Application d'une électrode sensible à la pression partielle de l'oxygène au dosage *in situ* de ce composant dans quelques produits laitiers fermentés

J.O. BOSSET *, R. GAUCH * et R. BUCHER**

* Station fédérale de recherches laitières, CH-3097 Liebefeld-Berne, Suisse

** INGOLD MESSTECHNIK AG., Industrie Nord, CH-8902 Urdorf, Suisse

Résumé

Après une brève revue bibliographique (1975-1985) traitant du dosage de l'oxygène dans les produits laitiers en général, le présent travail a pour objet la mise au point d'une méthode de dosage de routine *in situ* de la pression partielle de l'oxygène dissous (électrode polarographique à pO_2 selon CLARK) dans certains produits laitiers fermentés frais à forte viscosité, tels que yoghourts, kéfirs et boissons lactées acidifiées. Il évalue les possibilités et les limites d'application de cette méthode, en tous points semblable à celle récemment proposée pour le dosage *in situ* de la pCO_2 dans ces mêmes produits. Les principaux traits analytiques de cette méthode sont : sa simplicité ; sa rapidité (env. 8 à 10 déterminations à l'heure) ; son exactitude (pas d'interférence connue) ; le coût relativement modique de l'équipement analytique requis. La précision de la méthode (de 3 à 25 %) dépend de la viscosité (par ex. yoghourts fermes ou brassés) et de la teneur en oxygène de l'échantillon. Le travail propose un mode opératoire particulier qui évite, dans la mesure du possible, l'influence de l'oxygène tant de l'espace de tête que de l'air ambiant. Au nombre des applications de cette méthode, on peut citer le contrôle en routine des produits laitiers fermentés conservés dans des emballages perméables à l'oxygène, donc particulièrement exposés tant à des proliférations de levures qu'à des altérations de leur arôme et de leur valeur nutritive par oxydation ou photooxydation.

Mots clés : Dosage de l'oxygène - Electrode sensible à la pO_2 - Produits laitiers fermentés.

Summary

Determination of dissolved oxygen in various fermented milk products using a gas sensing O_2 -electrode

After a short review of the literature (1975-1985) dealing with the measurement of oxygen in dairy products in general, this article describes a method for the routine measurement *in situ* (polarographic electrode according to CLARK) of the partial pressure of oxygen (pO_2) dissolved in various fresh fermented dairy products of high viscosity such as yoghurts, kefirs and acidified drinks. The possibilities and application

limits of this method are evaluated similarly to those proposed recently for the measurement of the partial pressure of carbon dioxide ($p\text{CO}_2$) in the same products. The principal advantages of the method are its simplicity, rapidity (approx. 8 to 10 determinations/h), precision (no known interference) and the relatively low cost of equipment. The precision of the method (approx. 3 to 25 %) depends on the viscosity (e.g. solid or mixed yoghurts) and oxygen content of the sample. A method is proposed to avoid as much as possible the influence of oxygen from the headspace as well as from the atmosphere. There are numerous applications for this method, especially routine control of fermented milk products packed in containers permeable to oxygen and thus particularly exposed to proliferation of yeasts as well as to alterations in flavour and nutritive value due to oxidation and photooxidation.

Key words : Determination of oxygen - Gas sensing O_2 -electrode - Fermented milk products.

Introduction

Dans le pis, le lait ne contient vraisemblablement pas ou que peu d'oxygène gazeux dissous (GRACHEV *et al.*, 1978 a et b). Il s'enrichit en revanche rapidement en ce composé dès sa mise en contact avec l'air. Cet enrichissement est bien entendu favorisé par des opérations technologiques telles que refroidissement, brassage, transvasement et pompage du lait. Il est tout particulièrement important dans la crème où l'air y est stabilisé par une micromousse (RAGE et HASLESTAD, 1984). Les produits laitiers fermentés frais tels que yoghourts, kéfirs et boissons lactées acidifiées ne devraient à nouveau contenir que peu d'oxygène dissous. Ce dernier est en effet presque entièrement réduit en eau oxygénée et/ou en eau par les streptocoques thermophiles ainsi que partiellement aussi par certains lactobacilles (JIMENO, 1985 ; ZITZELBERGER *et al.*, 1984 ; CONDON, 1983 ; DESMAZEAUD, 1983 ; SHEKAR et BHAT, 1983b ; ARCHIBALD et FRIDOVICH, 1981 ; IWAMOTO *et al.*, 1979 ; GRUFFERTY et CONDON, 1979 ; CHUZHOVA, 1979) utilisés pour la fermentation. Une concentration importante en oxygène dissous dans de tels produits est donc due à une diffusion de ce gaz plus rapide que sa réduction par les microorganismes susmentionnés. Cette diffusion a lieu d'une part à partir de l'espace de tête — surtout en cas d'inétanchéité du couvercle —, d'autre part à travers l'emballage si ce dernier est perméable à l'oxygène.

Cet oxygène dissous est néfaste, à plus d'un titre, à la conservation de la qualité des produits laitiers. Il engendre en effet bien des réactions secondaires telles que oxydation de certaines vitamines, formation de peroxydes, altération du goût (BOSSET *et al.*, 1986a), accroissement du risque de croissance de levures et de moisissures (LANGEVELD *et al.*, 1984 ; LANGEVELD et BOLLE, 1985) etc. La plupart de ces altérations sont en outre fortement catalysées par une exposition simultanée à la lumière (effet de photosensibilisation dû à la riboflavine : BOSSET *et al.*, 1986a) susceptible de générer de l'oxygène excité, des radicaux libres et divers produits de la peroxydation lipidique hautement indésirables, voire toxiques (SANDERS, 1983 ; EMERIT *et al.*, 1986 ; DERACHE *et al.*, 1980).

I. Rappel bibliographique

Du point de vue analytique, on dispose théoriquement d'un grand nombre de méthodes pour doser l'oxygène dissous, inventoriées entre autres par HITCHMAN (1978) et par OEHME (1983). Néanmoins, vu la complexité des milieux que constituent les produits laitiers, leur relativement faible teneur en oxygène dissous et les risques d'interférences, notamment de l'air ambiant, l'éventail de ces méthodes se restreint considérablement. On trouve entre autres mentionnés un dosage par chromatographie en phase gazeuse pour le fromage emballé sous film plastique (SHILER *et al.*, 1975), un mesurage direct du potentiel d'oxydoréduction dans les laits de vache et de buffle (BHAT *et al.*, 1978), un titrage par oxydoréduction avec le Mn(II) dans la graisse de lait liquide et cristallisée (TIMMS *et al.*, 1982), un dosage coulométrique de l'absorption de l'oxygène par le beurre (FORMAN *et al.*, 1984) ou encore divers autres mesurages, notamment volumétrique, de l'air dissous par des méthodes indirectes (LINDQVIST, 1976). Mais seule en fait paraît actuellement entrer en ligne de compte la méthode moderne de mesurage de la pO_2 à l'aide d'une sonde polarographique. PREDTECHENSKII (1976) puis GRASSHOFF et REUTER (1978) lui consacrent d'ailleurs deux études méthodologiques.

Pour le lait et les produits laitiers liquides en général, l'emploi d'électrodes polarographiques à pO_2 ne semble pas poser de problèmes particuliers. Un survol bibliographique (1975-1985 environ) montre que les exemples d'application sont abondants, très souvent comme critère indirect global de la qualité microbiologique ou nutritionnelle (perte en vitamines). A leur nombre, on peut citer ceux de SHEBKAR et BHAT (1983a et 1984 : laits de vache et de buffle avant et après traitements thermiques, graisse de lait ou « ghee »), de ALYSHEVA *et al.* (1975 : lait cru et contamination bactérienne), de ROWE et GILMOUR (1986 : lait cru incubé par bactéries psychrotrophes), de BRANDT et LEDFORD (1982 : même type de sujet), de HANSSON (1975 : lait pasteurisé et perméabilité de l'emballage), de HENNLICH *et al.* (1983 : lait pasteurisé et altération microbienne), de ALLEN et JOSEPH (1983 : altération de la saveur du lait pasteurisé), de BECKER *et al.* (1977 : lait pasteurisé et conservation) et de SCHROEDER (1982 : même thème), sans compter les très nombreux travaux publiés sur l'influence réciproque de la teneur en oxygène sur la conservation des laits UHT et vice-versa (LECHNER, 1976 ; LANGEVELD *et al.*, 1978 ; BLANC *et al.*, 1980 ; GALLUSSER et BERGNER, 1981 ; EARLEY et HANSEN, 1982 ; FINK et KESSLER, 1986).

En ce qui concerne les produits laitiers fermentés, dont la viscosité élevée constitue un obstacle métrologique important, on ne trouve en revanche que peu d'informations. DRIESSEN et VAN DER WAALS (1973a) attribuent les altérations de goût et d'odeur observées lors du stockage de yoghourts brassés (exempts de microorganismes étrangers) à la perméabilité à l'oxygène des emballages. Ils aboutissent à la même conclusion (1973b) avec des yoghourts artificiellement contaminés par des levures et des moisissures, la croissance de tels microorganismes étant fortement stimulée par l'oxygène disponible (importance à nouveau de la perméabilité et de l'espace de tête de l'emballage). DRIESSEN *et al.* (1983) indiquent en outre une influence négative de l'oxygène du lait sur la qualité du yoghourt brassé par le biais de *Bacillus cereus* responsable d'autres défauts de goût et de texture. LANGEVELD et BOLLE (1985)

mesurent la consommation d'oxygène de quelques produits laitiers acidifiés par diverses cultures mésophiles. BADINGS *et al.* (1980) ainsi que VAN DER LOO (1982) confirment dans leurs articles de revue l'effet défavorable de l'oxygène sur ce type de produit laitier. Du point de vue de la technique de mesure, la seule référence trouvée est celle de LANGEVELD *et al.* (1984) qui prélève un aliquot d'environ 25 ml du produit à analyser, le verse « avec précaution » (sans indiquer comment le faire) dans un bécher étroit et le remue avec un agitateur magnétique pendant la mesure, effectuée sans délai. Une telle technique est inévitablement perturbée par la présence de l'oxygène de l'air, donc des plus aléatoires.

La présente étude tente donc de combler une lacune analytique. Elle a pour objet la mise au point d'une méthode de mesure polarographique directe *in situ* de la pression partielle de l'oxygène dissous pO_2 (électrode sélective à l'oxygène selon CLARK) dans certains produits laitiers fermentés frais. Outre sa remarquable simplicité et sa haute spécificité, l'intérêt de cette méthode est d'être en tous points semblable et complémentaire à celle, récemment publiée (BOSSET *et al.*, 1986b), du mesurage de la pression partielle du gaz carbonique pCO_2 dans les mêmes produits. Après avoir évalué les performances et les limites analytiques de cette nouvelle méthode, le travail propose une application à la détermination de la perméabilité à l'oxygène de quelques types d'emballages utilisés pour les yoghourts. Contrairement à l'analyse de l'eau (ANONYME, 1984) selon WINKLER (1888), il n'existe pas encore pour les produits laitiers de méthode de référence à laquelle la comparer.

II. Principe de la détermination de la pO_2

La détermination de la pO_2 est effectuée par polarographie à l'aide d'une électrode à membrane perméable aux gaz selon CLARK (1959). L'électrode à pO_2 se compose d'une cathode en platine et d'une anode en argent massif reliées électriquement par un électrolyte (solution aqueuse contenant entre autres du chlorure de potassium). En appliquant une tension de polarisation appropriée (environ - 600 à - 750 mV) constante entre les électrodes, on parvient à réduire sélectivement l'oxygène selon les réactions suivantes :

Cette réaction chimique produit un courant électrique proportionnel à la pO_2 à déterminer. L'électrode à pO_2 consomme donc de l'oxygène dissous. Par diffusion, ce dernier est continuellement soutiré de la solution à mesurer. La viscosité et les caractéristiques d'écoulement (agitation) de celle-ci sont donc des paramètres importants à fixer.

Dans l'électrode à pO_2 d'INGOLD utilisée, la mince membrane de téflon qui détermine le courant polarographique mesuré est encore doublée d'une membrane silicone dans laquelle l'oxygène se dissout facilement. Tout en évitant une contamination de l'intérieur de l'électrode par le milieu à mesurer, cette membrane de silicone accroît fortement la surface vers laquelle diffuse l'oxygène de la solution analysée, jouant ainsi le rôle de « réservoir » à oxygène. Comme la quantité d'oxygène diffusant à travers cette membrane par unité de

surface est relativement faible, l'influence de l'écoulement du milieu est nettement réduite pour ce type d'électrode (BEN-YAAKOV et RUTH, 1980) comparativement à d'autres types d'électrodes semblables.

Le manuel d'utilisation de l'électrode utilisée (ANONYME, 1979) traite dans le détail tous les facteurs susceptibles d'influencer le mesurage de la pO_2 .

III. Dispositif expérimental

A. Appareillage de mesure de la pO_2

L'appareillage utilisé se compose d'une électrode polarographique à pO_2 selon CLARK (1959) à membrane de téflon/silicone (type « stérilisable », $h = 150$ mm, $\varnothing = 19$ mm de Ingold AG, CH-8902 Urdorf) et de l'amplificateur de mesure correspondant (plages utilisées : 0-100 et 0-200 mm Hg d'oxygène), à affichage digital avec au moins 3 chiffres significatifs (type IL 533 du même fournisseur). La sortie analogique de l'amplificateur est raccordée à un enregistreur linéaire (type Linseis 0-1 V de Glonner-Electronic AG, CH-5305 Wuerenlingen). Sans être indispensable au mesurage, un enregistreur à tracé en continu facilite néanmoins la lecture du résultat en indiquant à quel moment est atteint « l'état stationnaire » de la diffusion (cf. plateau sur fig. 1).

Fig. 1

Réponse typique d'une électrode à pO_2 lors de la mesure de deux yoghourts différents (A, B) sans rinçage intermédiaire à l'eau distillée.

Typical electrode response during the measurement of pO_2 of two different yoghurt samples (A, B) without rinsing of the electrode with distilled water.

Le brassage de l'échantillon, *indispensable pour que la diffusion de l'oxygène dans le milieu à analyser ne soit pas le facteur limitant*, mais néanmoins insuffisant pour briser le gel des produits laitiers fermentés fermes, est assuré par un agitateur adapté à la viscosité des milieux mesurés et par un barreau magnétique adéquat (par ex. réf. 2 0276 de Semadeni AG, CH-3072 Ostermundigen : longueur : 35 mm ; diamètre : 9 mm, à anneau médian). La figure 1 indique l'allure générale des graphes obtenus sans rinçage intermédiaire de l'électrode au moyen d'eau distillée, cette précaution n'étant utile qu'en cas de mesures consécutives d'échantillons de nature très différente.

Echantillons

Les échantillons choisis sont les mêmes que ceux déjà utilisés et décrits pour la mesure de la $p\text{CO}_2$ (BOSSET *et al.*, 1986b).

B. Mode opératoire

1. Calibrage

L'électrode à $p\text{O}_2$ est préalablement calibrée en % de saturation en O_2 de l'air (unité abrégée ultérieurement en « % saturation en air ») à $22,0^\circ\text{C}$, selon les instructions du manuel, soit :

— le 0 % de saturation est réglé électriquement au moyen du potentiomètre « zéro » (NB : échelle des plages en position « zéro »), puis contrôlé en plongeant l'électrode dans de l'eau distillée saturée par un barbotage abondant d'azote à 99,99 % (NB : échelle des plages sur 0-100 mm Hg d'oxygène) ;

— le 100 % de saturation est réglé au moyen du potentiomètre « balance », en plongeant l'électrode dans de l'eau saturée en air par un barbotage abondant d'air comprimé (NB : échelle des plages sur 0-200 mm Hg d'oxygène). La valeur obtenue dans l'eau saturée est la même que dans le yoghourt saturé.

La dérive de l'électrode à $p\text{O}_2$ pendant les mesures est insignifiante ($\leq 5\%$ par semaine) tant que la double membrane demeure mécaniquement intacte.

2. Mesurage

Les échantillons sont préalablement thermostatés à $22,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ au bain-marie de précision pendant une heure au moins.

A une exception près (cf. § suivant : Influence du mode opératoire...), le présent travail propose une purge à l'azote de l'espace de tête des échantillons considérés (cf. aussi BOSSET *et al.*, 1986b). A cette fin, on perce dans le couvercle 2 petits trous ($\varnothing = 1$ à 2 mm) diamétralement opposés, par lesquels on fait passer un flux d'azote de 1 à 2 ml/s pendant environ 60 s. On les obture immédiatement après au moyen d'un morceau de ruban adhésif. On secoue alors vigoureusement, pendant 60 s également, le gobelet encore scellé afin de briser le gel des yoghourts dits « fermes » et de rendre homogène la teneur en O_2 des échantillons analysés. Ce point est particulièrement important en raison de l'existence d'importants gradients de concentration (cf. fig. 2). On

Fig. 2

Représentation schématique du gradient de pO_2 du yoghourt dans un pot de polystyrène (a) et de verre (b).

Representation of the pO_2 gradient in yoghurt in polystyrene (a) or glass (b) containers.

enlève alors le couvercle. On introduit successivement le barreau magnétique de l'agitateur, puis l'électrode à pO_2 . On fixe verticalement cette dernière à un support au moyen d'une pince de façon à ce que la membrane immergée se situe à environ 1,5 cm au-dessus du barreau agitateur.

Un repère horizontal préalablement tracé sur le manchon de l'électrode garantit à cette fin une immersion répétable et sans danger pour la membrane. Le brassage de l'échantillon est réglé de manière à ce que la surface visible de ce dernier apparaisse légèrement ridée et déformée, sans qu'il ne se forme toutefois de cône d'aspiration. (Il importe que le barreau magnétique ne circule pas orbitalement au fond du gobelet, mais pivote bien sur son axe, ce que l'on peut déterminer grâce au « bruit » produit). On attend alors que la valeur de la pO_2 affichée se « stabilise » (plateau sur l'enregistreur, cf. fig. 1) pour la noter.

IV. Résultats expérimentaux

A. Influence du mode opératoire sur la détermination

Dans une étape préliminaire, l'influence du mode opératoire sur le mesurage de la pO_2 du yoghourt a été étudiée sur un lot homogène de 60 yoghourts nature dits « fermes » de 180 g. Leurs gobelets de polystyrène ont été préalablement rendus étanches à l'oxygène de l'air en les doublant d'une feuille d'aluminium. Après respectivement 7, 14 et 21 jours d'entreposage à env. 8 °C, ces yoghourts ont été mesurés parallèlement sans purge, après purge à l'azote et après purge à l'air de leur espace de tête. Ces mesures ont été effectuées sans et avec secouement vigoureux des pots encore scellés (au total : 6 traitements $\times$ 3 pots/âge $\times$ 3 âges). Dans tous les cas possibles, on a en

TABLEAU 1a

Influence de quelques traitements du pot de yoghourt sur la composition de son espace de tête et sur la pO₂ du yoghourt après 7 jours de stockage

Influence of various treatments of yoghurt cups on the composition of the headspace and on the pO₂ value in the yoghurt after 7 days of storage

Traitement appliqué au pot de yoghourt	Composition de l'espace de tête du yoghourt					pO ₂ du yog. [% sat. en O ₂ de l'air]
	Conc. CO ₂ [vol./vol. %]	Conc. O ₂ [vol./vol. %]	Conc. N ₂ [vol./vol. %]	Conc. tot. ⁽¹⁾ [vol./vol. %]	Rapp. O ₂ /N ₂ [-----]	
Espace de tête non purgé, yog. non secoué	14,7 $\bar{x}$ = 15,3 15,1 s = 0,67 16,0 cv = 4,36	15,5 $\bar{x}$ = 15,3 15,2 s = 0,15 15,3 cv = 1,00	68,4 $\bar{x}$ = 68,2 67,9 s = 0,25 68,2 cv = 0,37	98,7 $\bar{x}$ = 98,8 98,2 s = 0,71 99,6 cv = 0,72	0,227 $\bar{x}$ = 0,225 0,224 s = 0,002 0,224 cv = 0,770	---- ---- ----
Espace de tête non purgé, yog. vig. secoué	21,8 $\bar{x}$ = 21,0 21,2 s = 0,92 20,0 cv = 4,36	13,2 $\bar{x}$ = 13,7 13,7 s = 0,55 14,3 cv = 4,02	63,6 $\bar{x}$ = 63,9 64,0 s = 0,26 64,1 cv = 0,41	98,6 $\bar{x}$ = 98,6 98,9 s = 0,25 98,4 cv = 0,25	0,208 $\bar{x}$ = 0,215 0,214 s = 0,008 0,223 cv = 3,51	41,8 $\bar{x}$ = 40,7 40,8 s = 1,21 39,4 cv = 2,96
Espace de tête purgé avec N ₂ , yog. non secoué	0,21 $\bar{x}$ = 0,147 0,07 s = 0,071 0,16 cv = 48,3	2,14 $\bar{x}$ = 1,88 2,07 s = 0,40 1,42 cv = 21,1	96,7 $\bar{x}$ = 96,9 97,2 s = 0,26 96,8 cv = 0,27	99,0 $\bar{x}$ = 98,9 99,4 s = 0,50 98,4 cv = 0,51	0,022 $\bar{x}$ = 0,019 0,021 s = 0,004 0,015 cv = 19,9	---- ---- ----
Espace de tête purgé avec N ₂ , yog. vig. secoué	17,5 $\bar{x}$ = 16,7 16,9 s = 0,86 15,8 cv = 5,16	1,38 $\bar{x}$ = 1,28 1,36 s = 0,16 1,10 cv = 12,2	79,9 $\bar{x}$ = 80,5 80,7 s = 0,49 80,8 cv = 0,61	98,7 $\bar{x}$ = 98,5 99,0 s = 0,68 97,7 cv = 0,69	0,017 $\bar{x}$ = 0,016 0,017 s = 0,002 0,014 cv = 10,8	7,3 $\bar{x}$ = 6,13 5,5 s = 1,01 5,6 cv = 16,5
Espace de tête purgé avec air, yog. non secoué	0,22 $\bar{x}$ = 0,200 0,16 s = 0,035 0,22 cv = 17,3	21,3 $\bar{x}$ = 21,4 21,5 s = 0,10 21,4 cv = 0,47	76,8 $\bar{x}$ = 77,3 77,6 s = 0,42 77,4 cv = 0,54	98,4 $\bar{x}$ = 98,9 99,3 s = 0,46 99,0 cv = 0,46	0,277 $\bar{x}$ = 0,277 0,277 s = 0,001 0,276 cv = 0,208	---- ---- ----
Espace de tête purgé avec air, yog. vig. secoué	16,9 $\bar{x}$ = 16,6 16,7 s = 0,42 16,1 cv = 2,51	16,8 $\bar{x}$ = 17,0 17,0 s = 0,20 17,2 cv = 1,18	64,9 $\bar{x}$ = 65,3 65,3 s = 0,35 65,6 cv = 0,54	98,6 $\bar{x}$ = 98,8 99,0 s = 0,21 98,9 cv = 0,21	0,259 $\bar{x}$ = 0,260 0,260 s = 0,002 0,262 cv = 0,588	58,8 $\bar{x}$ = 52,9 50,3 s = 5,15 49,5 cv = 9,74

(1) Conc. tot. = Conc. CO₂ + Conc. O₂ + Conc. N₂ = 100 % (aux erreurs analytiques près).
 $\bar{x}$ = Moyenne, s = écart-type et cv = coefficient de variation (en %) des mesures en triple.

TABLEAU 1b

Influence de quelques traitements du pot de yoghourt sur la composition de son espace de tête et sur la pO₂ du yoghourt après 14 jours de stockage

Influence of various treatments of yoghurt cups on the composition of the headspace and on the pO₂ value in the yoghurt after 14 days of storage

Traitement appliqué au pot de yoghourt	Composition de l'espace de tête du yoghourt					pO ₂ du yog. [% sat. en O ₂ de l'air]
	Conc. CO ₂ [vol./vol. %]	Conc. O ₂ [vol./vol. %]	Conc. N ₂ [vol./vol. %]	Conc. tot. ⁽¹⁾ [vol./vol. %]	Rapp. O ₂ /N ₂ [-----]	
Espace de tête non purgé, yog. non secoué	15,9 $\bar{x}$ = 16,1 16,3 s = 0,20 16,1 cv = 1,24	13,8 $\bar{x}$ = 13,6 13,3 s = 0,25 13,6 cv = 1,86	70,7 $\bar{x}$ = 70,1 69,1 s = 0,87 70,5 cv = 1,24	100,4 $\bar{x}$ = 99,8 98,7 s = 0,93 100,2 cv = 0,93	0,195 $\bar{x}$ = 0,193 0,192 s = 0,002 0,193 cv = 0,791	---- ---- ----
Espace de tête non purgé, yog. vig. secoué	21,1 $\bar{x}$ = 21,2 20,1 s = 1,15 22,4 cv = 5,44	12,2 $\bar{x}$ = 12,2 12,7 s = 0,55 11,6 cv = 4,53	67,0 $\bar{x}$ = 66,8 67,4 s = 0,67 66,1 cv = 1,00	100,3 $\bar{x}$ = 100,2 100,2 s = 0,10 100,1 cv = 0,10	0,182 $\bar{x}$ = 0,182 0,188 s = 0,007 0,175 cv = 3,58	33,2 $\bar{x}$ = 32,87 35,4 s = 2,72 30,0 cv = 8,26
Espace de tête purgé avec N ₂ , yog. non secoué	0,09 $\bar{x}$ = 0,057 0,02 s = 0,035 0,06 cv = 61,6	1,97 $\bar{x}$ = 3,08 4,26 s = 1,15 3,02 cv = 37,2	99,9 $\bar{x}$ = 98,9 97,7 s = 1,12 99,2 cv = 1,14	101,9 $\bar{x}$ = 102,7 102,0 s = 0,21 102,3 cv = 0,20	0,020 $\bar{x}$ = 0,031 0,044 s = 0,012 0,030 cv = 38,9	---- ---- ----
Espace de tête purgé avec N ₂ , yog. vig. secoué	15,5 $\bar{x}$ = 15,9 15,9 s = 0,45 16,4 cv = 2,84	3,22 $\bar{x}$ = 2,98 1,90 s = 0,98 3,81 cv = 32,8	81,1 $\bar{x}$ = 81,4 82,4 s = 0,93 80,6 cv = 1,14	99,9 $\bar{x}$ = 100,3 100,2 s = 0,51 100,9 cv = 0,51	0,040 $\bar{x}$ = 0,037 0,023 s = 0,012 0,047 cv = 33,36	2,8 $\bar{x}$ = 4,30 3,9 s = 1,73 6,2 cv = 40,35
Espace de tête purgé avec air, yog. non secoué	0,13 $\bar{x}$ = 0,153 0,18 s = 0,025 0,15 cv = 16,4	21,7 $\bar{x}$ = 21,8 21,8 s = 0,06 21,8 cv = 0,26	78,4 $\bar{x}$ = 78,4 78,3 s = 0,10 78,5 cv = 0,13	100,3 $\bar{x}$ = 103,3 100,3 s = 0,06 100,4 cv = 0,06	0,277 $\bar{x}$ = 0,278 0,278 s = 0,01 0,278 cv = 0,208	---- ---- ----
Espace de tête purgé avec air, yog. vig. secoué	15,2 $\bar{x}$ = 15,3 15,0 s = 0,36 15,7 cv = 2,36	17,6 $\bar{x}$ = 17,6 17,7 s = 0,06 17,6 cv = 0,33	67,0 $\bar{x}$ = 67,3 67,5 s = 0,52 67,3 cv = 0,37	99,8 $\bar{x}$ = 100,2 100,2 s = 0,40 100,6 cv = 0,40	0,263 $\bar{x}$ = 0,262 0,262 s = 0,001 0,262 cv = 0,22	50,6 $\bar{x}$ = 54,07 57,0 s = 3,23 54,6 cv = 5,98

(1) Conc. tot. = Conc. CO₂ + Conc. O₂ + Conc. N₂ = 100 % (aux erreurs analytiques près).
 $\bar{x}$ = Moyenne, s = écart-type et cv = coefficient de variation (en %) des mesures en triple.

TABLEAU 1c

Influence de quelques traitements du pot de yoghourt sur la composition de son espace de tête et sur la pO₂ du yoghourt après 21 jours de stockage

Influence of various treatments of yoghurt cups on the composition of the headspace and on the pO₂ value in the yoghurt after 21 days of storage

Traitement appliqué au pot de yoghourt	Composition de l'espace de tête du yoghourt					pO ₂ du yog. [% sat. en O ₂ de l'air]
	Conc. CO ₂ [vol./vol. %]	Conc. O ₂ [vol./vol. %]	Conc. N ₂ [vol./vol. %]	Conc. tot. ⁽¹⁾ [vol./vol. %]	Rapp. O ₂ /N ₂ [-----]	
Espace de tête non purgé, yog. non secoué	16,7 $\bar{x}$ = 16,4 17,1 s = 0,83 15,5 cv = 5,08	12,1 $\bar{x}$ = 12,2 11,9 s = 0,31 12,5 cv = 2,50	71,2 $\bar{x}$ = 70,7 70,4 s = 0,44 70,5 cv = 0,62	99,9 $\bar{x}$ = 99,3 99,5 s = 0,67 98,6 cv = 0,67	0,170 $\bar{x}$ = 0,172 0,169 s = 0,004 0,177 cv = 2,53	---- ---- ----
Espace de tête non purgé, yog. vig. secoué	21,4 $\bar{x}$ = 21,4 22,1 s = 0,65 20,8 cv = 3,04	10,7 $\bar{x}$ = 10,8 10,4 s = 0,40 11,2 cv = 3,74	67,1 $\bar{x}$ = 66,8 66,4 s = 0,35 66,8 cv = 0,53	99,2 $\bar{x}$ = 98,9 98,9 s = 0,25 98,7 cv = 0,25	0,159 $\bar{x}$ = 0,161 0,157 s = 0,006 0,168 cv = 3,64	32,2 $\bar{x}$ = 29,5 28,0 s = 2,37 28,2 cv = 8,03
Espace de tête purgé avec N ₂ , yog. non secoué	0,07 $\bar{x}$ = 0,07 0,08 s = 0,01 0,06 cv = 14,3	1,35 $\bar{x}$ = 1,60 2,05 s = 0,39 1,40 cv = 24,4	98,1 $\bar{x}$ = 97,7 97,6 s = 0,32 97,5 cv = 0,33	99,5 $\bar{x}$ = 99,4 99,7 s = 0,42 98,9 cv = 0,42	0,014 $\bar{x}$ = 0,016 0,021 s = 0,004 0,014 cv = 25,3	---- ---- ----
Espace de tête purgé avec N ₂ , yog. vig. secoué	15,3 $\bar{x}$ = 15,1 15,5 s = 0,53 14,5 cv = 3,50	0,97 $\bar{x}$ = 1,27 1,13 s = 0,38 1,70 cv = 30,2	83,0 $\bar{x}$ = 82,7 82,4 s = 0,30 82,7 cv = 0,36	99,3 $\bar{x}$ = 99,1 99,0 s = 0,21 98,9 cv = 0,21	0,012 $\bar{x}$ = 0,016 0,014 s = 0,005 0,021 cv = 29,5	3,9 $\bar{x}$ = 4,13 4,3 s = 0,208 4,2 cv = 5,04
Espace de tête purgé avec air, yog. non secoué	0,14 $\bar{x}$ = 0,150 0,19 s = 0,036 0,12 cv = 24,04	21,5 $\bar{x}$ = 21,3 20,6 s = 0,59 21,7 cv = 2,75	77,5 $\bar{x}$ = 76,5 74,0 s = 2,21 78,1 cv = 2,89	99,1 $\bar{x}$ = 97,9 94,8 s = 2,74 99,9 cv = 2,80	0,277 $\bar{x}$ = 0,278 0,278 s = 0,001 0,278 cv = 0,208	---- ---- ----
Espace de tête purgé avec air, yog. vig. secoué	15,9 $\bar{x}$ = 14,9 13,7 s = 1,11 15,1 cv = 7,47	17,3 $\bar{x}$ = 17,4 17,4 s = 0,10 17,5 cv = 0,57	66,2 $\bar{x}$ = 66,0 65,6 s = 0,38 66,3 cv = 0,57	99,4 $\bar{x}$ = 98,3 96,6 s = 1,49 98,6 cv = 1,52	0,261 $\bar{x}$ = 0,263 0,265 s = 0,002 0,264 cv = 0,792	51,6 $\bar{x}$ = 47,5 49,0 s = 4,97 42,0 cv = 10,5

(1) Conc. tot. = Conc. CO₂ + Conc. O₂ + Conc. N₂ = 100 % (aux erreurs analytiques près).
 $\bar{x}$ = Moyenne, s = écart-type et cv = coefficient de variation (en %) des mesures en triple.

autre analysé parallèlement la composition de leur espace de tête (CO_2 , O_2 et N_2) par chromatographie en phase gazeuse¹ et la pO_2 des yoghourts au moyen d'une électrode de Clark. Les résultats, obtenus en triple, sont reportés dans les tableaux 1a, 1b et 1c.

Ces tableaux permettent de tirer quelques conclusions importantes pour le mesurage de la pO_2 :

— *l'espace de tête des pots n'est pas en équilibre thermodynamique avec la masse du yoghourt* (cf. composition de l'espace de tête avant et après le secouement décrit) en dépit de l'importance de la durée d'entreposage ;

— *une certaine activité réductrice des microorganismes est maintenue pendant tout le stockage*, même à la relativement basse température de 8 °C (cf. valeurs correspondantes de la composition de l'espace de tête et de la pO_2 de la masse des yoghourts après 7, 14 et 21 jours) ;

— *l'oxygène « résiduel » se situe principalement dans l'espace de tête des pots et non dans la masse du yoghourt*. Cet oxygène se dissout dans le yoghourt au moment du secouement nécessaire tant pour briser le gel des yoghourts fermes que pour « homogénéiser » la pO_2 de la masse (cf. fig. 2). Il faut donc purger l'espace de tête ;

— à défaut de pouvoir purger cet espace de tête au moyen d'un mélange de gaz idéal ayant la même pO_2 que celle, recherchée, de la masse « moyenne » du yoghourt, *une purge de l'espace de tête à l'azote biaise moins le résultat de la mesure que l'absence de purge* si l'on désire mesurer la pO_2 « effective » et non la pO_2 « potentielle » du yoghourt. La différence entre ces valeurs est importante.

Il est néanmoins important de ne pas perdre de vue que la valeur de la pO_2 ainsi mesurée, comme précédemment celle de la pCO_2 (BOSSET *et al.*, 1986b), ne dépend pas seulement de la teneur en oxygène de l'échantillon. Elle est également fonction d'autres facteurs secondaires tels que solubilité de l'oxygène dans le yoghourt, rapport des volumes échantillon/espace de tête et cinétique de mise en équilibre de ces deux phases (BUCHER, 1986).

B. Répétabilité des mesures

Les tableaux 1a, 1b et 1c indiquent, pour les mesures en triple (3 mesures/3 échantillons) que les écarts-types s sont sensiblement indépendants de la pO_2 des échantillons ($s \approx 1$ à 5 % saturation en air), c'est-à-dire que les coefficients de variation ($cv = s/\bar{x}$) sont beaucoup plus importants pour les petites que pour les grandes valeurs de la pO_2 . A titre de comparaison, le cv est de l'ordre de 1 % relatif lors du calibrage à l'eau saturée en air.

Le tableau 2 met en évidence une dérive systématique croissante de la pO_2 de la première à la troisième mesure répétée sur le même échantillon. Cette dérive révèle une très faible et lente mais inévitable diffusion de l'oxygène de l'air dans la masse de l'échantillon pendant la mesure, malgré

1. Les indications techniques détaillées sont disponibles auprès du premier auteur : volume espace de tête = 35 ml, volume échantillon = 172 ml, volume total = 207 ml.

TABLEAU 2

Valeurs de pO_2 mesurées en triple pour quelques produits laitiers fermentés du commerce (après purge à l'azote de l'espace de tête des gobelets)

Désignation complète ⁽¹⁾	Age (jour)	pO_2 (% saturation en air)				
		1. mes.	2. mes.	3. mes.	$\bar{x}$	s
Yoghourt citron, lait entier, brassé	8	15.9	17.4	22.6	18.6	3.5
	12	21.1	22.4	23.7	22.4	1.3
	13	25.8	27.3	30.7	27.9	2.5
Yoghourt myrtilles, lait entier, brassé	8	12.8	15.0	16.0	14.6	1.6
	9	23.0	23.8	22.8	23.2	0.5
	12	21.1	22.2	24.7	22.7	1.8
Yoghourt fraises, lait entier, brassé	8	10.4	13.1	13.6	12.4	1.7
	11	12.9	14.6	16.2	14.6	1.7
	12	11.9	13.8	15.3	13.7	1.7
Yoghourt « Farmer naturel » lait entier, brassé	8	14.3	16.6	—	15.5	1.6
	9	10.7	12.4	13.6	12.2	1.5
	12	19.0	20.7	22.1	20.6	1.6
Yoghourt « Bircher muesli », lait entier, brassé	8	9.2	9.6	9.2	9.3	0.2
	9	12.9	12.0	11.8	12.2	0.6
	12	23.3	24.1	24.2	23.9	0.5
Yoghourt fraises, lait part. écrémé, diététique, édulcoré	8	18.8	19.6	20.2	19.5	0.7
	11	13.1	14.6	16.8	14.8	1.9
	12	20.0	20.9	21.8	20.9	0.9
Yoghourt ananas, lait entier, brassé	8	12.7	13.1	13.4	13.1	0.4
	11	17.0	18.4	19.3	18.2	1.2
	12	19.1?	24.4?	29.1?	24.2?	5.0?
Yoghourt framboises, lait part. écrémé, ferme	7	11.1	12.7	12.7	12.2	0.9
	11	19.7	22.6	29.7?	24.0?	5.1?
	12	19.1	24.4?	29.1?	24.2?	5.0?
Yoghourt noisettes, lait entier, brassé	8	19.9	19.4	18.7	19.3	0.6
	9	16.4	15.7	14.9	15.7	0.8
	12	16.4	17.1	17.3	16.9	0.5

l'importance de l'immersion de l'électrode (plusieurs cm). On en déduit qu'il faut limiter à 2 ou à 3 le nombre maximum de mesures que l'on peut effectuer (c.à.d. répéter) avec le même échantillon et qu'il faut admettre une légère erreur systématique (par excès) des résultats.

La répétabilité des mesures (cf. tabl. 2) est nettement meilleure pour les échantillons liquides ou brassés (écart-type moyen = $\bar{s} \approx 1,43$ % saturation en air ; N = 8 échantillons en triple) que pour les échantillons dits fermes ($\bar{s} \approx 2,76$ % saturation en air ; N = 7 échantillons en triple). Cette constatation est d'ailleurs confirmée par les problèmes d'agitation rencontrés presque exclusivement avec cette seconde catégorie de produits laitiers (cf. les points

TABLEAU 2 (suite)
*pO₂ values (in triplicate) of some commercial fermented milk products
(headspace of containers flushed with N₂)*

Désignation complète ⁽¹⁾	Age (jour)	pO ₂ (% saturation en air)				
		1. mes.	2. mes.	3. mes.	$\bar{x}$	s
Yoghourt nature, lait entier, ferme	8	13.6	12.8	—	13.2	0.6
	9	12.0	12.0	12.4	12.1	0.2
	12	22.0	23.1?	26.7?	23.9	2.5
Yoghourt moka, lait part. écrémé, ferme	8	3.8	6.8	4.0	4.9	1.7
	9	7.9?	15.7?	22.3?	15.3?	7.2?
	12	8.2	10.1	14.4	10.9	3.2
Yoghourt nature, lait écrémé, ferme	8	11.0	11.7	—	11.4	0.5
	9	24.9	25.1	26.3	25.4	0.8
	12	31.6?	37.8?	40.3?	36.6?	4.5?
Yoghourt moka, lait part. écrémé, diététique, ferme	8	17.4	14.6	—	16.0	2.0
	9	7.6	7.7	9.4	8.2	1.0
	12	8.9	12.9	15.2	12.3	3.2
Yoghourt vanille, lait part. écrémé, ferme	8	11.7	25.2?	—	18.5	9.6?
	9	17.4	18.0	17.2	17.5	0.4
	12	15.9	17.6	21.1	18.2	2.7
Yoghourt chocolat, lait part. écrémé, ferme	8	7.1?	12.9?	—	10.0	4.1?
	9	2.9	3.6	4.7	3.7	0.9
	12	12.9	14.4	16.4	14.6	1.8
Lait acidulé « Bio Drink », part. écrémé	6	6.7	3.0	2.2	4.0	2.4
	7	1.3	1.1	0.7	1.0	0.3
	10	6.6	5.8	5.8	6.1	0.5
Kéfir nature, lait part. écrémé	14	1.2	1.0	0.9	1.0	0.2
	17	1.1	0.8	0.8	0.9	0.2
	18	9.9	7.1	5.3	7.4	2.3

(1) Conditionnement en portions de 180 g, gobelets de polystyrène transparent incolore (PS/I).

(1) 180 g portions in transparent uncoloured polystyrene cup (PS/I).

(?) Valeur incertaine due à l'agitation de l'échantillon en cours de mesure (plateau irrégulier).

d'interrogation « ? » du tableau 2). Elle s'explique soit par une diffusion insuffisante de l'oxygène dissous en raison de la viscosité élevée du milieu analysé, soit à nouveau par une agitation trop violente susceptible d'aspirer un peu d'air ambiant.

C. Valeurs mesurées pour divers produits fermentés du commerce

Le tableau 2 indique les valeurs de la pO_2 des produits laitiers fermentés considérés, prélevés en triple au même moment dans une chaîne de production, mais mesurés à différentes dates pour des raisons pratiques.

TABLEAU 3
Contrôles microbiologiques selon ANONYME (1969) en début et fin d'essai de stockage
Microbiological analyses after ANONYME (1969) at the beginning and at the end of the storage

Age du yoghourt (jour)	Matériau emballage	Coliformes [upc/g] *	Levures [upc/g] *	Moisissures [upc/g] *	Oïdies [upc/g] *	Germes étrangers [upc/g] *	Rapport [Lb : Sc]
1	Verre brun	0	0	0	0	< 10	1 : 1.8
1	Verre incolore	0	0	0	0	< 10	1 : 1.3
1	Polystyrène brun	0	0	0	0	30	1 : 1.9
1	Polystyrène cartonné	0	0	0	0	< 10	1 : 1.6
1	Polystyrène incolore	0	0	0	0	60	1 : 1.9
21	Verre brun	0	0	0	0	10	1 : 1.7
21	Verre incolore	0	0	0	0	10	1 : 1.5
21	Polystyrène brun	0	117'000	0	0	67'000	1 : 1.5
21	Polystyrène cartonné	0	134'000	6	0	88'000	1 : 1.3
21	Polystyrène incolore	0	126'000	0	0	22'000	1 : 1.9

Légende : Les déterminations ont été faites à simple sur un échantillon issu du mélange de 2 pots ou gobelets analogues par type d'emballage.

* upc/g = unités productrices de colonies par g de yoghourt.

On y remarque que les valeurs de la pO_2 des yoghourts brassés sont en moyenne légèrement plus élevées ($\bar{x} \approx 15,3$ % saturation en air ; $N = 8$ échantillons) que celles des yoghourts fermes ($\bar{x} \approx 12,3$ % saturation en air ; $N = 7$). A âge égal (8 jours), à l'emballage identique (polystyrène incolore PS/I) et à mode de mesurage identique (cf. 1^{re} mesure), cette légère différence pourrait s'expliquer par une différence de fabrication. On constate ensuite que les produits laitiers tels que le lait acidifié « Bio Drink » et le kéfir nature, riches en levures consommatrices d'oxygène et productrices de gaz carbonique (BOSSET *et al.*, 1986b), présentent des pO_2 au moins 10 fois plus basses.

Fig. 3

Evolution de la pO_2 de yoghourts conservés à 8 °C dans 5 différents emballages pendant 23 jours.

La valeur initiale (*) a été extrapolée, tous les yoghourts provenant de la même fabrication. Abréviations utilisées : V/B = verre brun (■) ; V/I = verre incolore (□) ; PS/I = polystyrène incolore (○) ; PS/B = polystyrène brun (●) ; PS/C = polystyrène cartonné (▲). Pour plus de détails, cf. BOSSET *et al.* (1986a). Ecart-types : 3 % de saturation en air.

pO_2 in yoghurts stored at 8 °C in 5 different packagings over a period of 23 days. The initial value (*) was obtained by extrapolation. The abbreviations used are : V/B = brown glass (■) ; V/I = incoloured glass (□) ; PS/I = incoloured polystyrene (○) ; PS/B = brown polystyrene (●) ; PS/C = cardboard polystyrene (▲). For more details, see BOSSET *et al.* (1986a). Standard deviation : 3 % of air saturation.

D. Application de la méthode à la mesure de la perméabilité des emballages

La méthode proposée a ensuite été appliquée à la comparaison de la perméabilité à l'oxygène des 5 sortes d'emballages déjà décrites pour la mesure de la $p\text{CO}_2$ (BOSSET *et al.*, 1986 a et b). La figure 3 montre l'évolution de la $p\text{O}_2$ d'un même lot de yoghourts nature au cours de 23 jours d'entreposage consécutifs.

En ce qui concerne les trois gobelets en polystyrène (PS/I = incolore, PS/B = brun, PS/C = cartonné), leur perméabilité à ce gaz est liée tant à leur structure chimique (solubilité) et physique (porosité) qu'à leur épaisseur. Quant aux pots de verre (V/B = brun, V/I = incolore), plus étanches, les valeurs de la $p\text{O}_2$ y sont relativement stables et sensiblement parallèles, en tout cas au début. La lente augmentation de la $p\text{O}_2$ perçue dans le verre brun pourrait s'expliquer par la faible diffusion de l'air à travers le couvercle de polyéthylène (« low density ») de ce pot.

La valeur initiale unique, repérée par une étoile, est extrapolée. On y observe une bonne convergence de tous les graphes. Cette figure 3 rappelle, dans son ensemble, les figures obtenues lors du mesurage de la $p\text{CO}_2$ et du CO_2 total des mêmes échantillons de yoghourt (BOSSET *et al.*, 1986 a et b), mais en « symétrique », les diffusions de l'oxygène et du gaz carbonique s'établissant à contre-courant l'une de l'autre.

Bien que le nombre d'échantillons considérés ne soit pas très élevé, il est intéressant de constater une corrélation entre le nombre de levures et de germes étrangers dénombrés en fin d'entreposage (tabl. 3) et la perméabilité des emballages à l'oxygène (fig. 3), corrélation déjà observée par d'autres auteurs, notamment par LANGEVELD *et al.* (1984) et par LANGEVELD et BOLLE (1985).

Conclusion

Sur un plan théorique, le présent travail met en évidence la complexité de la métrologie de la $p\text{O}_2$ des produits laitiers fermentés en pots. Leur $p\text{O}_2$ présente un gradient marqué (cf. fig. 2) qui est fonction entre autres :

- de l'importance de l'espace de tête ;
- de la perméabilité de l'emballage et du couvercle ;
- de la solubilité de l'oxygène dans le yoghourt ;
- de l'activité réductrice des microorganismes vivants ;
- de la température (cinétique chimique et activité microbiologique) ;
- de la durée du stockage.

La masse du yoghourt n'est pas en équilibre (loi de Henry) avec son espace de tête : en raison de l'activité microbiologique du yoghourt même à relativement basse température (env. 8 °C), le gradient de $p\text{O}_2$ dans le produit est certainement beaucoup plus marqué que celui dicté par le seul phénomène de la diffusion de l'oxygène.

Sur le plan pratique, le mesurage de la pO_2 exige au contraire un brassage du yoghourt pour que l'apport « mécanique » de l'oxygène à l'électrode de Clark ne limite pas le courant polarographique. Vu l'importance de la viscosité du milieu et l'importance du gradient de la pO_2 susmentionné, il faut « homogénéiser » la masse du produit avant la mesure, sans toutefois y introduire de l'air (ni de l'espace de tête, ni du laboratoire). L'agitateur magnétique ne peut à lui seul briser le gel des yoghourts fermes. Un brassage vigoureux, couvercle encore scellé, est donc nécessaire. Vu les faibles valeurs de la pO_2 des produits considérés, l'erreur commise sur la mesure de cette dernière est moins importante avec une purge à l'azote (valeur de pO_2 légèrement trop basse par défaut) que sans purge aucune de l'espace de tête (valeur de pO_2 beaucoup trop élevée par excès).

La méthode de mesurage de la pO_2 proposée dans le présent travail représente donc un compromis entre la théorie et la pratique. Elle répond en outre aux exigences posées par le praticien pour être adoptée en routine. Elle est en effet caractérisée par :

- la simplicité de son emploi qui ne nécessite ni connaissance technique, ni réactif particulier, si ce n'est une bouteille d'azote pur pour la purge de l'espace de tête des échantillons. Le seul point critique est le *brassage de l'échantillon*. Il doit être suffisant pour que l'électrode travaille correctement, mais *non excessif* à cause du risque d'aspiration de l'oxygène de l'air. Les récipients à fond bombé (par ex. verre brun V/B) nécessitent à cet égard une attention particulière, le barreau magnétique ayant tendance à « décoller » puis à tourner orbitalement et non axialement au fond du pot ;

- le coût relativement modique de l'appareillage nécessaire ;

- une cadence d'analyses de l'ordre de 8 à 10 déterminations à l'heure si l'on ne rince pas l'électrode à l'eau entre deux déterminations consécutives ; un tel rinçage ne se justifie que si l'on détermine des échantillons de nature (surtout de viscosité) ou de pO_2 très différentes ;

- une répétabilité de l'ordre de 1 à 5 % de saturation en O_2 de l'air si l'on veille à bien standardiser le mode opératoire choisi. Il ne faut pas mesurer plus de 2 à 3 fois de suite le même échantillon à cause de la pénétration de l'oxygène de l'air dans le milieu. En outre, la mesure doit avoir lieu dans les 6 à 7 minutes qui suivent la mise en route de l'agitateur. Les coefficients de variation dépendent en outre considérablement de la valeur de la pO_2 des échantillons ;

- une remarquable spécificité garantie d'une part par la double membrane (silicone/téflon) perméable aux gaz, d'autre part par la tension de polarisation de l'électrode ($E_0 \cong -700$ mV), aucune interférence n'étant connue (BUCHER, 1986) ;

- une compatibilité totale avec un mesurage simultané de la pCO_2 des mêmes échantillons (même mode opératoire).

Au nombre des applications importantes de cette méthode, il faut mentionner le contrôle du stockage des produits laitiers fermentés conservés dans des emballages perméables à l'oxygène, donc particulièrement exposés à des contaminations par des levures et à des altérations tant de leur arôme que de leur valeur nutritive, surtout en cas d'exposition simultanée à la lumière (effet synergique : cf. BOSSET *et al.*, 1986a). Le contrôle de la croissance proprement

dite des levures (kéfir), consommatrices d'oxygène, pourrait en être une autre application.

Reçu le 1^{er} septembre 1986.

Accepté pour publication le 23 mars 1987.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier ici toutes les personnes qui ont contribué au présent travail, notamment les sections de chimie analytique et de bactériologie de la FAM pour les analyses des gaz de l'espace de tête et les analyses microbiologiques ainsi que toutes les entreprises qui ont fourni les échantillons utilisés.

Références bibliographiques

- ALLEN J.C., JOSEPH G., 1983. Chemical causes of flavour deterioration in pasteurized milk. *J. Soc. Dairy Technol.*, 36, 21-26.
- ALYSHEVA T.A., BRUSILOVSKII L.P., SEMENIKHINA V.F., 1975. Polarographic method for determination of bacterial contamination of milk. *Tr., Vses. Nauchno-Issled., Inst. Moloch. Prom. St.* (40) 66-69, 95. Cité d'après : *Dairy Sci. Abstr.* 1976, 38, 399, n° 3736.
- ANONYME, 1969. Schweiz. Lebensmittelbuch, 3. Band., 5. Aufl., Kap. 56 : Mikrobiologie und Hygiene, Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern.
- ANONYME, 1979. *Manuel d'utilisation de l'électrode à pO₂*. D^r W. Inglood AG, CH-8902 Urdorf.
- ANONYME, 1984. Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes, iodometrisches Verfahren nach Winkler (G 21). DIN 38 408.
- ARCHIBAL F.S., FRIDOVICH I., 1981. Manganese, superoxide dismutase and oxygen tolerance in some lactic acid bacteria. *J. Bacteriol.*, 146, 928-936.
- BADINGS H.T., RADEMA L., LANGEVELD L.P.M., 1980. The effect of oxygen content on quality and keeping properties of packaged, pasteurized or sterilized milk and milk products. *North Eur. Dairy J.*, 46, 101-113.
- BECKER K., CERNY G., RADTKE R., REINELT G., ROBINSON L., 1977. Die Veränderungen von pasteurisierter Konsummilch in Abhängigkeit vom Sauerstoffangebot. *Molk. Ztg. Welt der Milch*, 31, 1073-1081.
- BEN-YAAKOV S., RUTH E., 1980. A method for reducing the flow-sensitivity of a polarographic dissolved-oxygen sensor. *Talanta*, 27, 391-395.
- BHAT G.S., RAO D.S., MURTHY M.K.R., RAO M.B., 1978. Determination of dissolved oxygen in cow and buffalo milk fat and its significance on their keeping quality. In : *Fats and oils in relation to food products and their preparations*. Mysore India ; Association of Food Scientists and Technologists, 1978, 110-111. Cité d'après : *Dairy Sci. Abstr.*, 1980, 42, 136, n° 1144.
- BLANC B., FLUECKIGER E., RUEGG M., STEIGER G., 1980. Veränderungen biochemischer, physikalischer, technologischer und sensorischer Merkmale von UHT-Milch im Verlaufe der Lagerung. *Alimenta* 1980, Sonderausgabe Milcherhitzungsverfahren, 27.47.
- BOSSET J.O., DAGET N., DESARZENS C., DIEFFENBACHER A., FLUECKIGER E., LAVANCHY P., NICK B., PAUCHARD J.-P., TAGLIAFERRI E., 1986a. The influence of light transmittance and gas permeability of various packing materials on the quality of whole natural yoghurt during storage. In : *Food packaging and preservation*. M.M. Mathlouthi (ed.), Elsevier Appl. Sci. Publ., London, 235-270.
- BOSSET J.O., PAUCHARD J.-P., GAUCH R., 1986b. Application d'une électrode sensible à la pression partielle du dioxyde de carbone au dosage *in situ* de ce composant dans quelques produits laitiers fermentés. *Lait*, 66, 353-370.

- BRANDT M.J., LEDFORD R.A., 1982. Influence of milk aeration on growth of psychrotrophic pseudomonas. *J. Food Prot.*, 45, 132-134.
- BUCHER R., 1986. Travaux non publiés.
- CHUZHOVA Z.P., PERFIL'EV G.D., POLYANIN A.N., 1979. Absorption of oxygen by milk and cheese microflora. *Tr., Vses. Nauchno-Issled., Inst. Maslodel. Syrodel. Prom. st.* (30), 31-34, 90. Cité d'après : *Dairy Sci. Abstr.* 1982, 44, 453, n° 4030.
- CLARK L.C., 1959. Electrochemical device for chemical analysis. U.S. Patent 2,913,386, issued Nov. 17. Cité d'après HITCHMAN, 1978.
- CONDON S., 1983. Aerobic metabolism of lactic acid bacteria. *Ir. J. Food Technol.*, 7, 15-25.
- DERACHE Ph., MITJAVILA S., SOULA G., DERACHE R., 1980. Radicaux libres, lipoperoxydation et toxicité. *Ann. Nutr. Aliment.*, 34, 599-624.
- DESMAZEAUD M., 1983. L'état des connaissances en matière de nutrition des bactéries lactiques. *Lait*, 63, 267-316.
- DRIESSEN F.M., KINGMA F., STADHOUDERS J., 1983. Growth of *Bacillus cereus* during the manufacture of stirred yoghurt from milk with a high or low oxygen content. *Voedingsmiddelentechnologie* 16 (11), 27-30. Cité d'après : *Dairy Sci. Abstr.*, 1984, 46, 150, n° 1304.
- DRIESSEN F.M., VAN DER WAALS C.B., 1973a. Keeping quality of yoghurt. I. Non-contaminated stirred yoghurt. *Meded., NIZO* (7) 77-82. Cité d'après : *Dairy Sci. Abstr.* 1974, 36, 449, n° 3876.
- DRIESSEN F.M., VAN DER WAALS C.B., 1973b. Keeping quality of yoghurt. II. Contaminated stirred yoghurt. *Ibidem*, (7), 83-87. Cité d'après : *Ibidem*, 1974, 36, 449, n° 3877.
- EARLEY R.R., HANSEN A.P., 1982. Effect of process and temperature during storage on ultra-high temperature steam-injected milk. *J. Dairy Sci.*, 65, 11-16.
- EMERIT J., FECHNER J., GALLI A., CLAVEL J.P., CONGY F., 1986. Les radicaux libres dérivés de l'oxygène et la peroxydation lipidique. Rôle en biologie cellulaire et en physiopathologie. *Presse Méd.*, 15, 751-754.
- FINK R., KESSLER H.G., 1986. Reaction kinetics evaluation of the oxidative changes in stored UHT milk. *Milchwissenschaft*, 41, 90-94.
- FORMAN L., MATOUSKOVA E., CURDA D., SKOPANOVO O., BRANICKA E., 1984. Effect of oxygen absorption by butter on extent of chemical and sensory changes. *Veda Vizk. Potravin. Prum.*, 30, 55-69. Cité d'après : *Dairy Sci. Abstr.* 1985, 47, 489, n° 4371.
- GALLUSSER A., BERGNER K.-G., 1981. Sauerstoffaufnahme und -verbrauch von direkt erhitzter UHT-Milch. *Dtsch. Lebensm. Rdsch.*, 88, 318-324.
- GRACHEV I.I., GALANTSEV V.P., KISLYAKOVA L.P., 1978a. Distribution of oxygen tension in mammary gland tissues. *Fiziol. Zh. SSSR Im. I.M. Sechenova*, 64 (6), 850-857. Cité d'après : *Dairy Sci. Abstr.* 1979, 41 (3) 157, n° 1404.
- GRACHEV I.I., GALANTSEV V.P., KISLYAKOVA L.P., 1978b. Blood circulation and oxygen consumption in the mammary gland. *Fiziol. Zh. SSSR Im. I.M. Sechenova*, 64 (11), 1619-1625. Cité d'après : *Dairy Sci. Abstr.* 1979, 41 (9) 576, n° 5108.
- GRASSHOFF A., REUTER H., 1978. Die dynamische Sauerstoffmessung zur Ermittlung des volumetrischen Stoffdurchgangskoeffizienten k_{La} mit der membranüberzogenen polarographischen Elektrode. *Kiel. Milchwirtsch. Forsch. Ber.*, 30, 67-88.
- GRUFFERTY R., CONDON S., 1979. O_2 sensitivity of lactic streptococci (Abstract). *Ir. J. Food Sci. Technol.*, 3, 60-61.
- HANSSON E., 1975. Durchlässigkeit von Sauerstoff bei papierverpackter Milch. *Molk.-Ztg ; Welt der Milch*, 29, 1300-1302.
- HENNICH W., BECKER K., CERNY G., 1983. Schnellmethode zur indirekten Keimzahlbestimmung in leichtverderblichen Lebensmitteln. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 177, 11-14.
- HITCHMAN M.L., 1978. *Measurement of dissolved oxygen*. J. Wiley and Sons Inc. and Orbisphere Corp., Geneva and York.
- IWAMOTO Y., BABA K., MIFUCHI I., 1979. Oxygen consumption of lactobacilli. II. Relation between NADH oxidase activity and oxygen consumption of *Lactobacillus acidophilus*. *J. Pharm. Soc. Jap.*, 99, 794-799. Cité d'après : *Dairy Sci. Abstr.* 1981, 43, 451, n° 3692.
- JIMENO J., 1985. Communication personnelle (travaux non publiés, Station fédérale de recherches laitières, CH-3097 Liebefeld-Berne).

- LANGEVELD L.P.M., BOLLE A.C., 1985. Orientating experiments on the consumption of oxygen by cultured milk product. *Neth. Milk Dairy J.*, 39, 27-36.
- LANGEVELD L.P.M., BOLLE A.C., CUPERUS F., 1978. Estimation of the lowering of the oxygen tension in a flow-through cell as a practical means of detecting non-sterility in aseptically packed UHT-sterilized products. *Neth. Milk Dairy J.*, 32, 69-79.
- LANGEVELD L.P.M., BOLLE A.C., HIDDINK J., 1984. The diffusion of oxygen through polyethene-lined cardboard packs filled with cultured milk. *Neth. Milk Dairy J.*, 38, 19-30.
- LECHNER E., 1976. Ein Beitrag zum Thema : « Sauerstoff in der Milch ». *Dtsch. Milchw.* 27 (14. Beil. Lebensmittel-Labor 14), II-VI.
- LINDQVIST B., 1976. The air content of milk. An instrument for determining the content of dispersed gas in flowing milk. *Nord. Mejeriind.*, 3, 317-320. Cité d'après : *Dairy Sci. Abstr.* 1977, 39, 78, n° 635.
- LOO VAN DER L.G.W., 1982. Effect of air and oxygen on milk and liquid, milk products. *Zuivelzucht* 74, 352-355, 376-380. Cité d'après : *Dairy Sci. Abstr.* 1984, 46, 283, n° 2437.
- OEHME F., 1983. Gelöst-Sauerstoff-Messung. Physikalische Grundlagen, Mess- und Analysetechnik, Anwendungen. ABC der Mess- und Analysetechnik. Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg.
- PREDTECHENSKII S.A., 1976. Use of different electrochemical analysers for dissolved oxygen in effluent. *Molochn. Prom. st.* (5), 18-20. Cité d'après : *Dairy Sci. Abstr.* 1976, 38, 877, n° 8339.
- RAGE A., HASTESTAD P.G., 1984. Luft in Milch. *Meieriposten* 73 (18), 516-521. Cité d'après : *Milchwissenschaft*, 1986, 41 (4) 241.
- ROWE M.T., GILMOUR A., 1986. Oxygen tension measurement as a means of detecting incipient spoilage of raw milk by psychrotrophic bacteria ? *Int. J. Food Microbiol.*, 3, 43-49.
- SANDERS T.A.B., 1983. Nutritional significance of rancidity. In : *Rancidity in Foods*, ALLEN J.C. et HAMILTON R.J. (ed.). Applied Science Publ. London and New York, 169-178.
- SCHROEDER M.J.A., 1982. Effect of oxygen on the keeping quality of milk. I. Oxydized flavour development and oxygen uptake in milk in relation to oxygen availability. II. Effect of available oxygen on bacterial spoilage and oxygen uptake. *J. Dairy Res.*, 49, 407-424, 425-437.
- SHEKAR S., BHAT G.S., 1983a. Effect of dissolved oxygen level on keeping quality of milk and milk fat (ghee). *Indian J. Dairy Sci.*, 36, 147-150. Cité d'après : *Dairy Sci. Abstr.* 1985, 47, 407, n° 3650.
- SHEKAR S., BHAT G.S., 1983b. Influence of dissolved oxygen on acid production in buffalo milk by lactic cultures. *J. Food Prot.*, 46, 321-324.
- SHEKAR S., BHAT G.S., 1984. Dissolved oxygen content of cow and buffalo milk. *J. Food Sci. Technol. India* 21, 328-329. Cité d'après : *Dairy Sci. Abstr.* 1985, 47, 574, n° 5086.
- SHILER G.G., NEBERT V.K., VOLODIN V.I., MODENOVA G.V., 1975. Gas exchange in Rossiiskii cheeses ripening in different polymer films. *Tr., Vses. Nauchno-Issled. Inst. Maslodel. Syrode. Pro.* (18), 74-80. Cité d'après : *Dairy Sci. Abstr.* 1979, 41, 383, n° 3396.
- TIMMS R.E., ROUPAS P., ROGERS W.P., 1982. The content of dissolved oxygen in air-saturated liquid and crystallized anhydrous milk fat. *Aust. J. Dairy Technol.*, 37, 39-40.
- WINKLER L.W., 1888. Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 21, 2843-2854.
- ZITZELSBERGER W., GOETZ F., SCHLEIFER K.H., 1984. Distribution of superoxide dismutases, oxidases, and NADH peroxidase in various Streptococci. *FEMS Microbiol. Lett.*, 21, 243-246.