le poids de matière grasse introduite dans le butyromètre. Connaissant la densité de la matière grasse Koehler, nous pouvons calculer le volume qu'elle occupe. Nous connaissons d'autre part le volume exact compris entre le plan de séparation matière grasse-liquide acido-alcoolique (graduation 60) et le plan tangent au ménisque (graduation 50).

La différence donne le volume des cornes du ménisque.

Remarquons qu'il n'est pas nécessaire de faire intervenir le chiffre de densité de la matière grasse Koehler pour faire cette détermination. Il suffit de faire une troisième pesée, la matière grasse emplissant le butyromètre jusqu'à la graduation 30.

Si p_1, p_2, p_3 , sont les résultats des trois pesées,

v_1 , le volume lu compris entre 60 et 50,

v_2 , le volume lu compris entre 50 et 30, nous avons :

$$\begin{aligned} p_2 - p_1 &= (v_1 + m) d \\ p_3 - p_2 &= (v_2 + m - m) d = v_2 d \\ \text{d'où } \frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_2} &= \frac{v_1 + m}{v_2} \end{aligned}$$

$$\text{et "m" est donné par la formule : } m = v_2 \frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_2} - v_1.$$

Cette mesure complémentaire constitue une double vérification de la première mesure.

Les résultats que nous avons obtenus, avec les butyromètres Koehler, oscillent entre 0 cm³ 020 et 0 cm³ 040.

2. Mesure du volume lu entre les graduations du butyromètre

Dans nos laboratoires les butyromètres type Koehler utilisés proviennent de trois fournisseurs. Nous les désignerons par les lettres F, G, K. Un premier examen de ces butyromètres, très sommaire, exécuté en mesurant l'écartement entre 10 divisions consécutives à l'aide d'un compas à pointes sèches, nous avait permis de constater que les appareils provenant des maisons F et G avaient un écartement différent :

- 1° Entre 0 et 10,
- 2° Entre 10 et 20,
- 3° Entre 20 et 60,

que les appareils provenant de la maison K avaient des écartements constamment variables par 10 divisions.

Nous nous sommes alors livrés à un examen plus précis en mesurant le volume délimité par 10 divisions dans ces butyromètres d'origine différente par la technique décrite précédemment.

Les résultats de la première série d'examens sont rassemblés dans les tableaux nos 3 et 4.

TABLEAU N° 3

Mesure du volume compris entre le 0 et les graduations ci-après (moyenne des butyromètres contrôlés, classés par origine)					
Gra- duations	Volume en centimètres cubes			Ecart avec le butyromètre K	
	Butyromètre F	Butyromètre G	Butyromètre K	Butyromètre F	Butyromètre G
10	0,569	0,572	0,583	— 0,014	— 0,011
20	1,114	1,121	1,156	— 0,042	— 0,035
30	1,656	1,655	1,711	— 0,055	— 0,056
40	2,185	2,190	2,259	— 0,074	— 0,069
50	2,714	2,727	2,800	— 0,086	— 0,073
60	3,242	3,267	3,325	— 0,083	— 0,058

TABLEAU N° 4

MESURE DU VOLUME MOYEN COMPRIS ENTRE LE 0 ET LES GRADUATIONS
CI-APRÈSI. *Butyromètres de la maison F.*

N° de la série	Volume en centimètres cubes de la tige entre le 0 et les graduations					
	10	20	30	40	50	60
U 1906	0,568	1,114	1,652	2,180	2,708	3,238
5277 d	0,565	1,101	1,637	2,162	2,688	3,218
U 759	0,567	1,124	1,676	2,207	2,739	3,255
U 3250	0,578	1,107	1,651	2,181	2,711	3,239
Loyenne	0,569	1,114	1,656	2,185	2,714	3,242
Volume entre 10 di- visions consécutives	0,555	0,542	0,529	0,529	0,529	0,528

TABLEAU N° 4 bis

II. Butyromètres de la maison G.

N° de la série	Volume en centimètres cubes de la tige entre le 0 et les graduations					
	10	20	30	40	50	60
34101	0,571	1,118	1,649	2,185	2,721	3,252
34101	0,577	1,133	1,658	2,196	2,734	3,272
34101	0,573	1,120	1,658	2,194	2,730	3,261
35101	0,570	1,126	1,655	2,184	2,713	3,246
35101	0,587	1,140	1,674	2,207	2,740	3,273
32101	0,564	1,112	1,653	2,184	2,740	3,277
S 4921	0,570	1,119	1,659	2,192	2,725	3,255
32941	0,566	1,115	1,653	2,187	2,721	3,261
32101	0,583	1,117	1,650	2,194	2,731	3,268
Moyenne	0,572	1,121	1,655	2,190	2,727	3,267
Volume entre 10 di- visions consécutives	0,549	0,534	0,534	0,537	0,540	

L'examen de ces tableaux appelle quelques observations :

1° Si l'on confronte les caractéristiques de la graduation du butyromètre Koehler idéal théorique données par l'application de la

formule : $v = \frac{T(5,1715 - 0,0054 T)}{100 d_a} - m$, tirée de l'équation n° 3

avec celles, réelles, des butyromètres couramment utilisés on constate une parenté certaine. Les volumes décroissent bien dans l'ensemble de 0 à 60. Certains (K) ont un volume constamment variable par 10 divisions, de 0 à 60 ; d'autres (G et F) ont un volume de même valeur entre un certain nombre de divisions (de 20 à 60 pour ceux de G ; de 30 à 60 pour ceux de F).

Les différences que l'on relève pratiquement sont attribuables, certaines à une méconnaissance par les fabricants d'une partie des

TABLEAU N° 4 *ter*

III. Butyromètres « K » (sans indication d'origine).

N° du butyro- mètre	Volume en centimètres cubes de la tige entre le 0 et les graduations					
	10	20	30	40	50	60
1	0,581	1,151	1,702	2,246	2,783	3,318
2	0,575	1,144	1,697	2,252	2,791	3,315
3	0,585	1,164	1,717	2,269	2,807	3,329
4	0,585	1,155	1,708	2,256	2,798	3,318
5	0,589	1,161	1,721	2,260	2,799	3,316
6	0,582	1,159	1,710	2,267	2,807	3,335
7	0,585	1,162	1,720	2,268	2,812	3,342
8	0,583	1,161	1,721	2,267	2,813	3,341
9	0,588	1,151	1,709	2,253	2,794	3,314
Moyenne	0,583	1,156	1,711	2,259	2,800	3,325
Volume entre 10 di- visions consécutives	0,573	0,555	0,548	0,541	0,525	

phénomènes qui régissent la séparation de la matière grasse et la lecture ; d'autres à un désir de simplification dans la construction.

Par exemple, si dans l'équation précédente nous donnons à m la valeur de $0 \text{ cm}^3 020$, et à « da » la valeur de $0,869$, valeur résultant du produit des valeurs que nous avons déterminées expérimentalement pour la quantité de matière grasse pure ($0 \text{ gr. } 982$) contenue dans 1 gramme de matière grasse Koehler et pour la densité effective de cette matière grasse ($0,885$), et si nous confrontons les chiffres obtenus avec ceux relevés dans la mesure du butyromètre de K (tableau 5), on constate une correspondance absolue, sauf entre 0 et 20 , qui permet à bon droit de se demander :

a) Si le constructeur n'a pas considéré que toute la matière grasse était séparée par l'analyse Koehler ;

b) S'il n'a pas négligé de tenir compte du volume des cornes ?

TABLEAU N° 5

Mesure en centimètres cubes du volume compris entre le 0 et les graduations ci-après

Graduations	Butyromètre K	Butyromètre théorique avec $d_a = 0,869$ et $m = 0,020$	Ecart avec le butyromètre théorique
10	0,583	0,568	+ 0,015
20	1,156	1,145	+ 0,011
30	1,711	1,709	+ 0,002
40	2,259	2,260	— 0,001
50	2,800	2,800	0,000
60	3,325	3,326	— 0,001

Ces différences, pour importantes qu'elles soient, ne sont dues qu'à des imperfections ; mais, dans leur principe, les butyromètres Koehler couramment utilisés, sont bien gradués pour recevoir 5 cm³ de crème et donner les résultats en grammes de matière grasse pour 100 grammes de crème. Il ne saurait y avoir d'équivoque ;

2° A cette diversité dans les bases apparemment adoptées par les différentes maisons pour leurs constructions correspond une diversité dans le volume des divisions. Très sensibles en particulier sont les différences du volume des divisions entre le butyromètre de K d'une part et les butyromètres de G et de F d'autre part. Il en résulte des écarts importants pouvant atteindre 0 cm³ 085. Cela se traduit dans l'analyse d'une crème d'une richesse voisine de 50 % de matière grasse par les lectures suivantes :

50,
52.

Ce qui fait un écart de 4 %. Le paiement des crèmes étant fonction de leur richesse en matière grasse, les écarts, multipliés par la quantité de crème ramassée, se traduisent dans la pratique par des dols qui peuvent être considérables.

Ces chiffres se passent de tout commentaire ; les conclusions qui s'imposent découlent de leur simple rapprochement. Remarquons simplement que si l'on compare des butyromètres isolés, au

lieu de comparer des moyennes de butyromètres d'origines différentes, ces écarts seraient encore plus importants.

Cette constatation nous fournit l'occasion de formuler le vœu que la construction et la vente de ces appareils de mesure soient soumises à des restrictions analogues à celles imposées pour la construction et la vente des poids, mesures et autres appareils de mesure. On peut même s'étonner que cette garantie ne soit pas déjà donnée aux utilisateurs.

Notons en outre que ces différences peuvent expliquer les divergences d'opinion que l'on a pu constater entre certains expérimentateurs quand à la valeur relative de telle ou telle méthode acido-butyrométrique. Il s'avère indispensable, lorsque l'on veut comparer des méthodes entre elles — et ce surtout lorsqu'on n'utilise qu'un petit nombre de butyromètres — de définir très exactement les butyromètres employés ; de les mesurer individuellement ;

3° Etant donnée la graduation des butyromètres Koehler, il est absolument indispensable, pour faire des lectures correctes, de toujours amener la surface de la matière grasse au niveau du 0 de la graduation.

IV. CONCLUSIONS RELATIVES A L'EMPLOI DE LA MÉTHODE KOEHLER

Notre travail est encore incomplet, inachevé, et ne permet pas de poser des conclusions définitives. Tel quel, nous préférons le présenter rapidement à la critique des chimistes. Il ne résoud pas totalement le problème ; nous espérons qu'il le pose en termes exacts et indique des méthodes d'investigation valables.

Il permet d'affirmer dès maintenant :

1° Les butyromètres Koehler sont gradués pour donner les résultats en grammes de matière grasse pour 100 grammes de crème ;

2° Une graduation rigoureuse des butyromètres doit tenir compte non de la densité de la matière grasse pure, ni même de la densité réelle de la matière grasse séparée par la méthode Koehler, mais d'un chiffre fictif, que nous avons appelé densité apparente ;

3° Pour que la méthode soit valable il faut que la densité apparente soit constante (ou ne varie que dans de très faibles limites) — ou que ses variations soient des fonctions bien définies soit de la teneur, soit de l'acidité ;

4° Si la densité apparente est constante, les appareils conçus pour la méthode volumétrique, même imparfaits dans leurs réalisations pratiques, peuvent très bien être employés pour la méthode pondérale, mais à condition d'utiliser une abaque de correction calculée en fonction de la densité apparente, du volume effectif

des graduations, du volume du ménisque. Notons cependant qu'il faudrait, pour être rigoureux, autant d'abaques de correction différentes qu'il y a de types de butyromètres — ce qui s'avère être, dans la pratique industrielle, une sérieuse difficulté.

Tôt ou tard il faudra standardiser les butyromètres. Puisque pour ce faire il faudra en arrêter la fabrication d'un certain nombre de types, nous pensons qu'à cette occasion il serait bon de remplacer le butyromètre Koehler par un butyromètre spécialement conçu

pour l'analyse pondérale volumétrique des crèmes par la technique mise au point par les Etablissements Laitiers Mallet et par M. BACOT — actuellement adoptée dans la plupart des laboratoires d'analyse de crèmes.

Nous préconisons le butyromètre répondant aux caractéristiques suivantes :

Butyromètre à une ouverture, identique quant à l'aspect général (proportions, volume et bouchon) au butyromètre Koehler, qui, graduation mise à part, se prête le mieux aux analyses rapides, en grande série, par la méthode mise au point par les novateurs précités ; mais dont la tige, plate, serait divisée par une échelle de traits équidistants limitant entre eux un volume de 0 cm³ 055.

Un tel butyromètre serait de graduation très facile et il permettrait une lecture exacte en amenant le ménisque à une graduation quelconque qui, pourrait être différente du 0. Les corrections dues aux cornes seraient incorporées dans l'abaque.

Nous estimons ne pas pouvoir tirer de conclusions pratiques plus précises actuellement ; c'est-à-dire proposer une ou plusieurs abaques de correction. En effet leur calcul repose sur des chiffres déterminés pour la densité apparente et pour le volume des cornes du ménisque. Les déterminations que nous avons effectuées ont été trop peu nombreuses pour que nous puissions considérer leurs résultats comme définitifs.

Ces notes auraient pleinement atteint leur but si elles sont considérées non pas comme le point d'arrivée d'un travail personnel, mais comme le point de départ d'un travail en commun (1).

ADDENDUM

DESCRIPTION DE L'APPAREIL DE VISÉE PERFECTIONNÉ

1. Horizontalité de la ligne de visée (h h').

Les visées sont exécutées à l'aide d'une lunette (1) munie d'une loupe (2) grossissant 10 fois, ce qui laisse un champ suffisant.

2 fentes (3) et un réticule (4) horizontaux définissent l'axe optique de la lunette.

La lunette est fixée au socle de l'appareil et 2 vis à pointe (5) permettent de régler exactement l'horizontalité de l'axe optique qui est contrôlée au moyen d'un niveau à bulle d'air (6).

Un engrenage à crémaillère muni d'une molette permet la mise au point.

(1) ERRATA. — Dans la Première partie de ce travail (*Le Lait*, 1944, 237-8, juillet-septembre) :

a) Page 201 :

lire « $D = - 0,00108 T + 1,0343$, » au lieu de « $D = 0,00108 T + 1,0343$ » ;

b) Page 207, équation n° 6 :

lire $T = \frac{(T_1 v' + m) da \times 100}{p}$ au lieu de $T = T_1 \frac{(v' + m) da \times 100}{p}$

2. Verticalité du butyromètre (v v').

Le butyromètre repose sur un support (7) qui le soutient sous le renflement du réservoir (ou dans l'autre sens de l'ampoule terminale).

3 butées de caoutchouc réglables (8) dont les axes sont perpendiculaires permettent de maintenir (sur 3 côtés) le butyromètre dans la position voulue.

Un long pendule (9) reposant sur le bâti par un pointeau acéré (1) est disposé dans le plan perpendiculaire à l'axe de visée et passant par v v' . Une lumière rectangulaire allongée (11) est ménagée dans sa partie supérieure, le butyromètre est placé entre un écran rouge éclairé et le pendule peint en noir. Il doit s'inscrire dans la fente qui est évidemment verticale. L'horizontalité du socle réglée au moyen de 3 vis (12) calantes et contrôlées une fois pour toutes avec un niveau, il suffit de tracer sur le socle un point de repère (13) correspondant exactement à la pointe inférieure du pendule. Les réglages d'horizontalité ultérieures se feront simplement en amenant par le jeu de 3 vis calantes la pointe du pendule à se placer en face du repère.

(Dans un appareil construit rigoureusement, le balancier pourrait être le seul organe de contrôle, le niveau de la lunette et ses vis de réglage devenant inutiles.)

3. Régularité de l'éclaircissement.

Le butyromètre est enfermé au moment des visées dans une boîte étanche à la lumière. Un tube horizontal (14) est placé selon l'axe de visée derrière le butyromètre; obturé de deux écrans translucides il a pour objet de déduire la surface d'éclaircissement d'une ampoule électrique aux dimensions d'une petite plaque lumineuse et de diminuer l'éclat de la lumière.

A PROPOS DE LA GRADUATION DES BUTYROMÈTRES A CRÈME

Notre Mémoire (*Le Lait*, 1944, n° 237-238), sur la graduation des butyromètres à crème a montré, entre autres choses, l'importance de la composition de la matière grasse séparée dans le butyromètre et celle de la correction due au ménisque pour l'obtention des résultats exacts. Nous nous faisons un devoir de déclarer que, au cours de nos propres études, MM. CADOR et MACHEREL nous avaient fait part de leurs travaux sur les mêmes sujets. Leur Mémoire, d'ailleurs, était entièrement rédigé lors de la parution de notre article.

J. PIEN.

LE CALCUL DE L'EXTRAIT SEC DU LAIT (1)

par

le Docteur E. MULLER-HOESSLI
Laboratoire cantonal de Schaffhouse

Pour le calcul de l'extrait sec du lait, connaissant la teneur en matière grasse et le poids spécifique du produit, on utilise principa-

(1) *Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene*, 1943, XXXIV, n° 5-6, 374.