

LA RÉACTION DE STORCH

par

B. VAN DER BURG,

Professeur à l'École supérieure d'Agriculture,
Wageningen (Pays-Bas).

En 1928, P. DE JONG publiait, dans l'organe officiel de la Fédération de Laiterie des Pays-Bas (1), une communication concernant la Réaction de Storch, appliquée à du lait pasteurisé, qui, avant ou après le chauffage, a été en contact avec du cuivre non étamé. L'article de DE JONG peut être résumé de la façon suivante :

Du lait, qui avait séjourné pendant 10 heures dans un réservoir mal étamé, à une température de 12° C., et avait été chauffé ensuite dans un récipient de verre, pendant une demi-heure, à la température de 90° C., donna une réaction de Storch positive. Il en fut de même pour du lait qui, pasteurisé à la température de 97° C., avait passé dans un réfrigérateur-régénérateur mal étamé ; ce lait, immédiatement après la pasteurisation, avant la réfrigération, avait donné une réaction négative.

Du lait à réaction négative, venant en contact avec du cuivre non étamé, et ensuite encore pasteurisé dans un récipient de verre, donna après la pasteurisation une réaction positive, dont la netteté était en raison directe de la température du lait au cours du séjour dans le réservoir de cuivre ; si en outre le réservoir était oxydé, la réaction se produisait presque immédiatement lors de la pasteurisation du lait à la température de 85° C. dans un réservoir de cuivre à réaction négative ; la réaction devenait positive et sa netteté était en raison directe de la pasteurisation.

De ces données d'observation, DE JONG déduit la conclusion suivante : « Du lait, conservé durant quelque temps, ou pasteurisé, en contact avec du cuivre mal étamé, aura généralement une réaction positive. La netteté de cette réaction sera en raison directe de la durée de contact du cuivre et du lait, de la température au cours du contact, et selon que le cuivre est plus oxydé. »

* * *

La reprise de cet article, par la revue technique danoise « *Mælkeritidende* », donna lieu à la publication dans la même revue de deux observations. La première fut de GUNNER JORGENSEN (2), directeur du laboratoire, chargé par la Commission d'Hygiène de Copenhague de l'examen des échantillons de lait prélevés par la police. Dans ce laboratoire, furent faites quelques expériences, en vue de déterminer l'influence du cuivre sur la Réaction de Storch. Du lait, à réaction négative de Storch, fut additionné à une quantité telle de

sulfate de cuivre, qu'une demi-minute après l'addition des réactifs se produisait une modification de couleur.

Nous signalons ici que cette demi-minute est la durée mentionnée par les prescriptions légales danoises pour cette réaction.

Il fut constaté que la quantité de cuivre qu'il fallait additionner au lait pasteurisé, pour provoquer la modification de couleur, était telle, que sa présence pouvait être facilement déterminée au moyen de sulfite de sodium.

Après addition de 10 mmgr. de cuivre à 5 litres de lait, au bout de 1/2-minute se produisait une teinte grisâtre, qu'on ne peut qualifier de réaction de Storch positive. Lors d'addition d'une quantité double de cuivre, se produisait une coloration grise, rappelant celle obtenue lorsque le lait a été chauffé à une température voisine de 80° C.

Lorsque la durée de l'observation du progrès de la réaction était prolongée au delà d'une demi-minute, il fut constaté, même lors d'addition de 8 à 15 mgr., une modification de couleur; la coloration produite n'était pas bleue, mais rougeâtre, ce qui excluait encore toute erreur. Jorgensen est d'avis qu'en pratique, on ne trouvera jamais dans le lait, de telles quantités de cuivre; elles altéreraient appréciablement l'aspect et la saveur du lait.

Le deuxième article était de A. P. HANSEN (3), le directeur de la Laiterie d'expériences du Gouvernement à Hillerød. Là, également, furent faites des expériences qui fournirent des données identiques à celles du laboratoire de Copenhague. Ces expériences furent faites, autant que possible, conformes à celles décrites par DE JONG. Lors du chauffage de lait écrémé à la centrifuge, pasteurisé, à réaction de Storch négative, dans un récipient de cuivre non étamé, ou lors du séjour, à la température ordinaire, de tel lait, dans un tel récipient, pendant plusieurs heures, au cours desquelles on l'agitait à plusieurs reprises, on n'obtenait pas de modification appréciable de la coloration avec la réaction de Storch, appliquée selon les prescriptions légales danoises. Avec du lait chauffé durant trente minutes à la température de 85-90° C. dans un réservoir de cuivre, et ensuite refroidi, la réaction de Storch donna une coloration grise rougeâtre pâle. Lors du chauffage, pendant une demi-heure, à la température de 90-95° C., le lait, à la suite de la présence de cuivre en solution, donna une coloration plus ou moins bleue. Encore dans ce cas, la coloration obtenue par la réaction de Storch ne pouvait être prise pour la coloration bleue foncée qu'on obtient lorsque le lait a été insuffisamment chauffé. Hansen est donc d'avis que lorsque la réaction de Storch est bien appliquée, elle ne donnera pas d'indications entachées d'erreur, même lorsqu'il y a eu contact avec du cuivre.

Comme, actuellement, dans ce pays, la question est de nouveau à l'ordre du jour, je crois utile de publier les données des expériences faites à ce sujet à l'École supérieure d'Agriculture.

Cependant, avant de parler de ces expériences, nous donnerons brièvement l'avis exprimé antérieurement par VAN DER BURG sur la réaction de Storch (4). V. communique avoir constaté que le lait, sorti en premier lieu du pasteurisateur et du réfrigérateur-régénérateur, avait une réaction positive ; le lait de la première cuve à fromage avait une réaction positive, celui de la seconde, une réaction négative. Tout le lait avait été chauffé à la température de 90-95° C. V. émet la supposition que les produits ayant servi au nettoyage ont attaqué le cuivre des appareils et que le lait qui passe en premier lieu par le pasteurisateur et le réfrigérateur entraîne des composés de cuivre, qui sont cause d'une réaction de Storch positive, même lorsque le lait a été chauffé à une température suffisamment élevée. V. chauffa de nouveau le lait, à réaction positive, à une température plus élevée que 90° C., la réaction resta positive. Du lait cru, bouilli en présence de cuivre sec, donna, après cuisson, une réaction de Storch négative. Quand, par contre, le lait fut bouilli en présence de cuivre ayant été rincé à l'eau, après avoir été en contact avec de l'acide chlorhydrique ou avec une solution de savon de calcium, la réaction fut positive comme pour du lait bouilli après addition d'un peu de vert de gris.

V. émet la conclusion suivante :

« Ces expériences nous ont démontré que la réaction de Storch ne peut être utilisée pour déceler si du lait a été chauffé à une température insuffisamment élevée, puisque la présence dans le lait de composés de cuivre en petite quantité peut donner une réaction similaire à celle qu'on obtient lors de chauffage insuffisant du lait. »

M. VAN RAALTE, directeur du Service d'Inspection des Denrées alimentaires à Amsterdam, déclare ne pouvoir admettre cette conclusion.

V. R. (5) pose la question suivante : « Comment V. a-t-il exécuté la réaction ? » Il insiste sur le fait qu'on doit faire attention à la durée après laquelle la modification de couleur se produit. Dans ce cas, dit V. R., la présence de traces de cuivre ne peut être cause d'erreur.

V. R. fit la réaction de Storch avec du lait pasteurisé contenant du cuivre, et constata après 8 minutes une coloration grise cendrée.

Je fais remarquer que V. R. néglige de communiquer quelle était la quantité de cuivre en solution dans le lait, quelles étaient la température et la durée de la pasteurisation, à quelle température fut faite la réaction et les quantités de réactifs additionnés au lait. A juste titre peut-on poser la question : « Comment V. R. a-t-il exécuté la réaction de Storch ? » Je pose intentionnellement la question, bien que je n'ai pas le moindre doute qu'on ne se soit écarté en rien,

à ce sujet, des prescriptions de l'Arrêté Royal émis en vertu de la Loi sur les Denrées Alimentaires (Varenwet.)

Dans notre pays, nous avons deux prescriptions officielles pour la réaction de Storch.

Dans le supplément « Méthodes d'Examen » de l'Edit sur le Lait (*Melkbesluit*) (Staatsblad, Journal du Gouvernement) (N° 43, 13 février 1929), à la page 26, se trouve la description suivante de la réaction :

On mélange environ 5 cc. de lait avec 4 gouttes d'eau oxygénée (1/2 pour cent) et 2 gouttes de réactif de Storch.

Le réactif de Storch est décrit à la page 36 : « Une solution, fraîchement préparée, et, si nécessaire, décolorée au moyen de poudre de charbon de bois, de 2 gr. de chlorhydrate de paraphénylènediamine dans de l'eau, jusqu'au volume de 100 cc.

L'Arrêté Royal du 8 juillet 1922, N° 57, Journal du Gouvernement (Staatsblad, N° 135), émis en vertu de l'Art. 8 de la Loi sur le bétail (Veewet), prescrit : « Il est interdit pour tout le Royaume, de maintenir pour la vente, d'offrir en vente, de vendre, de délivrer à des établissements où est travaillé du lait provenant de bétail appartenant à différents propriétaires, de transporter de ces établissements du lait écrémé et du babeurre, à moins que ces produits lactés, pour autant qu'ils sont produits achevés, aient été chauffés immédiatement après leur achèvement à une température telle (si nécessaire, après ajustement du degré d'acidité, en se basant sur leur réaction, vis-à-vis de papier de tournesol) que la coloration de ces produits ne se modifie pas en moins de 5 minutes, lorsqu'on les mélange avec une solution d'eau oxygénée et une solution de chlorhydrate de paraphénylènediamine, à moins que les produits mentionnés ne montrent déjà plus cette réaction, à la suite d'un chauffage du lait ou de la crème dont ils proviennent. »

Aucune de ces deux prescriptions n'est complète. La première ne mentionne pas le temps qui doit s'écouler, après l'addition des réactifs, avant qu'on se prononce sur la modification de couleur. La seconde limite ce temps à 5 minutes, mais ne mentionne pas la température à laquelle la réaction doit être exécutée, ni les quantités de réactifs à additionner au lait ; cela, malgré qu'il soit connu que la vitesse avec laquelle la réaction se produit dépend aussi bien de la température que des proportions dans lesquelles les réactifs sont mélangés au lait.

Aucune des deux prescriptions ne mentionne comment la coloration se modifie, lors de réaction positive. Suivant l'Arrêté Royal, pris en vertu de la Loi sur le Bétail, il ne peut se produire de modification de couleur en moins de 5 minutes après l'addition des réactifs. Toute modification de couleur est donc considérée comme une réaction positive.

Il est d'ailleurs relativement absurde que, dans deux lois différentes, il existe des prescriptions différentes, concernant une même réaction.

* * *

Je reviens à l'influence que peut avoir le cuivre sur la réaction de Storch. Au cours de l'automne de 1928, l'ingénieur agronome J. MIDDELVELDT fit une série de recherches, à ce sujet, au Laboratoire de Chimie organique de l'Ecole supérieure d'Agriculture. Le rapport de ces recherches, faites sous la direction du Prof. Dr C.-J. OLIVIER, n'est pas publié; il me fut cependant remis, avec autorisation d'en extraire des citations, à ma convenance; j'en remercie le P. of. OLIVIER. et le Rapporteur.

Dans son rapport, MIDDELVELDT signale que, déjà en 1911, VAN ECK (6), lors de ses expériences sur l'inactivation de l'enzyme peroxydase au cours de la pasteurisation du lait, observa que lors de chauffage dans un récipient de cuivre verni, il y avait dissolution de traces de cuivre dans le lait, d'où influence sur l'intensité et la couleur de la réaction de Storch. Pour cette raison, il remplaça le récipient de cuivre par un récipient de verre.

En 1916, HILDEBRANDT (7) examina l'influence du cuivre, du zinc, du fer, de l'étain, de l'aluminium, sur des réaction similaires à celles de Storch: en fait, les réactions de ROTHENFUSSER et de SCHERN et SCHELHASE. (Le réactif de ROTHENFUSSER est un mélange de chlorhydrate de paraphénylènediamine et de gaïacol, celui de SCHERN et SCHELHASE est constitué par de la résine de gaïac et du gaïacol.)

Des échantillons de lait écrémé (dans lesquels se trouve un des métaux mentionnés) pasteurisés à la température de 85° C. dans un bain d'eau, laissés pendant une heure dans ce bain, puis réfrigérés, donnèrent tous une réaction négative, hormis celui pasteurisé en présence de cuivre (250 cc. de lait écrémé, pasteurisés en présence d'une plaque de cuivre, de zinc, ayant des dimensions 10 × 10 cm., d'une plaque d'aluminium ayant des dimensions 15,5 × 5 cm.). Le lait pasteurisé, en présence de cuivre, donna avec les deux réactifs une réaction nettement positive, environ celle du lait suffisamment chauffé, mélangé avec 5 % de lait cru.

Après un séjour de 15 heures, à la température ordinaire, du lait contenant ces métaux, l'échantillon contenant du cuivre donna la réaction positive la plus nette; l'échantillon contenant du fer donna une faible réaction positive avec le réactif de ROTHENFUSSER, mais resta négatif vis-à-vis du réactif de SCHERN et SCHELHASE. L'auteur ne mentionne pas le temps écoulé entre l'addition des réactifs et la modification de couleur. A du lait chauffé à la température de 85° C., fut encore additionné du lactate de cuivre. Jusqu'à la concentration de 0,005, le réactif de ROTHENFUSSER donna une couleur violette,

même sans eau oxygénée. Même dans du lait écrémé contenant 0,000156 % de lactate de cuivre, se produisit une coloration violette, après addition d'eau oxygénée et du réactif de ROTHENFUSSER. HILDEBRANDT ne mentionne pas le temps écoulé avant la modification de couleur.

* * *

Dans ses expériences sur l'influence du cuivre (en fines particules et en plaques), de l'oxyde de cuivre, du carbonate du cuivre, de l'acétate de cuivre, du fer, de l'oxyde de fer, du chlorure de fer, sur la réaction de Storch, MIDDELVELDT utilisa du chlorhydrate de paraphénylène-diamine pur, qu'il avait préparé dans le laboratoire de Chimie organique. Chaque jour, il fit une solution fraîche, à 2 %, et la réaction fut faite à la température de 20-25° C., comme le prescrit la Loi sur les Denrées Alimentaires (Warenwet).

Le lait, additionné de métal ou de sels, fut pasteurisé par le maintien, durant 10 minutes, à la température de 90° C., dans un gobelet de verre placé dans un bain d'eau. Le temps nécessaire pour atteindre la température de 90° C. était de 4-4,5 minutes. Lors d'addition d'une quantité de cuivre de 100 mgr. et plus, le lait fut filtré avant l'addition des réactifs ; pour des quantités moindres, la filtration ne fut pas nécessaire.

Pour les expériences, fut utilisé du lait frais provenant de la ferme de l'École supérieure d'Agriculture. Le lait cru prenait une coloration bleue quelques secondes après l'addition des réactifs ; le lait non additionné de métaux ou de sels métalliques, pasteurisé par le maintien pendant 10 minutes à la température de 90° C., avait, encore 5 minutes après l'addition des réactifs, la coloration du lait.

M. recueillit des données nombreuses, qu'il ordonna en tableaux. Comme ils prendraient trop de place, nous nous contenterons de communiquer les conclusions qu'on peut en déduire.

Dans du lait pasteurisé, additionné de poussière de cuivre métallique, à raison de 2 mgr. pour 100 cc., se produisit, 5 minutes après addition des réactifs, une coloration grise.

Lorsque du lait a subi la pasteurisation à température élevée, pendant qu'il y avait contact avec du cuivre jaune ou rouge, ou après addition d'acétate, d'oxyde ou de carbonate de cuivre, sa coloration se modifie après addition du réactif de STORCH. Il s'y produit une teinte grise, qui apparaît d'autant plus vite que le contact avec le métal a été plus long, que la surface de métal en contact a été plus grande, ou que la quantité de composé de cuivre additionnée au lait a été plus grande. L'oxyde de cuivre additionné au lait, dans une proportion de 0,002 %, modifia la teinte en 5 minutes ; avec une quantité dix fois plus grande, il s'écoulait encore 1 minute et demie à 4 minutes et demie avant que la modification de couleur fut perceptible.

Apparemment le genre de lait n'est pas étranger aux modifications perçues. Pour les autres composés, des constatations similaires furent faites lorsque les quantités de cuivre présentes dans le lait étaient équivalentes.

Le fer, même lors d'addition d'oxyde de fer dans des proportions de 0,2 % au lait, n'a pas d'influence sur la réaction.

La modification de couleur obtenue par la réaction de STORCH, à la suite de la présence de cuivre dans le lait, diffère de celle obtenue avec du lait non additionné de cuivre ; la teinte obtenue est d'un gris sale, jamais bleu.

* * *

Personnellement, nous avons fait quelques expériences, et nous avons constaté qu'il est possible de différencier la réaction provoquée par la présence de composés de cuivre dans le lait de celle provoquée par un chauffage insuffisant. Surtout après quelque temps, la différence de couleur est très nette ; la présence de cuivre donne une coloration grise rougeâtre, et si on alcalinise le lait par addition d'un peu de NaOH ou d'ammoniaque, le bleu de la réaction normale vire nettement au rouge, tandis que lors de présence de cuivre, la coloration devient brune.

Comme les auteurs danois, M. MIDDELVELDT et l'Auteur constatèrent que pour obtenir une modification de couleur en moins d'une demi-minute, la quantité de cuivre doit être assez grande pour que sa présence soit facilement décelable par l'addition de sulfite de sodium.

Nous voudrions bien conseiller d'appliquer la réaction de STORCH, en se conformant aux prescriptions de la Loi sur les Denrées Alimentaires (Warenwet), mais en se tenant à la température de 20-25° C., et en limitant le temps d'observation de la modification de couleur, sur lequel on se base pour juger de la pasteurisation, à 1/2 minute ; ceci pour éviter tout avis erroné sur la pasteurisation, donné en se basant sur la réaction de STORCH.

Obtient-on une modification de couleur ? Qu'on la compare avec celle qu'on obtient avec du lait bouilli auquel on a additionné un peu de lait cru. On verra, dans ce cas, que la coloration est bleue claire, et devient plus foncée à mesure que la proportion de lait cru du mélange augmente. La coloration obtenue à la suite de la présence de cuivre est nettement différente, l'erreur n'est donc pas possible.

* * *

De ce qui vient d'être exposé, on peut conclure que la réaction de STORCH est un moyen assez sensible pour déceler des défauts de l'étamage des appareils de cuivre. On prend un échantillon de lait, au cours des opérations, on le chauffe dans une éprouvette placée

dans un bain d'eau bouillante, jusqu'à une température de 90° C. par exemple. on le refroidit jusqu'à 20-25° C., et on additionne les réactifs de STORCH. Si, après quelque temps, on obtient une coloration gris sale, il y a indication de la présence de cuivre.

Le fait que V. constata, comme il a été communiqué plus haut, que dans le lait de la première cuve à romage se produisit une modification de couleur, lors de l'application de la réaction de STORCH, et que, dans le lait des dernières cuves, il n'y eut pas de modifications, s'explique sans difficulté. Les produits servant au nettoyage ont attaqué le cuivre des appareils ; une certaine quantité de cuivre se dissout facilement dans le lait. Au cours des opérations, se forme un léger dépôt protecteur, formé de constituants du lait, sur le métal, ce qui prévient une dissolution ultérieure.

Dans les derniers temps, on a eu fréquemment des plaintes sur l'usure rapide de l'étamage des ustensiles et sur les saveurs métalliques du lait et du beurre. Je crains qu'il arrive qu'on utilise des produits à action par trop énergique. Il faut surtout être prudent lors d'emploi d'acide chlorhydrique ; je ne serais guère étonné que l'on ne se servît trop souvent de solutions bien plus concentrées qu'il ne convient.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) *Off. Or. V/d. F. N. Z.* 23, 30, 469 (1928).
- (2) *Maelkeritidende*, 41, 45, 834 (1928).
- (3) *Maelkeritidende*, 41, 48, 923 (1928).
- (4) *Ned-Weekblad*, v. Zuivelb. en-Handel, 36, N° 41, 7 Jan. 1930.
- (5) *Ned-Weekblad*, v. Zuivelb. en-Handel, 36, N° 43, 21 Jan. 1930.
- (6) *Handelingen van het Genootschap ter Bevordering van Melkkunde*, 1 m 32, (1911).
- (7) *Landw. Jahrbücher*, 50, 281 (1916). Wageningen, Févr. 1930.

Traduction par R. N. Göransson d'un travail publié dans *Nederlandsch Weekblad voor Zuivelbereiding en-Handel*, 11 mars 1930, N° 50.

BIBLIOGRAPHIE ANALYTIQUE

1° JOURNAUX, REVUES, SOCIÉTÉS SAVANTES PRODUCTION, HYGIÈNE

TRENDTEL. — Influence de l'affouragement sur la qualité du lait pour bébés ou lait de choix, au point de vue médical. *Milchwirtschaftliche Forschungen*, t. VI, n° 1/3, mai 1928, pp. 52-61.

Le lait des vaches nourries avec des fourrages ensilés (1/3 d'ensilage, 1/3 de fourrage concentré et 1/3 de fourrage ordinaire) provoque la diarrhée chez les bébés ; il ne la provoque pas si l'on fait bouillir préalablement le lait. De tels