

LE LAIT

REVUE GÉNÉRALE DES QUESTIONS LAITIÈRES

SOMMAIRE

Mémoires originaux :	Revue générale :
B. VAN DER BURG et C.-A. KOPPEJAN. — Le dosage du chlore dans le lait..... 81	L. PANISSET. — Le lait et l'avortement épizootique des bovidés. 124
E. VAILLANT. — La pasteurisation à basse température..... 89	Bibliographie analytique :
B. MACALIK. — Un troupeau sélectionné de brebis laitières dans la République tchécoslovaque..... 105	1 ^o Les Livres..... 133
J. STREMLER. — Dosage de la matière grasse dans les laits concentrés par la méthode Gerber..... 107	2 ^o Journaux, Revues, Sociétés savantes..... 141
G. GUITTONNEAU. — Les principes d'une technique rationnelle en industrie laitière (Suite)..... 108	3 ^o Brevets 162
	Bulletin bibliographique... 166
	Documents et Informations :
	G. COLUMBIEN. — Pasteurisation du lait à l'électricité..... 170
	J.-E. RETTIE. — Les vues cinématographiques, les vues de lanterne magique et les enseignes de fermes dans la campagne pour le bon taureau..... 172

MÉMOIRES ORIGINAUX (1)

LE DOSAGE DU CHLORE DANS LE LAIT,

par

M. le Prof. B. VAN DER BURG
Ingénieur agronome.

et

M. C.-A. KOPPEJAN,
Ingénieur chimiste.

Laboratoire de laiterie, Ecole supérieure de laiterie de Wageningen (Hollande).

M. VAN GELDER publie dans le *Zeitschrift für Fleisch und Milchhygiene* (1), les résultats obtenus dans une étude comparative sur les trois méthodes de titrage du chlore dans le lait.

L'auteur compare :

1. La méthode du « Codex alimentarius », n° 1, « Melk », 2^e éd. (Groningue 1912), mentionnée sous 13 b (Codex 3^e éd., 1920, 14 b, 1^{re} partie).

(1) Reproduction interdite sans indication de source.

(2) Bd. XXXIII, p. 73-76 et 84-85.

2. Une méthode donnée par lui-même.

3. La méthode de WEISZ (2).

Pour chacune de ces méthodes, on opère comme suit :

1. **Codex.** — On introduit 50 cm³ de lait dans un ballon gradué de 100 cm³ et on y ajoute 15 cm³ d'acide nitrique dilué. On complète le volume à 100 cm³ avec de l'eau distillée, on agite bien et l'on filtre. On prélève 50 cm³ du liquide filtré, auquel on ajoute 15 cm³ d'une solution $\frac{N}{10}$ de nitrate d'argent après addition de 1 cm³ d'une solution saturée d'alun de fer, agissant comme indicateur ; on titre l'excès de la solution normale décime de nitrate d'argent au moyen d'une liqueur décime de sulfocyanure de potassium. On soustrait le nombre de cm³ de la solution $\frac{N}{10}$ de sulfocyanure de potassium consommée de 15 et on multiplie le restant par 14,18. Le chiffre obtenu donne le nombre de mgr. de chlore dans 100 cm³ de lait.

2. **Van Gelder.** — On introduit 50 cm³ de lait dans un ballon gradué de 100 cm³, on ajoute 15 cm³ d'acide nitrique diluée ($D=4,133$) on complète avec de l'eau jusqu'à 100 cm³ et on agite bien. Dans un autre ballon on introduit 30 cm³ d'une solution $\frac{N}{10}$ de nitrate d'argent et y ajoute lentement et avec précaution (pour que rien ne se perde) le contenu du ballon gradué. Après avoir agité de nouveau, on filtre à l'obscurité. On prend 65 cm³ du liquide filtré, on y ajoute 1 cm³ d'une solution saturée d'alun de fer comme indicateur. L'excès de nitrate d'argent est titré par une solution $\frac{N}{10}$ de sulfocyanure de potassium et le résultat est calculé comme il vient d'être dit au 1.

La méthode de VAN GELDER est essentiellement la même que celle du Codex 1^{re} édition (Groningue 1907). Dans les deux cas, on ajoute immédiatement après l'addition de l'acide nitrique et sans élimination préalable des matières albuminoïdes précipitées, une quantité connue d'une solution de nitrate d'argent à un volume de lait déterminé et l'on complète ensuite jusqu'à un volume déterminé ; après filtration, on prélève une partie déterminée du liquide filtré et l'on dose l'excès de nitrate d'argent d'après la méthode de VOLHARD.

Le mode opératoire de M. VAN GELDER diffère de celui du Codex en ceci qu'il complète à 130 cm³ au lieu de 100 cm³, qu'il filtre à l'obscurité et qu'il ne tient pas compte du volume du précipité comme le fait le Codex. A cause des deux dernières circonstances, les chiffres obtenus d'après la méthode de VAN GELDER, doivent être

(1) *Mitt. aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene veröff. vom Eidg. Gesundheitsamt*, Bd. XII, 1921.

un peu inférieurs à ceux trouvés suivant la méthode du Codex, 1^{re} édition.

3. **Weisz.** — Dans un ballon gradué de 200 cm³, on mélange 20 cm³ de lait avec 40 cm³ d'une solution de sulfate d'aluminium à 20 ‰ et 8 cm³ (2 N.) de soude caustique. On complète à 200 cm³ au moyen d'eau, on agite bien et on filtre en utilisant un filtre sec. On prend 100 cm³ du liquide filtré bien clair, correspondant à 40 cm³ de lait, on y ajoute comme indicateur 1 cm³ d'une solution de chromate de potassium à 10 ‰ et puis une solution $\frac{N}{35,5}$ de nitrate d'argent (4.788 gr. nitrate d'argent pur par litre) jusqu'à l'apparition d'une légère coloration en brun persistante. En multipliant par 10 le nombre de cm³ employés de la solution de $\frac{N}{35,5}$ de nitrate d'argent, on obtient le nombre de milligrammes de chlore par 100 cm³ de lait (titrage d'après la méthode de MOHR).

Avant de passer aux dosages comparatifs du chlore de lait, VAN GELDER a fait quelques titrages de solutions de sel marin à des concentrations connues. Il arrivait à la conclusion que, par les méthodes 2 et 3 on obtenait la dose exacte de chlore, tandis qu'en suivant le procédé 1, les chiffres étaient considérablement trop bas (d'après lui 10 à 16 mgr. sur 100 mgr. de chlore présent).

Nous ne saurions expliquer un résultat pareil pour un titrage dans un liquide ne contenant pas de matières albuminoïdes.

A priori, on doit s'attendre à des résultats différents par l'application de méthodes différentes du dosage du chlore dans le lait. Les méthodes dans lesquelles la solution de nitrate d'argent est mélangée au lait lui-même, comme c'est le cas pour la méthode du Codex (1^{re} édit.) ainsi que pour celle de M. VAN GELDER, offrent l'inconvénient de faire trouver trop de chlore. Une certaine quantité d'argent forme une combinaison insoluble avec les matières albuminoïdes et ce qui correspond est compté comme chlore.

Cet inconvénient fut déjà relevé par M. DE GRAAFF dans une critique sur la 1^{re} édition du Codex (1).

L'exemple suivant montre, d'une façon frappante, l'erreur :

Nous avons préparé une solution contenant environ 2,2 ‰ de caséine au moyen de caséine pure ne donnant presque pas de cendres, et de soude caustique dilué. Après combustion, les cendres n'accusaient plus la présence de chlore. Nous avons fait des titrages directs de cette solution, d'après les méthodes en vigueur pour le lait et nous avons trouvé par 100 cm³ de liquide d'après :

(1) *Weekblad voor Melkhygiëne*, 3, p. 561 (1907).

1. La méthode du Codex (1^{re} édit.), 15 mgr. de chlore.
2. — — (2^e édit.), pas traces.
3. — de VAN GELDER... 12 mgr. de chlore.
4. — de WEISZ..... Rien.

C'est-à-dire qu'en 1 et 3 les matières albuminoïdes ont fixé une quantité d'argent correspondant respectivement à 15 et 12 mgr. de chlore.

Dans le même ordre d'idées, nous avons trouvé, pour une solution d'albumine à environ 2,1 % en suivant les méthodes 1 et 3, respectivement 23,1 et 14,5 mgr. de chlore en plus que ce donne la méthode des cendres.

Dans la méthode 1, la lumière joue probablement un rôle par la réduction du sel d'argent qu'elle provoque, ce qui explique les erreurs encore plus grandes qu'avec la méthode 3. Comme il a été dit plus haut, VAN GELDER opère dans l'obscurité.

Voyons maintenant les résultats obtenus par VAN GELDER dans ses déterminations comparatives. Au moyen des chiffres publiés, nous avons composé le Tableau I. Dans ce tableau, nous ne reproduisons que les moyennes des chiffres obtenus par des déterminations faites en double. En outre, nous avons arrondi les chiffres jusqu'au 0,5 mgr. parce que les titrages ne permettent pas une précision plus grande.

M. VAN GELDER semble être d'une autre opinion, étant donné qu'il lit sur la burette jusqu'au centièmes du cm^3 et calcule le pourcentage du chlore jusqu'aux millièmes et même aux dix-millièmes du mgr.

TABLEAU I.

Mgr. de chlore dans 100 cm^3 de lait.

Date	Codex 2 ^e édit.	VAN GELDER	WEISZ.
27-3	93,5	—	109,5
28-3	93	—	106,5
29-3	93	105,5	105,5
30-3	87	103,5	96,5
31-3	92,5	106,5	100,5
3-4	91,5	105	103
4-4	93	107,5	105
5-4	94,5	105	104,5
6-4	93,5	106,5	107
7-4	94	103	105
8-4	92,5	104	106,5
10-4	94	108	105
11-4	92	107	103,5
12-4	93,5	105	109,5
13-4	95,5	106	109

M. VAN GELDER, se basant sur ses recherches, tire la conclusion que la méthode du Codex 2^e édit., donne des résultats pas suffisamment précis et est à condamner pour la pratique. D'après lui, elle donnerait des chiffres trop bas et, en outre, ne conviendrait pas pour le dosage direct de lait à pourcentage très élevé de chlore. VAN GELDER dit que sa méthode donne de bons résultats, mais que celle de WEISZ mériterait, tout de même, la préférence sur la sienne.

Il nous semblait utile d'examiner de plus près l'exactitude des conclusions de M. VAN GELDER et, dans ce but, nous avons fait quelques dosages comparatifs. Dans nos recherches, nous avons aussi suivi la méthode du Codex, 3^e édit. (14 b 2^e partie), d'après laquelle on opère comme suit : Dans un flacon, on introduit 200 cm³ de lait, on y ajoute 4 cm³ d'acide acétique (31/2 N.), on mélange et l'on met le flacon, bien fermé, dans un bain-marie, qu'on chauffe ensuite jusqu'à ébullition. Après refroidissement on filtre, on prélève 25 cm³ du sérum stérilisé et l'on titre le chlore d'après la méthode de VOLHARD.

Pour contrôle, nous avons, en même temps, fait tous les dosages du chlore suivant la méthode de cendres (Codex 3^e édit. 14 a), en opérant comme suit : On dessèche 25 cm³ de lait en présence d'un excès de chaux (environ 1 gr.) jusqu'à obtention d'un extrait sec qu'on incinère jusqu'à ce que les cendres soient d'un rouge foncé.

TABLEAU II.

Mgr. de chlore dans 100 cm³ de lait.

N ^o de l'échantillon	I Codex 1 ^{re} éd.	II Codex 2 ^e éd.	III Sérum acétique stérilisé	IV VAN GELDER	V WEISZ	VI Méthode des cendres
1	108,0	87,5	87,5	101,5		86,5
2	107,0	85,5	87,5	100,0		84,4
3	115,5	92,0	94,5	107,0	93,0	91,5
4	100,5	81,0	80,0	91,5	80,0	78,0
5	104,0	84,5	85,0	98,5	86,0	84,8
6 (1)		81,5	81,5	92,0	80,5	83,7
7	117,0	97,0	97,0	108,5	99,0	97,8
8	128,5	112,5	115,0	122,0	115,5	110,6
9	63,0	55,5		62,5	55,5	55,3
10		116,5		137,5	117,0	114,2
11		92,0		115,0	96,5	90,4

(1) Nous avons trouvé 81 mgr.,5 dans le sérum obtenu de ce lait par filtrage à travers une bougie de Chamberland. Le titrage n'est pas bien net à cause de la teinte jaunâtre du liquide filtré.

Les cendres sont mises dans de l'eau acidulée avec de l'acide nitrique et à ce mélange on ajoute 15 cm³ d'une solution normale décime de nitrate d'argent. Le titrage de l'excès se fait suivant la méthode de VOLHARD.

TABLEAU II bis.

Mgr. de chlore dans 100 cm³ de lait.

N° de l'échantillon	I Codex 1 ^{re} éd.	II Codex 2 ^e éd.	III Sérum acétique stérilisé	IV VAN GELDER	V WEISZ	VI Méthode des cendres
1	108,5	87,9	86,5	102,1		86,5
	107,8	87,9	87,9	100,7		86,5
	107,8	86,2	87,9	102,1		86,5
	108,5					
2	107,8	85,1	87,9	100,0		84,0
	106,4	86,5	86,5	100,0		85,1
		85,1	87,9			84,0
3	115,6	92,2	95,0	106,4	94,0	90,8
	114,9	92,2	93,5	107,8	92,0	92,2
4	100,7	80,8	79,4	90,8	79,0	78,0
	100,7	80,8	80,8	92,2	81,0	78,0
5	104,2	83,7	85,1	97,8	85,0	84,4
	104,2	85,1	85,1	99,3	87,0	85,1
6		82,2	80,8	92,2	80,0	83,7
		80,8	82,2	92,2	81,0	83,7
7	117,0	97,1	96,4	107,8	98,0	97,8
	117,0	97,1	97,8	109,2	100,0	97,8
		96,4	96,4			
		97,8				
		97,8				
8	127,6	112,0	114,9	121,9	116,0	110,6
	129,0	112,7	114,9	121,9	115,0	110,6
9	63,8	55,3		62,4	55,0	
	62,4	55,3		62,4	56,0	55,3
10		116,3		137,5	118,0	114,2
					116,5	114,2
11		92,2		114,9	97,5	90,0
					96,0	90,8

Le titrage. — Les résultats de nos recherches sont résumés dans le Tableau II, où tous les chiffres sont des moyennes d'au moins deux dosages.

Tous les chiffres obtenus sont mentionnés dans le tableau II *bis*.

Remarques.— Nos 1 et 8, lait de vache ; nos 3 et 4, lait d'une vache ayant la mamelle enflammée ; n° 3, lait du pis enflammé ; n° 4, lait de trois autres pis n'étant pas malades ; n° 9 est le même lait que celui du n° 8, mais dilué d'eau (une partie de lait pour une partie d'eau), nos 10 et 11, lait de chèvre contenant, respectivement, 3,5 ‰ et 4,3 ‰ de matières albuminoïdes ($6,37 \times N$ ‰).

Ce tableau nous montre une assez bonne concordance entre les chiffres des colonnes II, III, V et VI. La méthode de M. VAN GELDER ainsi que celle du Codex 1^{re} édition nous donnent des chiffres qui sont trop élevés. Pour les échantillons de lait de vache (nos 1-18) nous trouvons suivant la méthode de VAN GELDER, en moyenne 12 mgr., 4 en plus que par la méthode du Codex 2^e édit. Dans le Tableau I, nous voyons que M. VAN GELDER lui-même trouve une différence de 12 mgr., 8 comme moyenne de 13 dosages. Ces chiffres sont donc concordants. Pour les échantillons de lait de chèvre (Tabl. II, nos 10 et 11), les différences sont bien plus prononcées et atteignent 21 et 23 mgr. Ceci s'explique facilement par le pourcentage élevé des matières albuminoïdes dans ce lait.

Il nous reste à examiner comment M. VAN GELDER arrive à des résultats trop élevés en suivant la méthode de WEISZ. Nous croyons devoir l'attribuer à une application trop à la lettre de la méthode de WEISZ par M. VAN GELDER, qui aura négligé de faire entrer en ligne de compte la correction du témoin. Cette correction est assez importante dans une solution aussi faible que le sérum de lait, si le titrage du chlore se fait suivant la méthode de MOHR, comme c'est le cas dans le titrage qui nous occupe. Nous avons trouvé qu'il fallait environ 1 cm³/2 de la solution d'azotate d'argent (correspondant ici à 15 mgr. de chlore) pour faire apparaître la coloration en brun du chromate d'argent. Les produits chimiques employés pour clarifier le lait, et spécialement la soude caustique, peuvent évidemment aussi contenir du chlore ; c'est une raison de plus pour ne pas négliger la correction.

Le fait qu'on obtient des chiffres trop élevés dans les dosages du chlore avec les méthodes dans lesquelles la solution d'argent est mélangée au lait, avant l'élimination par filtration des matières albuminoïdes, fut également signalé, en 1917, par MM. HAMMER et BAILEY (4).

(4) *Agr. Exp. Stat. Iowa*, Techn. Bull. n° 41 (1917); analyse dans *Le Lait*, 3, p. 216 (1923).

D'après le résumé de leurs recherches dans *Le Lait* (nous n'avons pas lu la publication originale), ils opéreraient d'après la méthode suivante : on introduit 5 cm³ de lait dans une capsule en porcelaine et on y ajoute 50 cm³ d'eau et 1 cm³ d'une solution de chromate de potassium à 10 % ; ensuite on titre à l'aide d'une solution de nitrate d'argent d'une concentration telle que 1/10 de cm³ de cette solution correspond à 1 mgr. de chlore dans 100 cm³ de lait. Il n'est pas dit, s'il y a eu une correction pour le témoin. H. et B. ont trouvé des excédents variant entre 19,5 et 50 mgr.,5 de chlore par 100 cm³ de lait dans 49 dosages d'échantillons dans lesquels leur méthode fut comparée à celle des cendres. Ils arrivent à la conclusion que l'erreur est due à la présence de caséine et est d'autant plus grande que le pourcentage de caséine est plus élevé. (Il vaudrait mieux lire « matières albuminoïdes ») (note des auteurs). Ils disent, néanmoins, dans leurs conclusions, que les résultats du dosage de chlore d'après leur méthode sont suffisamment précis, déduction faite de 25 mgr. des chiffres trouvés par 100 cm³ de lait.

M. WEISZ nous donne un procédé semblable dans le *Schweizerische Milchzeitung*, juin 1922 ; il y simplifie sa première méthode et, tout comme HAMMER et BAILEY, titre le chlore dans du lait dilué au lieu de le faire dans le sérum du lait. Les chiffres obtenus suivant cette méthode seraient de 15 à 25 mgr. au-dessus de la réalité.

Conclusions. — I. Toutes les méthodes de dosage de chlore dans le lait dans lesquelles la détermination du chlore s'opère dans le lait même, sans élimination préalable des matières albuminoïdes (Codex 1^{re} édit., VAN GELDER, HAMMER et BAILEY et la méthode simplifiée de WEISZ), donnent des résultats trop élevés et sont, par conséquent, à rejeter.

2. Les erreurs des méthodes mentionnées en 1 varient avec le pourcentage des matières albuminoïdes du lait ; ce ne sont donc pas des erreurs à valeur constante.

3. Les méthodes du Codex, 2^e édit. (sub. 13 b) et du Codex, 3^e édit. (sub. 14 b « sérum acétique stérilisé ») donnent des résultats se rapprochant suffisamment de la réalité.

4. Il en est de même de la méthode de WEISZ, à condition qu'on applique une correction pour le témoin ; si on néglige cette correction, on obtient des chiffres qui sont trop élevés de ± 15 mgr.

5. La méthode du Codex 2^e édit., sub. 13 b, dépasse en simplicité toutes les autres et mérite la préférence pour la pratique.