

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BARTHEL C., Arkw För Kemi, Mineralogi Och Geologi. Vol. 9, N° 19, Résumé in *Milchwirtschaftliche Forschungen*. Vol. 4, Part. 1-2, janvier 1927.
- [2] BENTON A. G., *Fundamentals of Dairy Science*, 1928, page 298.
- [3] COLE W. E., *Agricultural Progress*, 1928, Vol. 5, page 84.
- [4] ELLENBERGER H. B., BOND M. C., ROBERTSON A. H. et MOODY R. I., *Agricultural Experiment Station, Vermont*, février 1917, Bulletin N° 264.
- [5] GRIMES M. et LYONS J., *Journal of the Department of Agriculture, Irish Free State*, 1927, Vol. 26, N° 3.
- [6] GRIMES M., *World's Dairy Congress, London*, 1928.
- [7] GRIMES M., BOYD-BARRETT H. S. et REILLY J., *Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society*, mai 1927, Vol. 18 (N.S.), N° 38.
- [8] HANKE, *Milchwirtschaftliche Forschungen*, septembre 1925, Vol. 2, N° 6.
- [9] HASTINGS E. G., DAVENPORT A. et WRIGHT W. H., *Journal of Dairy Science*, 1922, Vol. 5, page 438.
- [10] HISCOX E. R. et STARLING U., *Journal of Hygiene*, octobre 1925, Vol. 24, N° 2.
- [11] HISCOX E. R., *Agricultural Progress*, 1926, Vol. 3, page 102.
- [12] ORLA-JENSEN, *Dairy Bacteriology*, 1921, page 167.
- [13] SCHWARZ G., *Milchwirtschaftliche Forschungen*, mars 1929, Vol. 7, N°s 5-6.
- [14] THORNTON H. R. et HASTING E. G., *Journal of Bacteriology*, janvier 1927, Vol. 13, N° 1.
- [15] VIERTBAUER R., *Milchwirtschaftliche Forschungen*, mars 1929, Vol. 7, N°s 5-6.

LA DÉTERMINATION COLORIMÉTRIQUE DU DEGRÉ D'ACIDITÉ DU FROMAGE ET DU PETIT-LAIT

par B. J. HOLWERDA

Tant pour le fromage que pour le petit-lait, il faut faire une distinction entre le degré d'acidité, tel qu'il est déterminé par le titrage, et le degré d'acidité réel. La grande influence du degré d'acidité réel (pH) sur la structure des produits lactés, a été démontrée par VAN DAM (1). Comme dans les processus biologiques, tels que la digestion de la caséine par le ferment du lab et la fermentation lactique du petit lait et de la crème, le degré d'acidité réel est également un facteur important ; sa détermination sera fréquemment de grande utilité dans l'industrie laitière.

La détermination électrométrique du degré d'acidité réel ne peut, dans nombre de cas, se faire ni facilement ni rapidement ; par exemple le procédé prescrit par VAN DAM (2) pour le fromage exige au moins une heure, et de plus, l'outillage nécessaire pour la détermination électrométrique est assez compliqué. Sur la demande du directeur technique de l'Association Coopérative pour l'Exportation des Produits de laiterie de la Frise, il fut décidé d'examiner s'il était possible de déterminer

(1) Versl. Landb. Ond. X. 5. (1911).

(2) Versl. Landb. Ond. VII. 56. (1910).

par la méthode colorimétrique le degré d'acidité du fromage et du petit lait.

Petit-Lait. — Il est connu que pour la détermination colorimétrique du degré d'acidité, on additionne le liquide à examiner d'une quantité déterminée d'une solution qui sert d'indicateur et qu'on compare la coloration obtenue avec celle de solutions, à degré d'acidité connu, additionnées de l'indicateur. Il n'est pas possible d'obtenir une coloration identique dans les solutions-étalons et dans les solutions à examiner, lorsque ces dernières sont troubles ou colorées. Lors d'emploi d'un comparateur simple (1) on peut éliminer cet inconvénient. Il arrive cependant pour le petit-lait que le liquide est trop peu transparent pour que le comparateur puisse convenir. Dans ce cas, on peut approprier le liquide, sans en altérer le pH, en y additionnant de la terre d'infusoires neutre bien lavée (± 1 gr. pour 50 cm^3), en agitant et en filtrant ensuite après quelques minutes de repos. C'est ce que montre le tableau suivant.

TABLEAU I.

pH du petit-lait	
Après	Avant
Traitement à la terre d'infusoires	
6,67	6,67
5,41	5,40
6,74	6,77

Lorsqu'on veut déterminer le degré d'acidité du petit-lait acidifié ou du sérum de crème acide, on peut utiliser le rouge de méthyle, puisque cet indicateur convient pour des pH = 4,2 — 6,3. Pour cet indicateur, l'erreur occasionnée par la présence dans le liquide à examiner, de constituants albuminoïdes ou de sel, est minime. Pour la détermination du degré d'acidité du petit-lait, non acidifié, dont le pH est entre 6,6 — 6,85, le rouge de méthyle donnera la teinte alcaline et sera inutilisable ; dans ce cas, le Rouge Neutre (pH = 6,5 — 8,0) peut donner de bons résultats. Avec le petit-lait, le Bleu de Bromo-thymol m'a fourni à plusieurs reprises des données inexactes. La détermination colorimétrique avec cet indicateur fournit des valeurs indiquant une acidité plus grande (écart du pH. = 0,2 — 0,4) que la méthode électrométrique. De même le Pourpre de Bromo-Crésol (pH = 5,2 — 6,8) ne peut être utilisé avec le petit-lait. A cause du dichroïsme de cet indicateur, il se produit une différence de teinte entre le liquide de comparaison et les liquides qui ne sont pas complètement limpides, ce qui rend impossible une détermination correcte, tant à la lumière du jour qu'à la lumière artificielle.

(1) Pour les déterminations colorimétriques, voyez p. ex. : a) CLARK. *The determination of hydrogen ions*, WILLIAMS and WILKINS Ed., Baltimore.

b) KOLTHOF : *Der Gebrauch der Farbenindicators*, Julius SPRINGER, 1923. (Trad. française, chez Gauthier-Villars Ed., Paris.)

Le p. Nitrophénol qui marque des pH = 5,0 — 7,0, est incolore, mais devient jaune. Fréquemment, le petit-lait a une coloration tant soit peu jaune verdâtre et la différence de teinte produite par cet indicateur n'est pas très nette.

Il n'est généralement pas possible de déterminer très exactement le degré d'acidité du petit-lait non acidifié (1) avec les indicateurs actuellement connus. Il n'en est plus ainsi lorsque la fermentation lactique a rendu la crème ou le petit-lait assez acides pour permettre l'emploi du rouge de méthyle comme indicateur ; dans ce cas, on peut généralement déterminer correctement le degré d'acidité en pH à 0,1 près.

Il est très discutable, en fromagerie, s'il y a quelque utilité, à pouvoir déterminer le degré d'acidité du petit lait non acidifié. A mon avis, il est plus intéressant de pouvoir déterminer le degré d'acidité lorsque la fermentation lactique est presque terminée. Il est évident que ce degré d'acidité aura de l'influence sur le produit achevé, tandis que le degré d'acidité du petit-lait non acidifié ne fournira aucune indication sur le degré d'acidité, qui sera finalement atteint.

Comme liquides de comparaison pour la détermination du degré d'acidité, on peut utiliser les solutions acétiques de WALPOLE et les solutions phosphatiques de CLARK et LUBS. On peut trouver la composition de ces solutions et de nombre d'autres, dans les ouvrages mentionnés ci-dessus. Je donne cependant ici les indications pour la préparation des solutions acétiques et phosphatiques.

Les liquides nécessaires sont les suivants :

- I. Solution NaOH, à 0,2 N. ne contenant pas de carbonates.
- II. Solution NaOH N. ne contenant pas de carbonates.
- III. Acide acétique N.
- IV. Solution de phosphate monopotassique à 0,2 N., c'est-à-dire 27,232 gr. KH_2PO_4 par litre.

Solutions KH_2PO_4 — NaOH

29,63	cm ³	0,2 N.	NaOH	+	50	cm ³	KH_2PO_4	à	0,2 N.	jusqu'à	200	cm ³	7,0
23,65	»	»	»	+	50	»	»	»	»	»	200	...	6,8
17,80	»	»	»	+	50	»	»	»	»	»	200	...	6,6
12,60	»	»	»	+	50	»	»	»	»	»	200	...	6,4
8,60	»	»	»	+	50	»	»	»	»	»	200	...	6,2
5,70	»	»	»	+	50	»	»	»	»	»	200	...	6,0
3,72	»	»	»	+	50	»	»	»	»	»	200	...	5,8

(1) Un bon indicateur pour le petit-lait non acidifié est le dichloro-phénol — sulfonaphthaléine, donnant des indications de pH = ± 5,5 — 7,0 ; les déterminations faites avec cet indicateur sur du petit-lait donnent des résultats concordant avec celles de la détermination électrométrique.

Solutions acétiques

						pH
18	cm ³ NaOH/N	+	20	cm ³ Acide acétique N.	jusqu'à 100 cm ³	5,6
17	»	»	+ 20	»	»	5,4
16	»	»	+ 20	»	»	5,2
14	»	»	+ 20	»	»	4,0
12	»	»	+ 20	»	»	4,8
10	»	»	+ 20	»	»	4,6
7,4	»	»	+ 20	»	»	4,4
5,3	»	»	+ 20	»	»	4,2
3,6	»	»	+ 20	»	»	4,0

Fromage. — Le degré d'acidité du fromage peut être déterminé, au moyen de rouge de méthyle, de la façon suivante. On met dans de larges éprouvettes de petits morceaux de fromage d'environ 10 gr., sur lesquels on verse 30 cm³ de solutions d'acide lactique et de NaOH, ayant des degrés d'acidité divers. Après au moins 3 minutes de repos, on décante le liquide à 15 cm³ duquel, on additionne 0,2 cm³ d'une solution de rouge de méthyle (0,2 0/00). La coloration obtenue est comparée avec celle que donne l'addition de l'indicateur à une solution identique qui n'a pas eu de contact avec le fromage, et le degré d'acidité de la solution dont la coloration n'est pas modifiée par le contact doit être considéré comme celui du fromage.

Il est indispensable d'utiliser, pour ces déterminations, des solutions d'acide lactique et de NaOH dont l'action tampon est minime. En effet, lorsque le fromage est plus acide que la solution-type, une légère diffusion de l'acide contenu dans le fromage devra provoquer une modification notable du pH de la solution et inversement, lorsque le fromage est moins acide et qu'il y a diffusion de l'acide de la solution dans le fromage, une augmentation légère de la concentration devra avoir déjà de l'influence sur le degré d'acidité réelle.

Il est donc indispensable que les solutions-types soient fraîches, jamais plus vieilles que 24 heures.

On peut faire de cette façon la détermination du degré d'acidité de fromages déjà salés ; il fut en effet démontré que, dans ce cas, la concentration de NaCl de la solution par extraction du fromage ne devient pas supérieure à 0,2 — 0,3 %. Il fut encore constaté que l'addition de 1 % de NaCl aux solutions-types ne modifie pas la coloration qu'elles présentent lorsqu'on y additionne du rouge de méthyle ; ce qui est en concordance avec les données qu'on possède sur l'influence du sel sur les indicateurs.

Le tableau II donne la comparaison de quelques déterminations colorimétriques avec des déterminations électrométriques ; il démontre que la détermination colorimétrique fournit des données suffisamment correctes.

TABLEAU II.

	pH Col.	pH Elec.
Fromage salé, vieux de 4 semaines	5,1	5,05
» » »	5,2	5,12
» » »	5,1	5,00
Fromage non salé, vieux de 6 heures	5,3	5,32
» 24 »	4,8	4,88
» » »	4,9	4,95

La composition des solutions-types est donnée dans le Tableau III, elle exige :

I. Solution de NaOH à 0,1 N. ne contenant pas de carbonates.

II. Solution d'acide lactique à 0,1 N.

Pour éliminer l'anhydride et le lactide de l'acide lactique, il faut chauffer la solution \pm N. pendant plusieurs heures, à la température d'ébullition.

TABLEAU III.

Cm ³ acide lactique à 0,1 N. pour 200 cm ³	Cm ³ NaOH à 0,1 N. pour 200 cm ³	pH
40,3	40	6,0
40,6	40	5,6
41,0	40	5,5
41,5	40	5,3
42,0	40	5,1
43,0	40	5,0
44,0	40	4,8
45,2	40	4,7
48,0	40	4,5

(Traduction de R. N. GÖRANSSON.)

RECHERCHES SUR LA PASTEURISATION BASSE DU LAIT. UNE NOUVELLE RÉACTION POUR CONTRÔLER LA TEMPÉRATURE DE CHAUFFAGE

par le Professeur ORLA-JENSEN,

D^r en philosophie et D^r ès sciences,

avec la collaboration de C. LE DOUS, JOHANNE JACOBSEN

et N. C. OTTE.

(Suite)

Dans les essais résumés dans le tableau XXXV, nous avons employé du sérum de lait cru comme addition. Dans un essai de contrôle, dans lequel nous avons ajouté à l'eau les mêmes proportions de sérum cuit, nous n'avons naturellement pas eu de montée de crème, car l'agglutinine y était détruite. Le tableau XXXV confirme en outre notre observation antérieure que, dans le sérum qui n'est pas du tout étendu, on n'obtient presque pas de montée de crème (quand la matière grasse a été