

# LE LAIT

REVUE GÉNÉRALE DES QUESTIONS LAITIÈRES

## SOMMAIRE

### Mémoires originaux :

- Chr. ZBINDEN. — Application d'une nouvelle méthode du micro-dosage du cuivre dans le lait . . . . . 481
- A. URBAIN, L. RICAUD et J. CAMUS. — La mammitte streptococcique dans le pays de Bray . . . . . 489
- N. KING. — Chimie colloïdale du beurre. Contribution à l'histologie des substances techniques » (*A suivre*) . . . . . 501
- J. PIEN et R. MARTIN. — Considérations générales sur les babeurres . . . . . 513
- J. CERF. — Etude comparative des principales constantes utilisées pour la détermination du mouillage du lait (*Fin*) . . . . . 522

### Bibliographie analytique :

- 1<sup>o</sup> Les livres . . . . . 535
- 2<sup>o</sup> Journaux, Revues, Sociétés savantes . . . . . 542
- 3<sup>o</sup> Brevets . . . . . 558

### Bulletin bibliographique :

- 1<sup>o</sup> Les livres . . . . . 560
- 2<sup>o</sup> Journaux, Revues, Sociétés savantes . . . . . 561
- 3<sup>o</sup> Brevets . . . . . 562

### Documents et informations :

- Le Jubilé scientifique du Professeur Ch. Porcher . . . . . 563
- C. WOLF. — Le lait aux colonies (*Suite*) . . . . . 566
- Quelques extraits des tables annuelles des constantes et données numériques . . . . . 574
- Rapport sur le fonctionnement de l'Institut des Recherches agronomiques pour l'année 1930. Industries laitières : fromagerie. Le nettoyage centrifuge du lait dans la fabrication du gruyère . . . . . 576
- La livraison du lait . . . . . 584
- Les fraudeurs sous l'Ancien régime . . . . . 586
- Société française d'Encouragement à l'Industrie laitière. Règlement d'un concours pour la recherche de procédés économiques rapides et efficaces d'épuration de liquides résiduaux . . . . . 586
- Le contrôle du lait, du beurre, du fromage en Suisse en 1930 . . . . . 589
- Association des Ingénieurs agronomes de la Suisse romande . . . . . 590
- Un enseignement de bromatologie au Conservatoire national des Arts et Métiers . . . . . 590
- Un nouveau périodique . . . . . 591

## MÉMOIRES ORIGINAUX (1)

### APPLICATION D'UNE NOUVELLE MÉTHODE DU MICRO-DOSAGE DU CUIVRE DANS LE LAIT

par

le Dr CHR. ZBINDEN

Ingénieur chimiste.

Laboratoire de Recherches de la Nestlé and Anglo-Swiss Condensed Milk Co.  
Vevey (Suisse).

Parmi les ions métalliques qui ont été décelés dans les organes

(1) Reproduction interdite sans indication de source.

et les liquides physiologiques de l'organisme humain et animal — et dont nous avons pu, au moyen de la méthode spectrographique, établir la répartition générale et noter les variations quantitatives [1] [2] — le cuivre semble être, après le fer, le plus important. C'est ainsi que l'on a mis en évidence son rôle comme constituant actif de l'hémocyanine à l'égal de celui du fer dans l'hémoglobine ; comme agent catalytique des phénomènes d'oxydation intra-cellulaire : et, enfin, comme complément du fer dans la régénération de l'hémoglobine. Se fondant à la fois sur le fait qu'une trop longue alimentation lactée prédispose le nourrisson à la chlorose et sur les résultats biologiques obtenus en ajoutant de petites quantités de fer et de cuivre aux laits de vache et de chèvre qui avaient rendu les rats anémiques, les biochimistes étudièrent l'action de ces métaux sur le métabolisme général et mirent au point des micro-méthodes permettant leur dosage.

Quoique très nombreuses, on peut dire que la plus employée de ces méthodes est celle qui est basée sur la propriété de l'éthylxanthate de potassium de donner une coloration caractéristique dont l'intensité est directement proportionnelle à la quantité de cuivre [3].

Cette méthode colorimétrique est d'un emploi délicat, nécessitant plusieurs réactifs chimiques, et a donné des résultats très différents, même contradictoires, suivant les modifications qui furent apportées pour en augmenter la sensibilité.

Nous voulons encore citer la méthode d'Otto Warburg, qui utilise le pouvoir de l'ion cuivre de catalyser l'oxydation de la cystéine en cystine [4]. Cette intéressante méthode vient d'être employée pour le dosage du cuivre dans le lait [5].

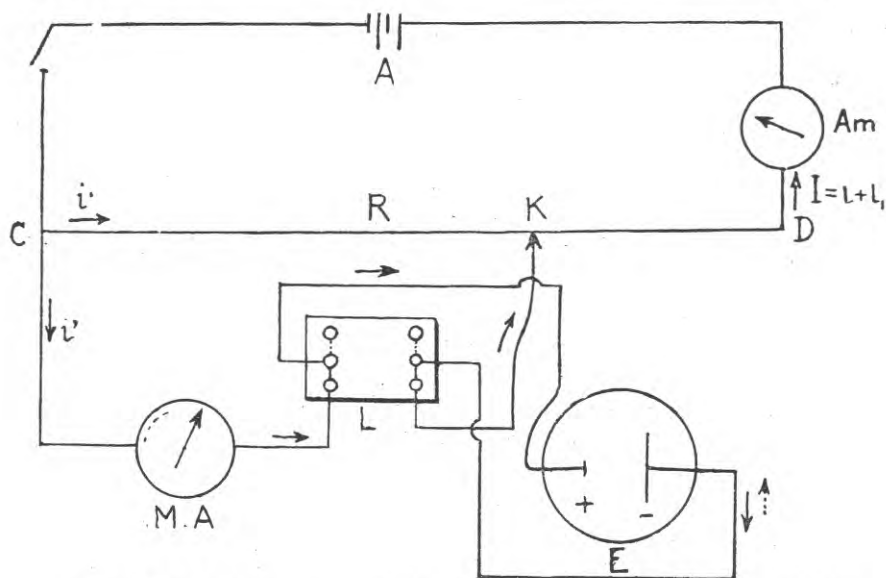
Afin d'éviter l'emploi des réactifs chimiques et les erreurs consécutives à l'analyse par colorimétrie, nous avons mis au point une méthode de micro-dosage de l'ion cuivre qui présente l'avantage d'être très rapide, d'un emploi facile, et de permettre des dosages de l'ordre de  $10^{-3}$  mgr. avec une erreur moyenne de 3 %.

Cette méthode a été établie au Laboratoire de Chimie minérale de l'Université de Lausanne et a fait, de notre part, l'objet d'une communication à la *Société de Chimie biologique* [6].

Nous ne rappellerons donc que son principe :

Le cuivre, en solution, est précipité sur une cathode de platine par simple électrolyse, comme l'indique le sens du courant sur le schéma. L'électrolyse terminée, on inverse le courant dans l'électrolyseur au moyen d'un inverseur bipolaire L de façon à ce que la cathode devienne anode et l'anode cathode. Le nouveau sens du courant est donné par les flèches en pointillé. Ce renversement du courant, on le comprend, provoque la redissolution du cuivre avec

une intensité de quelques milliampères, obtenue par le réglage de l'appareil et que l'on maintient constante par le déplacement très lent du curseur du pont de Wheatstone. Etant donné que la variation du courant est très faible pendant la dissolution, ce qui s'explique par la constance du potentiel aux bornes de l'électrolyseur, et qu'elle devient très brusque ensuite, on peut aisément noter le temps nécessaire à cette opération. Dans la communication précitée, nous avons donné deux courbes qui illustrent fort bien cette variation du courant de dissolution.



Le schéma comprend : A = batterie d'accumulateurs donnant un potentiel de 4 volts ; R = pont de Wheatstone ; E = électrolyseur (un creuset de platine d'une contenance de 20 cm<sup>3</sup> qui sert de cathode) ; L = inverseur ; M. A. = milliampèremètre Hartmann et Braun (une division correspondant à 0,2 M.A.)

Connaissant le temps T de la dissolution, l'intensité du courant i, on peut calculer la quantité X contenue dans un volume donné au moyen de la relation :

$$X = 0,0003294 \cdot i \cdot T$$

où 0,0003294 correspond à la quantité de cuivre dissout par un courant de 1 milliampère durant une seconde.

L'échantillon de lait à examiner est évaporé dans une capsule de platine, puis calcinée au rouge sombre jusqu'à l'obtention de cendres complètement blanches. Ces cendres sont dissoutes dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau distillée, ne contenant pas de cuivre, acidifiée par une goutte d'acide sulfurique concentré. On porte à l'ébullition et

on filtre. C'est dans le filtrat obtenu que le cuivre est dosé suivant la méthode précédemment décrite.

#### LAIT DE FEMME.

Alfred F. HESS, G. C. SUPPLEE et B. BELLIS [7] dosent 0 mgr. 4 et 0 mgr. 61 de cuivre par litre, la première valeur se rapportant à une plus grande sécrétion lactée que la seconde. Ces données sont confirmées par ZONDEK, S. G. M. BAUDMANN, qui trouvent 0 mgr. 5-0 mgr. 6 par litre en utilisant la méthode d'Otto Warburg [5].

Nos analyses nous ont donné les chiffres suivants :

Centimètres cubes de lait analysé	i en milli-ampères	T en seconde	Poids trouvé en milligrammes	Poids par litre en milligrammes
19	10	4	0,0131	0,58
9	8	2	0,00527	0,59

soit une moyenne de 0 mgr. 6 par litre, c'est-à-dire un chiffre correspondant bien à ceux indiqués par les auteurs précités.

#### LAIT DE CHÈVRE.

Les analyses de G. N. QUAM et Arthur HELLWIG [8], faites suivant la méthode de l'éthylxanthate de potassium, ont donné 0 mgr. 19 et 0 mgr. 25 par litre, et celles de F. GRENDEL [9] 0 mgr. 15. Notre méthode nous a donné des chiffres moyens de 0 mgr. 45 de cuivre par litre.

Centimètres cubes de lait analysé	i en milliam-pères	T en secondes	Poids trouvé en milligrammes	Poids par litre en milligrammes
20	16	1,8	0,009	0,45
20	16	1,7	0,0089	0,45

On voit que ces chiffres sont quelque peu supérieurs à ceux donnés par les analyses courantes ; ceci semble être dû au fait que les laits examinés provenaient de chèvres nourries avec de l'herbe fraîche. Il est intéressant de noter que la différence entre les taux en cuivre des laits de vache et de chèvre, donnés par QUAM et HELLWIG, est de 0 mgr. 25 par litre, comme nous le trouvons par nos analyses.

#### LAIT DE VACHE.

Les quantités de cuivre dosées dans le lait de vache sont très variables suivant les auteurs, ce qui est dû, sans doute, aux méthodes employées et à la provenance des échantillons examinés. *On sait, en effet, que la quantité de cuivre du lait varie avec la richesse du sol en ce métal et le genre d'alimentation donnée.* C'est ainsi que le taux du cuivre augmente chez les vaches nourries avec de l'herbe fraîche, tandis qu'il tombe au taux normal en hiver.

Pour mémoire, nous donnons les différentes valeurs obtenues jusqu'à maintenant :

	Poids per litre en milligrammes
G. BERTRAND [10] .....	0,5
E. FLEURENT, L. LEVY [11] .....	1,4
G. C. SUPPLEE et B. BELLIS [3] .....	0,5
F. E. RICE et G. MISCALL [12] .....	0,5
Alfred F. HESS, G. C. SUPPLEE et B. BELLIS [7] .....	0,55
G. N. QUAM, Arthur HELLOWIG [8] .....	0,26-0,52
ELVEHJEM, STEENBOCK et HART [13] .....	0,15

Ces derniers auteurs ont modifié la méthode courante à l'éthylxynthate en précipitant le cuivre sous forme de sulfure, qui est ensuite oxydé par l'acide nitrique. Le cuivre est dosé par la méthode d'ELVEHJEM et LINDOW [14]. Cette méthode vient encore de subir une modification qui, d'après les auteurs [15], en augmente la rapidité tout en limitant les dangers de perte.

	Poids par litre en milligrammes
F. GREDEL [9].....	0,11
ZONDEK, S. G. M. BAUDMANN [5] .....	0,15-0,2

Nous donnons ci-après le tableau détaillé de quelques analyses que nous avons effectuées sur des laits de diverses provenances et de saisons différentes.

Origine	Volume analysé en centimètres cubes	Intensité du courant de dissolution en milliamères	Durée de la dissolution en secondes	Poids trouvé en milligrammes	Poids par litre en milligrammes	Moyenne en milligrammes
<i>Allemagne.</i>						
Lindau .....	24	20,8	3	0,0205	0,85	} 0,84-0,85
	22	20	2,8	0,0184	0,84	
<i>Angleterre.</i>						
Staverton .....	20	20	2,5	0,01647	0,82	} 0,78
	17,5	8	5	0,01317	0,75	
Ashbourne ....	20	20	2	0,01317	0,65	} 0,6
	20	14	2,5	0,01152	0,57	
	21	8,2	5	0,01356	0,64	
	20	18	2	0,01185	0,59	
	18,5	14,5	2	0,0108	0,55	
<i>Espagne.</i>						
La Penilla ....	20	20	2	0,01317	0,65	} 0,62
	20	17,4	2	0,01146	0,67	
	20	11,9	4	0,0134	0,64	

Origine	Volume analysé en centimètres cubes	Intensité du courant de dissolution en milliampères	Durée de la dissolution en secondes	Poids trouvé en milligrammes	Poids par litre en milligrammes	Moyenne en milligrammes
<i>France.</i>						
Lisieux . . . . .	20	19,5	2	0,0128	0,64	} 0,63-0,64
	20	19	2	0,0125	0,63	
<i>Hollande.</i>						
Rotterdam . . . . .	22,6	20	2	0,013	0,57	} 0,6
	20	13	3,2	0,0137	0,63	
	19,7	18,6	2	0,0112	0,57	
<i>Suisse.</i>						
Cham . . . . .	20	17	2,2	0,0123	0,61	} 0,62
	16	13	2,5	0,0107	0,66	
	16	12	2,5	0,00997	0,62	
	19	17	2	0,0112	0,59	
Payerne . . . . .	20	20	2	0,01317	0,65	} 0,65
	20	16	2,7	0,014	0,71	
	20	14	3,5	0,0115	0,57	
	20	11,4	3,6	0,0135	0,67	

Ces analyses montrent que pour une même provenance le taux en cuivre du lait varie avec la saison, soit une augmentation en été. Les valeurs trouvées oscillent entre : 0 mgr. 5 et 0 mgr. 85 par litre, soit une moyenne de 0 mgr. 6. Ce chiffre moyen correspond à celui donné tout récemment par G. C. SUPPLEE, O. D. DOW, G. E. FLANIGAN et O. J. KAHLENBERG [16] : 0 mgr. 55-0 mgr. 665 par litre. Nous ajoutons que les valeurs données par notre méthode s'accordent avec celles données par la méthode colorimétrique à l'éthyl-xanthate avant l'introduction de la précipitation du cuivre sous forme de sulfure.

Nous avons aussi analysé les laits traités industriellement dans des appareils en cuivre : laits pasteurisés, laits condensés, laits en poudre.

Nous donnons ci-dessous les résultats obtenus sur :

	Centimètres cubes de lait analysé	i en milliampères	T en secondes	Poids trouvé en milligrammes	Poids par litre en milligrammes
Lait frais . . . . .	20	19,4	1,6	0,0102	0,51
Lait frais . . . . .	19	9,6	1,6	0,0103	0,54
Lait pasteurisé . . . . .	19	16	3	0,0158	0,83
Lait pasteurisé . . . . .	19	17,4	3	0,0171	0,9
Lait condensé . . . . .	18	20,4	7	0,047	2,5

Ces résultats montrent que le fait de pasteuriser et de condenser le lait dans des appareils en cuivre fait passer la valeur originelle du cuivre du simple au double. Cette augmentation de 0 mgr. 5 à 2 mgr. 5 est du même ordre de grandeur que celle trouvée par : RICE et MISCALL [12] et G. N. QUAM et HELLWIG [8] :

	Rice et Miscall (en milligrammes)	G. N. Quam et Hellwig (en milligrammes)
Lait frais .....	0,26	0,52
Lait pasteurisé .....	0,6	1,6
Lait condensé .....	1,80	2,7

Les spectrogrammes de la planche permettent de suivre facilement cette augmentation du cuivre dans le lait traité industriellement par comparaison de l'intensité de ses raies ultimes.

Par la même méthode, nous avons pu suivre la corrosion du cuivre par le lait en dosant son augmentation dans le lait en poudre (n° 1) par comparaison avec une poudre de même composition (n° 2), mais n'ayant pas été mise en contact avec le cuivre.

	Poids analysé en grammes	Intensité du courant de dissolution en milliampères	Durée de la dissolution en secondes	Poids trouvé en milli- grammes	Poids par kilogramme en milligrammes
N° 1 .....	5	21,4	3,5	0,0243	5,9
N° 2 .....	5	17	2,6	0,0145	2,86

Un simple calcul permettrait de voir que la quantité de cuivre contenue dans la poudre reconstituée n° 1 correspond à la quantité de cuivre du lait condensé dilué et pour la poudre n° 2 à la quantité de cuivre normalement présente dans le lait frais.

#### CONCLUSION.

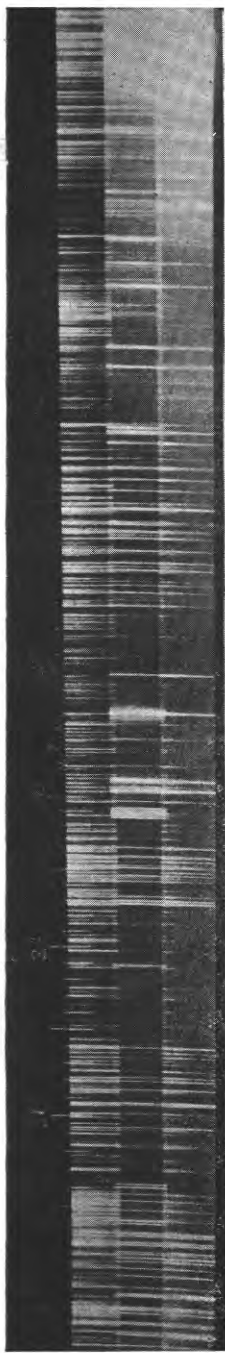
La nouvelle méthode de micro-dosage dont nous avons rappelé le principe et donné quelques résultats de son application au dosage du cuivre dans les laits : frais pasteurisés, condensés et en poudre, se révèle comme étant très rapide, puisque le temps du dosage proprement dit n'est que de quelques secondes, d'un emploi facile, et d'une précision suffisante pour des déterminations de cet ordre de grandeur.

Nous ajouterons encore qu'elle offre l'avantage de ne demander aucune attention de la part de l'expérimentateur durant l'électrolyse, ce qui permet le travail en série.

D'autre part, il est possible de refaire le même dosage deux ou plusieurs fois sans perte de substance, en réinversant les pôles après l'électrolyse, ce qui donne des chiffres de contrôle.

Notre méthode n'est encore qu'une méthode de laboratoire, qui

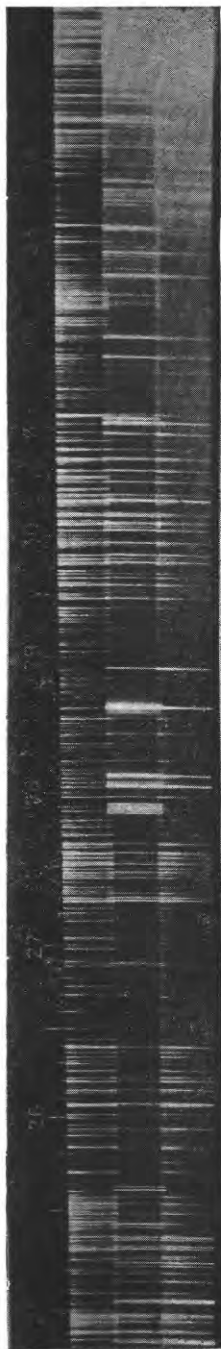
**LAIT FRAIS**



Fe

Cu Cu

**LAIT PASTEURISÉ**



Fe

Cu Cu

**LAIT CONDENSÉ**



Fe

Cu Cu

doit, pour être d'une application courante, subir quelques modifications techniques, en particulier dans le but d'éviter les erreurs propres à l'emploi du chronomètre. C'est la raison pour laquelle nous nous proposons d'étudier la possibilité d'adjoindre un appareil d'enregistrement optique inscrivant les courbes de dissolution.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Chr. ZBINDEN. *Mémoire de la Soc. Vaudoise des Sciences Naturelles*, 1930, **22**.  
— *C. R. Acad. Sc.*, 1929, **188**, 1628. — *C. E. Acad. Sc.*, 1930, **190**, 172.
- [2] Chr. ZBINDEN. *Le Lait*, 1931, **11**, 113-123.
- [3] SCOTT et DERBY. *In Scott Standard Method of Chemical Analysis*, New York, 1918, 163.  
G. C. SUPPLEE et B. BELLIS. *Journ. of Dairy Science*, 1922, 455-467.
- [4] Otto WARBURG. *Bioch. Ztschr.*, 187, 255.
- [5] ZONDEK, S. G. N. BAUDMANN. *Klin. Wochenschrift*, 1931, **2**, 1528-1531.
- [6] Chr. ZBINDEN. *Bulletin de la Soc. Chim. Biologique*, 1931, **13**, 35-40.
- [7] Alfred F. HESS, G. C. SUPPLEE et B. BELLIS. *Journ. of Biol. Chemistry*, 1923, **57**, 725-729.
- [8] G. N. QUAM et Arthur HELLWIG. *Journ. of Biol. Chemistry*, 1928, **78**, 681-684.
- [9] GRENDL. *Pharmac. weekbl.*, 1930, 913-921.
- [10] G. BERTRAND. *Bulletin Soc. Hyg. Alimentaire*, **8**, 749.
- [11] E. F. FLEURENT et LEVI. *Bulletin Soc. Chimie*, 1920, **27**, 441.
- [12] F. E. RICE et J. MISCALL. *Journ. of Dairy Science*, 1923, **6**, 261-277.
- [13] C. A. ELVEHJEM, H. STEENBOCK et HART. *Journ. of Biol. Chemistry*, 1929, **83**, 27-34.
- [14] C. A. ELVEHJEM et C. W. LINDOW. *Journ. of Biol. Chemistry*, 1929, **81**, 435-443.
- [15] H. T. GEBHARDT et H. H. SOMMER. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1931, **3**, 24-26.
- [16] G. C. SUPPLEE, O. D. DOW, G. E. FLANIGAN et O. J. KAHLENBERG. *Le Lait*, 1932, **12**, 1-16.

## LA MAMMITE STREPTOCOCCIQUE DANS LE PAYS DE BRAY.

TRAITEMENT PAR LE MÉLANGE ANTIVIRUS-BACTÉRIOPHAGE

par

ACH. URBAIN et L. RICAUD et J. CAMUS (Ing. Agronome)	
du Museum	Docteurs-Vétérinaires
national d'Histoire	à Gournay-en-Bray
naturelle.	(Seine-Inférieure).

Maladie mondiale, fléau des pays laitiers, la mammite streptococcique n'a pas épargné notre pays de Bray. Les cultivateurs la connaissent bien et l'appellent « la mammite » tout court. Ils savent aussi que nos moyens thérapeutiques sont restés impuissants, jusqu'ici, et, depuis longtemps, ils ne nous consultent plus à ce sujet.