

LE LAIT

REVUE GÉNÉRALE DES QUESTIONS LAITIÈRES

SOMMAIRE

Mémoires originaux :

- L. BARTHE et E. DUFILHO. — Elimination du sodium et du chlore dans le lait de vache. Fraude du lait par addition de sel de sodium. 817
- L. AUGER. — Recherches sur l'influence de la sécrétion lactée sur l'organisme. Le syndrome hypoglycémique et la fièvre vitulaire de la vache (*à suivre*). 824
- E. LOBSTEIN et J. WALLART. — Les laits de Sundgau. Recherches sur les variations du taux des chlorures et la présence des nitrates. 835
- A. NEUKOMM. — Le contrôle bactériologique du lait par la méthode de Skar (*fin*). 943
- E. BOURGEOIS. — Contribution à l'étude des leucocytes du lait et essai de leucocyto-diagnostic des

différents états physiologiques et pathologiques de cette sécrétion (*fin*). 851

Bibliographie analytique :

- 1^o Les Livres. 864
- 2^o Journaux, Revues, Sociétés savantes. 870

Bulletin bibliographique :

- 1^o Les Livres. 902
- 2^o Journaux, Revues, Sociétés savantes. 904

Documents et informations :

- INGERSLEV. — La propreté méticuleuse dans l'alimentation des nourrissons. 908
- La Commission Scientifique internationale du lait de l'Institut International d'Agriculture de Rome. 911

MÉMOIRES ORIGINAUX ⁽¹⁾

ELIMINATION DU SODIUM ET DU CHLORE DANS LE LAIT DE VACHE

Fraude du lait par addition de sels de sodium

par M. L. BARTHE,

Professeur de toxicologie et d'hygiène appliquée à la Faculté de médecine,
Correspondant national de l'Académie de médecine

et M. E. DUFILHO,

Préparateur du cours.

Jusqu'à ces derniers temps, le dosage simultané du chlore et du sodium dans le lait de vache n'avait jamais été effectué. Dans une note présentée à l'Académie des Sciences, séance du 7 juin 1926, par M. le Professeur DESGREZ, nous avons signalé que cette double détermination était du plus haut intérêt, en vue de la diagnose rapide et précise de la fraude du lait par addition de carbonate ou bicarbonate de soude, de chlorure de sodium, ou, en général, d'un sel quelconque de sodium. Dans deux mémoires originaux, publiés dans le Bulletin des travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux (2), nous avons exposé, dans

(1) Reproduction interdite sans indication de source.

(2) Bulletin des Travaux de la Société de Bordeaux, 1926, T. III, pages 162 et suiv., et id. 1926, T. IV, pages 218 et suiv.

tous leurs détails, la méthode de STRENG-BLANCHETIÈRE pour le dosage du sodium, ainsi que les différentes méthodes de dosage du chlore ; nous avons indiqué les modifications que nous croyions devoir apporter à la méthode de BLANCHETIÈRE, modifications qui, sans infirmer en rien les résultats qu'il avait précédemment exposés (1), ne font que les confirmer, et rendent cette méthode d'une application plus générale et plus facile.

Nous renvoyons les chimistes que cette question intéresse à nos précédents mémoires, en ce qui concerne la préparation du réactif, la précipitation du sodium, la récolte du précipité, ainsi que les applications de la méthode au dosage du sodium dans les eaux minérales et les différents liquides biologiques (sang, urine, etc.) autres que le lait de vache. Le dosage séparé du Cl et du Na dans ces différents liquides conduit à des conclusions tout à fait imprévues, et de la plus haute importance.

Nous nous contenterons ici de décrire l'application au lait de vache de cette méthode qui permet à tout chimiste possédant un outillage des plus rudimentaire, de dépister, avec rapidité et précision, la fraude du lait par addition d'un sel quelconque de sodium.

DÉTERMINATION QUANTITATIVE DU SODIUM DANS LES LAITS ADDITIONNÉS DE CARBONATE OU DE BICARBONATE DE SOUDE

Le dosage du sodium dans les laits additionnés de carbonate ou de bicarbonate de soude revêt une grande importance, qui a échappé jusqu'à ce jour à l'attention des hygiénistes. Il est à la connaissance de tous que beaucoup de laitiers, pour permettre la conservation du lait, ont l'habitude de l'additionner de bicarbonate de soude. Si cette addition, — disons plutôt cette fraude —, n'a pas de répercussion sur la santé des adultes, il n'en est pas de même sur le système digestif des jeunes enfants, et surtout des nourrissons. Ne serait-ce pas là une des causes de la mortalité infantile, qui continue à exercer ses ravages, en dépit de la lutte dirigée contre elle ? La carence de la méthode officielle pour reconnaître les laits fraudés par addition de carbonate ou de bicarbonate de soude est connue des chimistes : M. le professeur CHELLE en a fourni la preuve récemment (2).

Le dosage du sodium, seul élément stable des carbonates de soude, effectué par notre méthode, nous a permis de déceler cette fraude.

Nous avons dû déterminer à la fois le coefficient de sodium et le coefficient de chlore existant dans un lait normal, sain, résultant d'une traite intégrale. Les laits qui nous ont servi pour nos nombreuses expériences ont été traités devant nous : ils provenaient des étables DARNAJOU, à Bordeaux, de M. F. DE FILLEY, et de l'un de nous, à Baron (Gironde).

(1) A, Blanchetière, Bull. Soc. Chim. 9-4, 1923, p. 807 et suiv.

(2) Chelle - Bulletin des Travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux, II. 1926, page 70.

Pour le dosage du sodium dans le lait, il y a des modifications à apporter, suivant que le lait est *pur*, additionné de *carbonate ou de bicarbonate de soude*, ou additionné de carbonate ou de bicarbonate de soude et de *bichromate de potasse* (service des prélèvements). On envisagera donc ces différents cas.

A. Lait normal, ou carbonaté, mais non bichromaté. — Le dosage du sodium dans un tel lait s'effectue de la façon suivante :

50 cc. de lait sont additionnés de 5 cc. d'acide chlorhydrique officinal, et le lait est fortement agité. Au bout de cinq minutes environ, on filtre sur filtre plissé, au-dessus d'une éprouvette à pied de 60 cc. On repasse sur filtre, cinq ou six fois, les premiers centimètres cubes du filtrat jusqu'à ce que le lactosérum soit aussi peu opalescent que possible. On recueille dans une capsule 27 cc, 5 de filtrat, correspondant à 25 cc. de lait. On neutralise l'excès d'HCl par de l'ammoniaque pure, puis on rétablit l'acidité au moyen de 0 cc. 5 d'acide acétique. On ajoute 10 cc. de réactif A. de BLANCHETIÈRE (acétate d'uranium), on porte à l'ébullition ménagée pendant cinq minutes en agitant ; ce qui reste de caséine se coagule, en même temps que se forme le précipité de phosphate d'urane. On refroidit la capsule et son contenu ; puis on transvase la totalité des liquides dans l'éprouvette graduée. On rince la capsule à l'aide d'un agitateur muni d'un caoutchouc à son extrémité, et de quelques centimètres cubes d'eau distillée. On réunit les eaux de lavage au liquide de l'éprouvette, on agite, et l'on prélève, par filtration, la moitié du volume du liquide, correspondant à 12 cc. 5 de lait (ce volume est, en général, de 20 cc.). Le liquide est placé dans une éprouvette à pied de 250 cc. avec 10 fois son volume de réactif urano-magnésien de BLANCHETIÈRE. On amorce la cristallisation ; on filtre après une demi-heure pour recueillir le précipité de sel de STRENG, correspondant à 12 cc. 5 de lait. On divise son poids par 60,43 ; on ramène les résultats au litre de lait, en multipliant le poids de Na par 80.

B. Lait bichromaté et bicarbonaté. — La précipitation intégrale du bichromate s'opère sous forme de sesquioxyde de chrome, à l'ébullition, en alcalinisant le lactosérum chlorhydrique au moyen d'ammoniaque pure. Ce procédé est indiqué par TREADWELL (1) pour la précipitation des chromates accompagnés de phosphates, ceux-ci devant se trouver dans le précipité. Mais, pour précipiter complètement l'acide phosphorique du lait, nous avons reconnu qu'il était indispensable d'ajouter, après la précipitation du chromate par NH_3 , de l'acétate d'uranium et de chauffer ; en effet, l'ammoniaque ne précipite qu'incomplètement les phosphates dans le lait. Les deux conditions nécessaires à la précipitation sont ainsi réalisés : il faut, pour l'obtenir, une légère alcalinité

(1). F.-A. Treadwell. Analyse quantitative. 1912, p. 96.

ammoniacale, en présence d'un large excès de chlorure d'ammonium ; ce dernier provient de la saturation de HCl en excès, dont le lait a été primitivement additionné en vue de la coagulation de la caséine. Après cinq minutes d'ébullition, au maximum, le chrome est précipité sous forme de sesquioxyde hydraté, verdâtre et colloïdal. On refroidit la capsule ; on note le volume du liquide, auquel on a ajouté les eaux de lavage ; on en prélève la moitié par filtration ; on additionne le filtrat de $\frac{1}{2}$ centimètre cube d'acide acétique, et l'on continue comme plus haut, par les précipitations successives des phosphates et du sodium.

Si l'on a pris 50 cc. de lait, le volume final de liquide, prêt à recevoir le réactif urano-magnésien, correspond à 6 cc. 25 de lait, et le résultat sera ramené au litre en multipliant par 160.

Dans les deux cas (lait bichromaté ou non bichromaté), pour déterminer la quantité de sel de sodium frauduleusement ajoutée par litre de lait, il est indispensable de connaître la teneur normale du lait de vache en sodium.

LE SODIUM NORMAL DU LAIT DE VACHE

α) Dans un troupeau de vaches hollandaises, le sodium normal trouvé a été de 0 gr. 345 ‰ (moyenne de nombreuses analyses).

β) Dans un troupeau de vaches bordelaises, il atteignait, en moyenne, 0 gr. 445 ‰.

γ) Dans un lait d'une seule vache bordelaise, provenant du commencement de la traite, ce chiffre s'est élevé à 0 gr. 484 ‰.

δ) Dans le lait de la même vache, à la fin de la traite, il devient égal à 0. 432 ‰.

En résumé, on peut dire que le chiffre normal du sodium dans le lait de vache ne dépasse jamais 0 gr. 50 par litre. Par suite, tout lait dont la teneur en sodium dépasse 0 gr. 50 est susceptible d'être considéré comme fraudé par addition d'un sel quelconque de sodium.

LE CHLORE NORMAL DU LAIT DE VACHE

La proportion de chlore éliminé est toujours supérieure à celle du sodium : en voici des exemples :

	Sodium	Chlore
Lait de vache bordelaise de 10 ans	0,484	1,189
» » »	0,345	1,280
» » »	0,426	1,1313
» gâtinaise de 6 ans	0,456	1,136
Lait de troupeau de vaches en partie bordelaises	0,330	1,278

Pour asseoir nos résultats, et éviter les critiques faites aux méthodes de dosages du chlore habituellement utilisées, nous avons adopté celle de O. DRECHSEL (1) : « On met la solution du chlorure (obtenu par

(1) Chimie analytique de E. P. Treadwell, T. II, 1912, p. 664.

coagulation des albuminoïdes avec métaphosphate de soude et acide sulfurique) dans une fiole jaugée de 200 cc. On ajoute un excès de nitrate d'argent N 10 ; on acidule légèrement avec de l'acide nitrique ; on bouche le ballon, et on agite jusqu'à ce que le précipité se soit rassemblé et que la solution surnageante soit devenue claire. On amène au trait de jauge avec de l'eau ; on prélève 50 cc. ou 100 cc. de la solution. On ajoute 1 à 2 cc. de solution d'alun de fer et d'ammonium, et on titre l'excès d'argent avec une solution de sulfocyanure N 10. » Et, comme l'écrit l'auteur, les résultats obtenus ne laissent rien à désirer.

Concurremment avec cette méthode, nous avons utilisé le procédé DENIGÈS-LAUDAT (précipitation du chlore directement dans le lait, au moyen d'un excès de nitrate d'argent, en présence d'acide azotique azotique et de permanganate de potasse saturé). Les résultats ont été identiques aux précédents.

L'élimination du NaCl dans le lait présente une très grande importance, comme l'a montré M. Ch. PORCHER dans son judicieux Mémoire (1), car le chlorure de sodium règle l'équilibre osmotique dans l'économie animale : il y joue un rôle prépondérant. De plus, comme le fait justement remarquer M. Ch. PORCHER, dans une note du même Mémoire, p. 17 : « Bien qu'il s'agisse en général de NaCl, il serait peut-être plus exact de parler de Cl, car ce dernier peut être parfois salifié par du potassium ; ce sera le cas lorsque les sels de potassium sont abondants dans l'alimentation. » On aurait pu supposer que le lait des vaches ayant ingéré sans excès du chlorure de sodium ou pacageant dans les prés salés pouvait donner des chiffres de chlore et de sodium sensiblement plus élevés que les proportions de ces éléments trouvées dans les conditions habituelles.

Il n'en est rien. Déjà, avant nos expériences, nous avons eu l'occasion de lire sous la plume de M. Ch. GIRARD (2) : « ... A la dose de 50 à 60 grammes par jour, l'influence du sel marin dans la composition du lait est presque nulle ; quand la quantité de sel est augmentée, il n'en est plus de même ; l'emploi de 100 et 120 grammes par jour augmente, paraît-il, la quantité de lait sécrété. »

Plus récemment, d'après *Le Lait*, 1923, p. 21, M. PAGÈS, dans sa Thèse de doctorat ès-sciences, Paris, 1894, disait : « Il ne faudrait pas mesurer l'action des aliments à la proportion de chlore qu'ils renferment. Des vaches paissant dans les marais d'Aigues-Mortes mangent des plantes très salées, alors que leur lait n'a que 0,7 de Cl au litre... En donnat 60 gr. de NaCl par jour aux vaches, on n'augmente pas le chlore de leur lait. »

(1) Ch. Porcher. Du chlorure de sodium dans le lait (in *Le Lait*, Janvier 1923, n° 1, p. 11).

(2) Documents sur les falsifications alimentaires de la Préfecture de police et sur les travaux du Laboratoire municipal : 2^e rapport, nouveau tirage, p. 312.

Cependant, nous avons entrepris trois séries d'expériences, à quinze jours d'intervalle, sur une vache bordelaise en bonne santé. Nous lui avons fait ingérer successivement et sans rien changer à son régime habituel, au début de ces trois périodes, 25 grammes, 50 grammes et 100 grammes de sel marin mélangé de son humide.

		Sodium	Chlore
I. Ingestion de 25 gr. de NaCl	Avant	0,188	1,27
	Après 12 heures	0,304	1,42
	Après 18 heures	0,312	1,491
II. Ingestion de 50 gr. de NaCl	Avant	0,426	1,313
	Après 12 heures	0,39	1,260
	Après 18 heures	0,492	1,331
III. Ingestion de 100 gr. de NaCl	Après 12 heures	0,515	1,17
	Après 18 heures	0,83	1,741

La troisième analyse confirmerait l'opinion émise par M. Girard : l'ingestion de 100 grammes de NaCl est une dose susceptible d'incommoder une vache : car cette même vache, qui n'avait pas été mise à boire plus qu'à son habitude, n'a fourni pendant trois jours que la moitié environ du lait qu'elle donnait les jours précédents. Il n'y a donc pas lieu de tenir compte de ces derniers résultats.

Quant aux doses de 25 grammes et de 50 grammes, elles sont de beaucoup supérieures à celles que peuvent ingérer journellement des vaches pacageant dans les marais salants. D'ailleurs, jusqu'à ce jour on n'a jamais signalé de différences dans les éléments composant le lait des vaches pacageant dans les prés salés et celui des vaches nourries à l'étable.

D'après les moyennes des résultats analytiques ci-dessus, il devient facile de déterminer si un lait de vache a été frauduleusement additionné de chlorure de sodium (*a*) ou d'un sel de sodium autre que NaCl (*b*).

En effet, un litre de lait d'une vache saine, alimentée avec des fourrages habituels, ne renferme *jamais plus de 0 gr. 50 de sodium (indice de sodium), ni de 1 gr. 50 de chlore (indice de chlore)*, et le rapport NaCl ne dépasse jamais $\frac{1}{3}$, soit 0,339.

a) L'addition de 1 gramme de NaCl à un litre de lait augmente :

1^o L'indice de chlore de 0 gr. 606.

2^o L'indice de sodium de 0 gr. 393.

L'indice de chlore devient alors, avec ce lait ainsi fraudé :

$$1,5 + 0,606 = 2,106.$$

L'indice de sodium devient égal à :

$$0,5 + 0,393 = 0,893.$$

Il est donc permis de conclure, du fait de l'augmentation simultanée des deux indices de chlore et de sodium, à la falsification du lait par addition de NaCl.

b) L'addition de 1 gr. de CO^3NaH à un litre de lait augmente l'indice

de sodium de 0,2738, sans que l'indice de chlore soit modifié. L'indice de sodium devient alors :

$$0,5 + 0,2738 = 0,7738,$$

tandis que l'indice de chlore reste égal à 1,5 ; et la conclusion suivante s'impose : fraude par addition de bicarbonate de soude, ou de tout autre sel de sodium autre que le chlorure. Dans ces conditions, la différence entre le poids total P de sodium, obtenu en divisant par 60,43 le poids de sel de STRENG rapporté au litre, et le sodium normal $P' = 0,500$ (indice maximum que nous n'avons, d'ailleurs, jamais atteint), donne le poids p de sodium ajouté, et $p \times 84 = p \times 3,652$ correspond au poids de bicarbonate de soude ajouté ($\text{CO}^3\text{NaH} = 84$).

Enfin, l'examen du rapport $\frac{\text{indice de sodium}}{\text{indice de chlore}}$ a une certaine importance. Le rapport $\frac{\text{Na}}{\text{Cl}}$ du NaCl pur est égal à 0,676 ; par conséquent, si l'on additionne 1 litre de lait de vache de doses croissantes de NaCl, le rapport $\frac{\text{Na}}{\text{Cl}}$ d'un lait salé n'atteindra jamais 0,676 ; tandis que si

l'on ajoute seulement 2 grammes de bicarbonate de soude à un litre de lait de vache, le rapport $\frac{\text{Na}}{\text{Cl}}$ du lait bicarbonaté devient *sensiblement* égal à l'unité : $0,5 + \frac{2 \times 0,2738}{1,500}$. Il devient *supérieur* à l'unité dès

que l'on ajoute plus de 3 grammes de CO^3NaH par litre.

De plus, tous nos dosages de Cl et de Na, effectués jusqu'ici, corroborent les vues de M. Ch. PORCHER exposées ci-dessus : ils montrent que les proportions de Na trouvées sont insuffisantes pour salifier le Cl, qui doit donc s'éliminer en outre sous une autre forme soluble. Dans ces conditions, il résulte nécessairement que les proportions de NaCl annoncées par les différents auteurs comme entrant dans les compositions des divers liquides biologiques se nont pas celles qui y existent réellement, et que, par suite, beaucoup de facteurs ou indices faisant état de la quantité de NaCl devraient être modifiées. (C.M.S., par exemple).

En résumé, la détermination des indices de chlore et de sodium par les méthodes que nous avons indiquées, permet de reconnaître l'adulteration du lait par addition de chlorure de sodium, de carbonate de soude, ou de tout autre sel de sodium.

Nous poursuivons des recherches similaires dans le lait de femme et les laits de femelles d'animaux.