

LE LAIT

REVUE GÉNÉRALE DES QUESTIONS LAITIÈRES

SOMMAIRE

Mémoires originaux :		3 ^o Brevets	844
L. PANCHAUD. — Sur l'augmentation anormale de l'indice de réfraction du sérum chlorocalcique des laits aigris	777	Bulletin bibliographique :	
A. SCHOONJANS. — Note sur le dosage de la matière grasse dans les poudres de lait	782	1 ^o Livres	846
Ch. PORCHER. — Le procès de la matière grasse du lait (à suivre).	785	2 ^o Journaux, Revues, Sociétés savantes	847
Bibliographie analytique :		Documents et informations :	
1 ^o Livres	804	L. ROLLAND. — Le concours laitier de Laguiole	848
2 ^o Journaux, Revues, Sociétés savantes	808	Ch. PORCHER. — Coup d'œil sur quelques concours laitiers et beurriers	851
		Les méthodes officielles américaines d'analyse du lait (à suivre)	863

MÉMOIRES ORIGINAUX ⁽¹⁾

SUR L'AUGMENTATION ANORMALE DE L'INDICE DE RÉFRACTION DU SÉRUM CHLOROCALCIQUE DES LAITS AIGRIS

par L. PANCHAUD

Docteur ès-sciences

Chimiste au Laboratoire cantonal de Genève (Contrôle des denrées alimentaires)

Lorsqu'on prépare le sérum chlorocalcique, selon ACKERMANN (2), d'un lait âgé de deux jours ou plus et dont l'acidité est supérieure à 10°, on obtient un sérum trouble. La détermination de son indice de réfraction, si utile pour caractériser le « mouillage », n'est possible qu'après filtration, alors que le sérum du même lait frais était clair et n'avait pas besoin d'être filtré. On remarque aussi que l'indice de réfraction du sérum augmente avec l'acidité du lait.

Cette circonstance est de nature à cacher un léger mouillage du lait si, l'échantillon étant remis à l'expert deux ou trois jours après le prélèvement, on n'a pas pris la précaution de lui ajouter quelques gouttes de formol ou un autre agent conservateur.

Acidité du lait Réfraction du sérum

7,7	39,4	Lait frais.
17,1	40,8	— après 1 jour.
30,0	41,7	— après 2 jours.
34,0	41,5	— après 3 jours.

(1) Reproduction interdite sans indication de source.

(2) *Le Lait*, 1923, t. III, p. 259.

L'acidité est exprimée en degrés SOXHLET-HENKEL, les indices de réfraction en divisions du réfractomètre à immersion de ZEISS.

A première vue, ce résultat paraît assez surprenant. En effet, au cours de la fermentation spontanée du lait, une partie du lactose est transformée en acide lactique dont le pouvoir réfringent est plus faible que celui du lactose qui a disparu. On devrait donc observer une diminution de l'indice de réfraction.

Rappelons qu'une solution de lactose à 5 % par exemple, a un indice de réfraction de 33,6 ($n_d = 1,34023$) et qu'une solution correspondante d'acide lactique à 5 % n'a plus qu'une réfraction de 30,4 ($n_d = 1,33911$).

L'explication la plus plausible de cette anomalie a été formulée par KREIS : sous l'influence des bactéries lactiques peptonisantes, il se formerait, aux dépens de la caséine, des peptones qui ne précipiteraient plus avec le chlorure de calcium ajouté pour la préparation du sérum. Ces peptones restant en solution dans le sérum élèveraient son indice de réfraction.

Cette explication trouvait confirmation dans les faits suivants :

1° Le sérum chlorocalcique des laits aigris précipite plus fortement que le sérum de lait frais avec les réactifs généraux des protéiques (acide phosphotungstique, tannin), sa teneur en azote augmente ;

2° Si on ensemence un sérum de lait frais au moyen de bactéries lactiques et détermine la réfraction après un, deux et trois jours, on constate que la réfraction diminue alors que l'acidité augmente.

Acidité du sérum	Réfraction du sérum	
4,0	39,6	Sérum frais.
10,8	39,2	— après 1 jour.
12,0	39,0	— après 2 jours.
14,0	38,8	— après 3 jours.

Le sérum frais ne contenant pas de caséine et des traces seulement d'albumine, il n'a pu se former de peptones non précipitables avec le chlorure de calcium, l'acide lactique formé agit donc comme seul facteur modificateur sur la réfraction et l'abaisse.

Si l'on détermine parallèlement la réfraction du sérum chlorocalcique et du sérum chloromercurique selon AMBUHL du même lait frais et aigri, on obtient par exemple (1).

	Acidité du lait	Sérum chlorocalcique		Sérum chloromercurique	
		Réfraction	Protéiques N×6,25%	Réfraction	Protéiques N×6,25%
Lait frais	9,0	39,0	0,291	42,1	0,218
— après 1 jour	22,0	40,5	0,350	41,8	0,203

(1) *Mitteilungen aus dem Gebiete der Nahrungsmitteluntersuchung*, 1919, t. X, p. 58 (analysé dans *le Lait*, 1921, t. I, p. 516).

L'indice de réfraction du sérum chloromercurique diminue alors que l'acidité du lait augmente. La teneur en azote de ce sérum restant approximativement constante, on peut admettre que les peptones résultant de l'action des bactéries peptonisantes sont précipitées par le réactif mercurique; de ce fait, seule l'action de l'acide lactique entre en jeu et la réfraction diminue.

On prépare le sérum chloromercurique en ajoutant à 30 c. de lait, 0,3 cc. de réactif mercurique; on agite fortement et filtre. Le sérum, même si le lait est fortement aigri, filtre très rapidement et très clair. On obtient le réactif mercurique en dissolvant dans un ballon jaugé de 100 cc., 125 gr. HgCl_2 puriss. dans de l'acide chlorhydrique $d = 1,184$ (contenant 36 gr. HCl dans 100 gr.), on complète à 100 cc. avec de l'acide de même concentration. 100 cc. de réactif contiennent 125 gr. HgCl_2 et 91 gr. d'acide chlorhydrique $d = 1,184$, soit 32,75 gr. HCl pur. Entre la réfraction du sérum chloromercurique et chlorocalcique d'un même lait, il y a une différence de 3,3 divisions du réfractomètre à immersion (ou 0,00127 si les réfractions sont exprimées en n_d).

De nombreux auteurs ont aussi constaté l'augmentation de la réfraction du sérum chlorocalcique, notamment en dernier lieu DROST (1), mais tous ont arrêté leurs essais après trois ou quatre jours, sans doute parce que, pour l'expert, les laits caillés n'ont plus qu'un intérêt minime et que l'indice de réfraction perd toute signification précise pour le jugement du mouillage. Cependant si l'on examine les chiffres du premier tableau, on remarque que l'indice de réfraction du sérum chlorocalcique après avoir augmenté et atteint un maximum paraît rester stationnaire. Il était dès lors intéressant de savoir ce qui se passerait après un laps de temps plus long. J'ai alors déterminé pendant vingt-cinq jours le chiffre réfractométrique des deux sérums d'un lait et dosé l'acidité, puis les teneurs initiales et finales des sérums en substances azotées selon KJELDHAL.

On obtient les résultats suivants :

Après jours.	Acidité du lait	Sérum chlorocalcique		Sérum chloromercurique	
		Réfraction	Protéiques $N \times 6,25\%$	Réfraction	Protéiques $N \times 6,25\%$
0	6,6	39,1	0,227	42,4	0,216
2	35,6	40,9	»	41,5	»
3	40,4	41,0	»	41,4	»
5	42,4	41,0	»	41,3	»
6	44,0	40,9	»	41,2	»
8	49,0	40,6	»	41,0	»
12	64,0	38,4	»	38,6	»
19	88	37,0	»	36,8	»
25	102	36,8	1,302	36,5	0,603

(1). *Milchwirtschaftliche Forschungen*, 1923, t. I, p. 21.

A partir du dixième jour, la fermentation devenant gazeuse, les chiffres d'acidité n'ont plus qu'une valeur relative. L'examen de ce tableau montre que :

Sérum chlorocalcique. — A partir d'un certain chiffre d'acidité du lait (40°), la réfraction reste stationnaire, puis diminue régulièrement jusqu'à atteindre des valeurs inférieures à celle du début, *alors que la teneur en azote a considérablement augmenté.*

Sérum chloromercurique. — Dès le début, la réfraction diminue lentement et régulièrement, *alors même que la teneur en azote du sérum augmente*, moins fortement il est vrai que dans le sérum chloromercurique.

Etant donné que le complexe caséine-calcium est très labile et cède facilement son calcium, il est logique d'admettre :

Sérum chlorocalcique. — L'acide lactique formé aux dépens du lactose, sature la chaux de la caséine, le lactate de calcium qui en résulte est soluble dans le sérum dont il augmente la réfraction. Lorsque toute la chaux de la caséine est saturée (ce qui a lieu lorsque l'acidité du lait atteint 35-40°), l'acide lactique entre comme tel en solution dans le sérum, et la réfraction commence à baisser alors que l'acidité du lait continue d'augmenter. Il y aurait lieu de tenir compte de l'action solubilisatrice de l'acide lactique sur les phosphates magnésiens, mono et bicalciques, ainsi que sur le phosphate tricalcique résultant de l'action du chlorure de calcium sur ces deux derniers sels. La résultante de ces processus concourt indubitablement à l'élévation du chiffre réfractométrique du sérum chlorocalcique.

Sérum chloromercurique. — Le réactif mercurique étant très fortement acide (0,3 cc. de ce réactif introduisent dans 30 cc. de lait une quantité d'acide chlorhydrique capable de saturer 2,5 gr. de CaO par litre de lait), le lactate de chaux formé pendant la fermentation cède son acide lactique, de telle façon que le tableau salin du sérum reste toujours le même (ce qui n'a pas lieu avec le sérum chlorocalcique); la réfraction baisse régulièrement alors même que le taux des substances azotées du sérum augmente.

Pour démontrer le bien-fondé de cette explication : la formation de lactate de calcium dans le sérum chlorocalcique et son résultat sensible, l'élévation de l'indice de réfraction, il suffit de faire varier seulement un facteur : la concentration de l'acide lactique dans les divers échantillons d'un même lait. On ne se trouve pas ainsi, il est vrai, dans des conditions identiques à celles de la fermentation spontanée, puisque le taux du lactose reste le même dans tous les échantillons. C'est pour cette raison qu'on devra, s'il ne se forme pas de lactate de calcium, observer une augmentation régulière et identique des réfractions des deux sérums chlorocalcique et chloro-

mercurique, les échantillons renfermant respectivement la même proportion d'acide lactique.

Dans des ballons jaugés de 100 cc., j'ai introduit 98 cc. de lait, puis 0 et approximativement 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,7 ; 1,0 et 1,5 cc. d'une solution d'acide lactique renfermant environ 75 gr. acide lactique dans 100 gr., puis complété à 100 cc. avec de l'eau. Sur chaque échantillon, j'ai déterminé l'acidité et la réfraction des sérums calcique et mercurique, et obtenu :

Acidité	Sérum CaCl ²	Sérum HgCl ²	Différence entre les réfractions des sérums
—	—	—	—
6,4	38,7	41,9	3,2
9,2	39,1	42,0	2,9
12,8	39,8	42,2	2,4
17,6	40,9	42,5	1,6
20,0	41,6	42,7	1,1
25,2	42,3	43,0	0,7
35,4	43,2	43,6	0,4
42,8	44,0	44,0	0
54,8	45,3	45,3	0

A partir du troisième échantillon, les sérums chlorocalciques sont troubles et doivent être filtrés pour la lecture de l'indice de réfraction.

On observe que la réfraction du sérum chlorocalcique augmente d'abord par bonds irréguliers, puis ensuite régulièrement, alors que chez le sérum chloromercurique l'augmentation est très régulière, dès le début.

S'il ne se forme pas de lactate de chaux dans le sérum chlorocalcique, on doit constater une différence constante de 3,3 divisions entre les réfractions des deux sérums du même lait. Or ces différences ne sont pas constantes ; à partir de 42° d'acidité du lait, vraisemblablement au moment où toute la chaux de la caséine est saturée par l'acide lactique, les différences s'annulent et les deux sérums ont la même réfraction. On est bien forcé d'admettre que l'acide lactique a d'abord passé à l'état de lactate de chaux, qui est resté en solution dans le sérum calcique et a élevé son indice de réfraction dans une proportion plus forte que l'acide lactique ajouté le ferait attendre. Lorsque toute la chaux de la caséine est saturée, l'acide entrant alors comme tel en solution, la réfraction augmente dans la proportion attendue.

Dans le sérum chloromercurique, grâce à l'acide chlorhydrique libre que contient le réactif mercurique, le lactate de calcium est décomposé en acide lactique, et la réfraction augmente dans les proportions attendues. Si maintenant on se reporte aux conditions de la fermentation spontanée du lait, dans laquelle le lactose disparaît pour faire place à de l'acide lactique, on est en droit d'admettre

que l'augmentation paradoxale de l'indice de réfraction du sérum chlorocalcique des laits aigris est due principalement à la formation de lactate de chaux aux dépens de la caséine. Le lactate de chaux reste en solution dans le sérum, en élève la réfraction, jusqu'à ce que toute la chaux de la caséine soit saturée. Ce point atteint, la réfraction baisse, reprend la valeur qu'elle avait primitivement pour le lait frais, puis diminue encore.

NOTE SUR LE DOSAGE DE LA MATIÈRE GRASSE DANS LES POUDRES DE LAIT

par Albert SCHOONJANS

Docteur en sciences naturelles, Chimiste expert près les Tribunaux, Bruxelles

Les chimistes qui ne sont pas spécialistes en matière de lait et de beurre continuent à appliquer aux poudres de lait le procédé de GERBER ordinaire pour le dosage de la matière grasse.

Il a été démontré, il y a de longues années, que cette méthode fournit des chiffres trop bas. Elle a été remplacée par le procédé *Gottlieb*, modifié par *Röse*, lequel consiste, en substance, en ceci :

Méthode Gottlieb-Röse (1). — Dans un tube gradué de construction spéciale, on introduit successivement 1 gr. de poudre de lait et 9 cc. d'eau chaude, puis, après avoir agité vivement, 2 cc. d'une solution d'ammoniaque (6 fois normale), 10 cc. d'alcool, 25 cc. d'éther sulfurique et 23 cc. d'éther de pétrole. Au bout d'une heure de repos, lorsque le liquide s'est complètement éclairci en ce sens que la solution aqueuse sous-jacente ne présente tout au plus qu'une faible opalescence, sans aucun dépôt floconneux, on mesure le volume de la solution étherée surnageante dans le tube, ce qui se fait par simple lecture et soustraction des deux niveaux. On note ce volume, on en prélève à la pipette 30 cc. que l'on fait évaporer dans une petite capsule exactement pesée au préalable. Le résidu est desséché à l'étuve à 100° C. jusqu'à poids constant, puis pesé.

Le poids de la graisse ainsi trouvé est exprimé en décigrammes et rapporté à la totalité du volume d'éther. On obtient ainsi le pourcentage.

C'est cette méthode *Gottlieb-Röse*, que nous avons connu dès sa publication, que nous avons toujours appliquée jusqu'en ces derniers temps.

Au mois de décembre de l'année dernière, des divergences entre

(1) *Zeitschrift f. analyt. Chemie*, 1893, p. 252. — *Zeitschr. f. Untersuch. Nahr. u. Genussmittel*, 1905, t. IX, p. 531.