

LE LAIT

REVUE GÉNÉRALE DES QUESTIONS LAITIÈRES

SOMMAIRE

Mémoires originaux :

O. F. GARRETT et O. R. OVERMAN. — Les exigences de la matière grasse du beurre en permanganate	81
Irène LIPSKA. — Le phénomène d'Hérelle dans le lait	88
J. RUFFY. — Contribution à l'analyse du lait	95

Bibliographie analytique :

1 ^o Livres	102
2 ^o Journaux, Revues, Sociétés savantes	105
3 ^o Brevets	140

Bulletin bibliographique :

1 ^o Journaux, Revues, Sociétés savantes	142
--------------------------------------------------------------	-----

Documents et informations :

Le Congrès international de lacterie de Copenhague (13/17 juillet 1931).	145
Marc FOUASSIER. — Etude sur le lait de grand ramassage dans ses rapports avec l'alimentation infantile	148
Le Congrès de printemps de l'« American Chemical Society » en 1931	152
Les concours pour trayeurs en Angleterre	155
L'utilisation du lait maigre en Allemagne	156
La campagne pour le lait en Angleterre	157
Lait condensé et stérilisé en Malaisie britannique	158
Une opinion sur... la vache Nécrologie	159

MÉMOIRES ORIGINAUX (1)

LES EXIGENCES DE LA MATIÈRE GRASSE DU BEURRE EN PERMANGANATE (2)

Par O. F. GARRETT et O. R. OVERMAN (3)

de la Section d'Économie laitière de l'Université d'Illinois.

Placé en frigorifique, le beurre s'altère et devient rance. Il a été clairement établi par des recherches expérimentales que des modifications oxydantes ont lieu dans le développement de la rancidité. On ne sait pas encore très bien ce que sont ces modifications, où et quand elles ont lieu, comment elles se produisent et jusqu'à quel point, et quels produits chimiques finaux en résultent. Il est probable que si ces questions n'ont pas reçu les réponses qu'elles exigeaient, c'est qu'on manque de méthodes pour déterminer les modifications

(1) Reproduction interdite sans indication de source,

(2) Cet article est basé sur une thèse soumise par O. F. GARRETT en vue de l'obtention du titre de « Master of Science » en Économie laitière de l'Université d'Illinois.

(3) Traduction de M. C. WOLF.

chimiques qui ont lieu dans les substances grasses mélangées telles que la matière grasse de beurre. L'étude actuelle décrit un essai ayant pour but la recherche de moyens chimiques pour étudier et déceler les modifications, dues à l'oxydation, qui ont lieu dans la matière grasse de beurre.

Cette recherche a été exécutée à l'occasion d'une étude plus complète de la station expérimentale sur l'oxydation de la matière grasse dans le beurre conservé. L'appareil employé pour l'oxydation est, dans ses parties essentielles, celui décrit par GREENBANK et HOLM et employé par WRIGHT dans son étude de l'auto-oxydation de la matière grasse de beurre entreprise au Laboratoire de Chimie laitière de l'Université d'Illinois.

Plusieurs mottes de beurre, chaque motte divisée en onze portions, furent empaquetées en cartons de trois livres chaque, doublés de papier parchemin « Sealright » et conservés dans une chambre frigorifique pour solidification de crème glacée. Un carton de chaque motte fut retiré de la chambre frigorifique toutes les six semaines, et la matière grasse de beurre filtrée fut oxydée par exposition à l'oxygène à la pression atmosphérique et à une température entre 100° et 105° C. La durée de la période d'induction, la vitesse d'absorption de l'oxygène, et le volume total de l'oxygène absorbé furent déterminés.

HODGSON a indiqué une méthode pour déterminer l'oxygène équivalent à la matière grasse de beurre. Dans cette méthode, la matière grasse de beurre était saponifiée et le produit saponifié dissous dans l'eau. Une partie aliquote fut oxydée avec une solution décimale de permanganate de potassium en solution acide au bain-marie bouillant. Le permanganate en excès fut titré à l'aide de l'acide oxalique ou du sulfate ferreux ammoniacal pour obtenir la quantité de permanganate nécessaire à l'oxydation de la matière grasse.

Les auteurs ont essayé d'utiliser cette méthode pour étudier les modifications qui ont lieu dans la matière grasse de beurre par l'oxydation.

Partie expérimentale.

De petits échantillons (4 à 6 grammes) de matière grasse étaient enlevés du flacon oxydant de temps en temps et l'indice de permanganate déterminé sur chaque échantillon d'après la méthode suivante :

1) Chaque échantillon était chauffé dans une étuve (pas au-dessus de 60° C.) pour fondre la graisse.

2) Environ 1 gramme de la matière grasse était pesé dans un flacon d'Erlenmeyer de 300 cm³.

3) 25 cm³ de potasse alcoolique demi-normale étaient ajoutés. Le flacon était muni d'un réfrigérant chauffé jusqu'à ébullition sur une plaque chauffante électrique pendant environ 30 minutes ou jusqu'à ce que la matière grasse soit complè-

tement saponifiée. Un témoin avec le même volume de potasse alcoolique était traité en même temps.

4) Le flacon était enlevé et son contenu évaporé jusqu'à dessiccation sur un bain-marie bouillant. Cinquante cm³ d'eau étaient ajoutés et le contenu de nouveau évaporé jusqu'à dessiccation. Ces opérations étaient répétées jusqu'à ce que toute trace d'alcool ait disparu.

5) Le produit saponifié était dissous dans l'eau et amené à un litre.

6) 25 cm³ de cette solution étaient mesurés avec une pipette dans une bouteille bouchée à l'émeri. On y ajoutait 50 cm³ de permanganate de potassium à peu près décimormal et 50 cm³ d'une solution à environ 50 % (en poids) d'acide sulfurique.

7) La bouteille était placée dans un bain-marie bouillant et chauffée pendant 2 heures.

8) Un excès d'une solution à peu près décimormale de sulfate ferreux ammoniacal était ajouté et l'excès titré avec du permanganate de potassium à peu près décimormal.

Le nombre de centimètres cubes de permanganate de potassium décimormal exigé par gramme de matière grasse est trouvé de la façon suivante : la normalité de la solution de permanganate de potassium est calculée d'après le titrage avec le sulfate ferreux ammoniacal et, avec ce facteur de normalité, le volume de permanganate de potassium employé dans le titrage en retour de l'excès de sulfate ammonio-ferreux est converti en décimormal exact. Un second facteur de normalité pour la solution de permanganate de potassium est obtenu par une détermination à blanc et avec ce facteur les 50 cm³ de la solution de permanganate employée dans la détermination sont aussi convertis en décimormal exact. Les deux volumes ainsi évalués sont ajoutés et le volume du sulfate ferreux ammoniacal est déduit. Ce chiffre est multiplié par 40, puisque la détermination a été effectuée sur 1/40 de l'échantillon, et ce produit divisé par le poids de l'échantillon donne le volume de solution décimormale de permanganate nécessaire pour oxyder un gramme de matière grasse.

Le calcul entier est résumé par l'expression suivante :

$$\frac{[(x + y) - z] 40}{\text{poids de l'échantillon}}$$

dans laquelle :

x = cm³ de N/10 KMnO⁴ employés dans la détermination,

y = cm³ de N/10 KMnO⁴ employés dans le titrage en retour de l'excès de sulfate ferreux ammoniacal,

z = cm³ de N/10 sulfate ferreux ammoniacal.

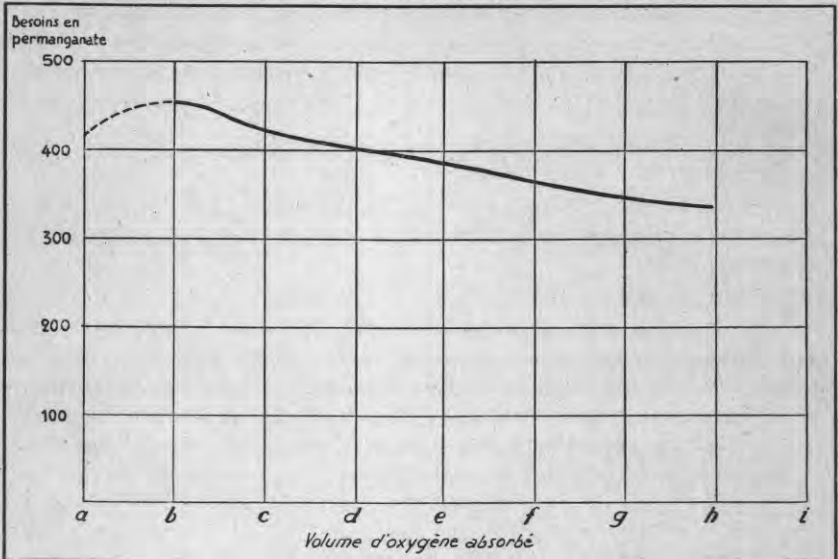
Cette détermination fut effectuée sur de la matière grasse fraîche, sur l'échantillon prélevé au début de l'absorption d'oxygène et sur les échantillons pris à la fin de l'absorption de chacun des litres successifs d'oxygène.

Discussion des résultats.

Des graphiques furent tracés pour montrer le rapport entre les exigences en permanganate et le progrès de l'absorption d'oxygène. En dessinant les courbes, le premier intervalle (a à b) est indiqué par

une ligne pointillée, puisqu'il représente la période d'induction et est purement hypothétique, ce qui est dû aux renseignements insuffisants obtenus. La lettre a représente la matière grasse fraîche, la lettre b la matière grasse juste au moment de l'absorption apparente de l'oxy-

COURBE I



gène, et les lettres c, d, e, etc., indiquent des échantillons de matière grasse pris à la fin de l'absorption de 1, 2, 3, etc., litres d'oxygène. Il faut rappeler ici qu'avec la méthode employée, il n'y a pas de quantité d'oxygène mesurable absorbé dans la période de a à b.

La courbe du tableau I est obtenue de valeurs composées de tous les échantillons étudiés. Quoiqu'elle soit une courbe hypothétique, elle montre mieux la direction générale des besoins en permanganate au fur et à mesure que l'oxydation de la matière grasse de beurre progresse.

Plus de permanganate de potassium fut nécessaire pour oxyder un échantillon de matière grasse pris au début de l'absorption qu'il n'en fut nécessaire pour de la matière grasse fraîche. Au fur et à mesure que le volume d'oxygène absorbé augmentait, il y avait une diminution dans la quantité de permanganate nécessaire pour l'oxydation. Ceci est indiqué par l'inclinaison descendante de la courbe après qu'elle a passé le point auquel l'absorption apparente de l'oxygène débute.

Plusieurs théories ont été émises pour expliquer le développement de la rancidité, surtout en ce qui concerne l'oxydation des acides

gras et, plus spécifiquement, des acides non saturés. Une explication de la courbe montrant les exigences en permanganate d'échantillons pris à intervalles pendant la période d'absorption doit comprendre une explication des chiffres élevés obtenus au début de l'absorption. Ceci semble être la caractéristique la plus importante des courbes.

Sans aucun doute, l'explication peut être trouvée dans une ou plusieurs réactions qui ont lieu pendant la période d'induction. De petites quantités d'eau existent dans la matière grasse de beurre quand elle est placée dans le flacon oxydant, puisqu'il est impossible de sécher complètement la matière grasse sans la soumettre à des températures élevées pendant une longue période de temps. Il en résulte que l'hydrolyse d'une petite quantité de matière grasse a lieu, et que des acides gras libres sont libérés, ainsi que le montre l'équation suivante :



Les acides gras libres ainsi libérés s'ajoutent à ceux déjà présents dans la matière grasse. On pense que les acides gras libres agissent comme catalyseurs ou accélérateurs de l'absorption d'oxygène. Si ceci est exact, il en résulte que la somme de ces acides doit atteindre un certain potentiel avant que l'absorption d'oxygène ne commence. Ceci pourrait venir à l'appui de l'opinion que du vieux beurre a une période d'induction plus courte que du beurre frais, doux, car les vieux beurres contiennent généralement plus d'acides libres. La présence des acides gras libres agissant comme catalyseurs fait que les glycérides sont plus susceptibles de s'oxyder. WRIGHT l'a prouvé quand il a réduit considérablement la période d'induction en introduisant dans la matière grasse un peu d'acide oléique. En même temps, la présence des catalyseurs accélère l'oxydation des matières grasses. Ceci expliquerait, au moins partiellement, les besoins plus grands en permanganate. Peut-être, y a-t-il aussi une augmentation dans le nombre de composés non saturés pendant la période d'induction. Il est possible que l'augmentation de l'intensité de l'oxydation soit due à la formation de composés non saturés. Ceci expliquerait aussi l'augmentation des exigences en permanganate. Les collaborateurs de ROGERS disent que l'oxydation des matières grasses semble être une formation progressive et une oxydation de composés non saturés ; aussitôt que la séparation des molécules a lieu, il se forme des substances de nature catalytique et l'absorption de l'oxygène devient rapide, à vitesse logarithmique. Il est certain qu'en exposant longuement une matière grasse à l'oxygène, on rend cette matière grasse plus sensible à l'oxydation, et ceci peut expliquer les fortes exigences en permanganate, la plus grande quantité nécessaire étant due à une oxydation plus complète.

Au fur et à mesure que l'absorption d'oxygène progresse, il y a

diminution dans les besoins en permanganate. Ceci indique que l'oxygène ainsi absorbé est employé à oxyder les matières grasses, laissant ainsi moins de produit oxydable pour être oxydé par le permanganate. D'abord, la vitesse d'absorption est lente. A ce point, il est possible que seul l'acide oléique soit attaqué, ce qui fait que les liaisons éthyléniques fixent de l'oxygène pour aboutir à des peroxydes gras. L'eau élimine une partie de l'oxygène pour former du peroxyde d'hydrogène, et il en résulte des oxydes gras. De l'ozone est formé par la présence du peroxyde d'hydrogène et il en résulte la formation d'ozonides qui sont réduits par l'eau en aldéhydes, cétones, et acides libres. Il est probable qu'à ce moment l'absorption de l'oxygène devient plus rapide, ce qui est dû à une plus grande accélération produite par la plus grande quantité d'acides gras libres.

Le mécanisme de l'oxydation des matières grasses est principalement expliqué par l'addition d'oxygène à des composés non saturés et la destruction éventuelle en acides gras inférieurs. Il est probablement aussi exact de dire que les acides saturés sont oxydés en acides d'un poids moléculaire plus bas, mais cette réaction ne peut pas commencer avant que toutes les liaisons éthyléniques n'aient été satisfaites.

Le diagramme suivant (Courbe II) est une courbe hypothétique représentant l'absorption d'oxygène par la matière grasse de beurre. Quoique la courbe soit purement hypothétique, elle est basée sur de nombreuses déterminations d'absorption d'oxygène effectuées au Laboratoire de Chimie laitière de l'Université d'Illinois. La courbe est divisée en quatre périodes : période d'induction, période d'absorption croissante, période d'absorption maximum et d'absorption très constante, période d'absorption décroissante. Dans chaque période, sont indiquées les réactions probables et les modifications qui y ont lieu.

CONCLUSIONS

1. En exposant de la matière grasse de beurre à l'oxygène, on augmente sa susceptibilité à l'oxydation et on détermine probablement une augmentation de l'intensité d'oxydabilité de la graisse.

2. Une légère hydrolyse des matières grasses pendant la période d'induction semble être un facteur de libération des acides gras libres qui agissent comme catalyseurs envers l'absorption d'oxygène.

3. Il semble qu'un certain potentiel catalytique doive être atteint avant que l'absorption ne commence.

4. L'oxydation de la matière grasse de beurre semble commencer avec une formation progressive et l'oxydation de composés non saturés, la formation des composés non saturés ayant probablement lieu pendant la période d'induction.

5. L'oxydation de la matière grasse de beurre par l'oxygène

Volume
d'oxygène

9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0

Période d'induction

Période
d'absorption
croissante

Période d'absorption
maximum et d'absorption
constante

Période d'absorption
décroissante

Ozonides décomposés
par H₂O en aldéhydes,
cétones et acides libres

7 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11

Légère hydrolyse des
glycérides et production
d'acides gras qui agissent
comme catalyseurs.
Augmentation possible
en composés non
saturés.
Augmentation des
besoins en
permanganate

Potentiel catalytique
nécessaire atteint.
O₂ se combine avec les
composés non saturés
pour former un peroxyde
H₂O déplace O pour former
H₂O₂ et oxydes gras. Forma-
tion d'ozonides.
Consommation de permanga-
nate la plus élevée au début de
l'absorption

Absorption d'O₂ accé-
lérée par l'augmenta-
tion des acides gras.
Oxydation d'acides
saturés en oxyacides
d'acides gras infé-
rieurs.
Diminution pro-
gressive de la
consommation de
permanganate

12 13 14 15 16 heures

Oxydation de composés
non saturés probablement
complète.
Proportions décroissantes
d'acides saturés suscepti-
bles d'être oxydés.
Diminution encore plus
grande de la consumma-
tion de permanganate

moléculaire n'est pas seulement une simple addition aux liaisons éthyléniques, mais comporte probablement aussi l'oxydation d'acides saturés et probablement l'oxydation de la glycérine.

6. La possibilité d'employer les besoins en permanganate comme mesure quantitative de la valeur de l'oxydation qui a eu lieu précédemment n'est pas prouvée par les résultats obtenus dans la présente étude.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. LEWKOWITSCH. Chimie technologique des huiles, graisses et cires. Vol. I, 6^e éd. Mac Millan & Co., Ltd., London, 1921.
- [2] (Les collaborateurs de) L. A. ROGERS. Base de la Science laitière. *Amer. Chem. Soc. Monographie*, n^o 41. The Chemical Catalog Co., New York, 1928.
- [3] S. ORLA-JENSEN. Etudes sur les causes de la rancidité. *Centblt. für Bakt., Abt. 2*, **8**, 1902. Par la : *Expt. Sta. Rec.*, **14**, 289-290. 1902.
- [4] A. SCHMID. *Zeit. Annal. Chem.*, **37**, 301-303. 1898. Par le : *Jour. of Chem. Soc.*, **74**, 2, 491-492. 1898.
- [5] G. R. GREENBANK et G. E. HOLM. De quelques facteurs liés à l'auto-oxydation des graisses. *Indus. and Engin. Chem.*, **16**, 598. 1924.
- [6] T. P. HILDITCH. Chimie industrielle des graisses et cires. Baillière, Tindall and Cox, Covent Garden, London, 1927.
- [7] C. A. BROWNE. Décomposition spontanée de la matière grasse de beurre. *Indus. and Engin. Chem.*, **17**, 44-47. 1925.
- [8] A. TSCHIRCH et A. BARBEN. Rancidité des graisses. *Schweiz. Apothekerztg.*, **62**, 281. 1924. Par le : *Journ. of Dairy Sc.*, **9**, 539. 1926.
- [9] G. E. HOLM et G. R. GREENBANK. Aspects quantitatifs de l'épreuve de Kreis. *Indus. and Engin. Chem.*, **16**, 518. 1924.
- [10] A. TSCHIRCH. L'auto-oxydation dans les graisses, résines, terpènes et tannins. *Chem. Umschan.*, **32**, 29-31. 1925. Par le : *Chem. Abs.*, **19**, 1557. 1925.
- [11] B. H. NICOLLET et L. M. LIDDLE. Production d'acide azélaïque dans l'oxydation spontanée des graisses. *Indus. and Engin. Chem.*, **8**, 416-417. 1916.
- [12] T. R. HODGSON. Une nouvelle constante pour l'analyse du beurre. *Chem. News*, **96**, 273. 1907.
- [13] K. E. WRIGHT. Etude de quelques-uns des facteurs agissant sur l'auto-oxydation de la matière grasse de beurre. Thèse de Professorat, Université d'Illinois, 1927.
- [14] K. E. WRIGHT et O. R. OVERMAN. L'action du cuivre, de l'acide lactique et de la température sur l'auto-oxydation de la matière grasse de beurre et du saindoux. *Le Lait*, **11**, 564. 1931.

LE PHÉNOMÈNE D'HÉRELLE DANS LE LAIT (1)

par IRÈNE LIPSKA.

F. d'HÉRELLE, en étudiant en 1916 à l'hôpital Pasteur à Paris les déjections d'un malade atteint de dysenterie grave à bacille de Shiga,

(1) Un résumé de ce mémoire fut présenté au *Congrès International de Laiterie* en 1931 à Copenhague.