

LE LAIT

REVUE GÉNÉRALE DES QUESTIONS LAITIÈRES

SOMMAIRE

Mémoires originaux :

- J. PIEN et J. BAISSÉ. — La théorie de la désacidification électrique du lait . . . 921
- J. MASEK. — L'influence de l'âge du lait sur la sensibilité de la réaction de Storch . . . 941
- M. GORIAEW. — Viscosité de la matière grasse du beurre . . . 943
- H. BAUDEAU. — Le contrôle hygiénique du lait à Nancy . . . 946

Revue :

- G. GÉNIN. — L'emploi de l'énergie électrique dans les installations modernes de laiterie . . . 957

Bibliographie analytique :

- 1^o Les livres . . . 960
- 2^o Journaux, Revues, Sociétés savantes . . . 965
- 3^o Brevets . . . 1012

Bulletin bibliographique :

- 1^o Journaux, Revues, Sociétés savantes . . . 1015
- 2^o Brevets . . . 1021

Documents et informations :

- M. BEAU. — La situation laitière . . . 1023
- Les belles installations de laiterie. — X. La laiterie centrale de Léningrad, par l'Ingénieur Kroupine . . . 1025
- 17^e Congrès national de l'Industrie laitière, Nancy (24-26 septembre 1936) . . . 1037
- Documentation au sujet de la pureté des produits laitiers de Hollande . . . 1044
- Production de la margarine au Danemark en 1935 . . . 1047
- Création d'un Comité du lait dans divers départements . . . 1048
- XVI^e Salon de la Machine agricole . . . 1048
- Congrès de la sélection animale . . . 1048

MÉMOIRES ORIGINAUX (1)

LA THÉORIE DE LA DÉSACIDIFICATION ÉLECTRIQUE DU LAIT

par

JEAN PIEN

et

JACQUES BAISSÉ

Ingénieur Chimiste (I. C. R.),
Docteur ès Sciences,
Directeur des Laboratoires
des « Fermiers Réunis »

Ingénieur Chimiste (I. C. R.),
des Laboratoires
des « Fermiers Réunis »

En janvier 1936 nous avons publié ici même une étude intitulée : « *A propos de la désacidification électrique du lait* », dans laquelle nous avons montré les inconvénients de cette technique.

La conclusion de notre étude était la suivante : « Les essais relatés nous permettent de dire que ce procédé ne nous paraît pas applicable au traitement du lait destiné à la vente en nature et ce, pour des raisons d'ordre légal, économique et commercial. »

(1) Reproduction interdite sans indication de source.

Au cours de ce travail nous avons également exprimé l'idée d'une théorie du phénomène étudié, théorie dont la caractéristique essentielle était de ne pas admettre la décomposition de l'acide lactique par le courant électrique, mais de faire appel à la saturation de l'acide lactique par des bases libérées par l'électrolyse des sels du lait.

Il est bon de rappeler, en effet, que l'un des promoteurs de ce procédé, M. le Professeur GRATZ, dans une étude antérieure (« Le Lait », février 1934, p. 145), expliquait ce phénomène par la décomposition de l'acide lactique sous l'influence du courant électrique.

Or, après avoir pris connaissance de notre étude, M. le Professeur GRATZ vient de publier (« Le Lait », juin 1936, p. 611) une courte note dans laquelle il estime que notre tentative d'explication est erronée et que la théorie véritable du phénomène repose (comme il l'avait annoncé) sur la décomposition par l'électrolyse de l'acide lactique.

Bien que nous ayons montré pourquoi ce procédé était inapplicable dans l'industrie du lait de vente en nature et que, du même coup, nous ayons singulièrement réduit l'intérêt pratique qui s'attache à la connaissance de la théorie exacte du phénomène, nous pensons néanmoins qu'il est intéressant d'essayer de préciser le mécanisme de la désacidification électrique.

En dehors du point de vue purement scientifique qui commande d'apporter le plus de lumière possible dans l'explication des faits, nous pensons que l'application éventuelle de la désacidification électrique du lait (en dehors du cas où nous l'avons condamnée), à certaines techniques telles que la réduction de l'acidité des crèmes, le lavage des beurres acides que nous n'avons pas étudiées, exige la connaissance précise des mécanismes mis en œuvre. Il n'est pas indifférent, en effet, que la perte d'acidité soit obtenue par destruction d'un acide (comme le suppose M. GRATZ) ou par l'apparition de bases provenant de l'électrolyse de certains sels (comme nous le prétendons).

De la théorie qui sera édiflée peut dépendre, en effet, ou la possibilité d'emploi, ou la condamnation formelle de cette technique en dehors, bien entendu, du cas du lait de vente où elle a déjà été reconnue inapplicable.

C'est pourquoi nous avons cru devoir reprendre cette question dans le détail et la présente étude a pour objet :

1° De confirmer (en le démontrant) que l'acide lactique n'est pas détruit au cours de la désacidification électrique du lait.

2° De montrer quel est le mécanisme véritable de cette opération.

3° D'en tirer des conclusions pratiques.

PREMIÈRE PARTIE

L'ACIDE LACTIQUE N'EST PAS DÉTRUIT AU COURS DE LA DÉSACIDIFICATION ÉLECTRIQUE DU LAIT

Remarque préliminaire :

Dans tous les essais qui vont être relatés, nous avons tenu à nous placer dans des conditions électriques aussi voisines que possible de celles qui sont réalisées dans l'appareil de désacidification industriel.

Cet appareil est muni d'un redresseur de courant alimenté avec du 220 V. alternatif et livrant à la cuve d'électrolyse du 110 V. redressé. Comme cette cuve comporte 12 plaques d'aluminium constituant onze éléments partiels disposés en série, l'électrolyse a lieu dans ces 11 éléments sous une tension effective d'environ 10 V.

En ce qui concerne la densité du courant (bien que cette question n'ait pas, ici, d'importance au point de vue qualitatif), nous nous sommes efforcés d'obtenir une intensité à l'unité de surface d'électrodes du même ordre que celle utilisée dans l'appareil industriel. Nos électrodes de platine ont environ 20 cm² de superficie. En modifiant leur éloignement et compte tenu de la composition de l'électrolyte (le plus souvent solution d'acide lactique à 40° Dornic, c'est-à-dire à 4 grammes par litre d'acide lactique) nous pouvions fonctionner avec une densité de 1 à 2 ampères au décimètre carré. La tension était de 12 V. (6 accus ordinaires en série).

Ces conditions sont donc ou égales à celles du travail industriel, ou plus sévères.

Voici donc quel est le faisceau de preuves que nous avons acquises contre l'idée de la désacidification par décomposition électrolytique de l'acide lactique :

1° L'électrolyse d'une solution d'acide lactique ne diminue pas son acidité.

Dans la pratique industrielle, les promoteurs du procédé conseillent de ne pas traiter de laits titrant plus de 40° Dornic (nous aurons l'occasion d'expliquer cette limitation...). Pour nous placer dans une situation voisine ou même plus sévère que le cas industriel limite, nous avons effectué nos électrolyses sur des solutions d'acide lactique à 40° Dornic environ (4 gr. d'acide lactique par litre en solution aqueuse).

Notons en passant que nous avons pris soin de faire bouillir la solution d'acide lactique avant de la titrer, afin de saponifier la lactone que contient toujours plus ou moins la solution concentrée d'acide lactique. Cette précaution nous met à l'abri de surprises

éventuelles et fixe le titre de la solution de départ d'une manière intangible.

L'électrolyse est effectuée dans un récipient de verre à l'aide d'électrodes de platine de 20 cm² dans les conditions électriques énoncées ci-dessus (12 volts).

Dans l'appareil industriel que nous avons expérimenté, le lait circulait sans arrêt entre les électrodes et permettait d'abaisser l'acidité de 10° Dornic avec un débit de 150 L. à l'heure, ce qui représente une « désacidification » correspondant à 150 grammes d'acide lactique à l'heure pour une consommation d'énergie de 1.500 watts.

Si l'hypothèse de la décomposition électrolytique de l'acide lactique était exacte, il faudrait admettre qu'industriellement 10 watts-heure assurent la destruction de 1 gramme d'acide lactique.

Dans notre vase à électrode, volontairement petit pour exagérer le phénomène, nous introduisons 100 cm³ de solution, c'est-à-dire en valeur absolue 0 gr. 4 d'acide lactique. D'après la théorie précédente il suffirait de 4 watts-heure pour détruire tout cet acide lactique. Or notre électrolyse fonctionnant sous 0,1 ou 0,2 ampère et 10 volts (c'est-à-dire 1 ou 2 watts) nous aurions entièrement désacidifié le contenu de notre récipient en 2 ou 4 heures environ.

Or, des électrolyses poursuivies pendant 2, 4, 8 ou même 12 heures n'ont nullement fait baisser l'acidité de notre solution.

A titre d'exemple, une solution titrant 41°5 Dornic, électrolysée sous 0,2 ampère (qui aurait dû être entièrement désacidifiée en 2 heures), titrait encore 41°5 après 3 heures d'électrolyse.

Cette expérience fondamentale a été effectuée à une dizaine de reprises en variant les conditions, et a toujours conduit au même résultat. Elle peut être aisément reprise dans n'importe quel laboratoire. Cette importante donnée, à elle seule, pourrait clore le débat. Mais nous croyons devoir accumuler les arguments contre la destruction électrolytique de l'acide lactique.

Remarque :

On serait tenté de penser que la manière la plus rapide et la plus radicale de trancher le problème serait d'identifier et de doser l'acide lactique dans la solution électrolysée.

Le titrage acidimétrique précédent ne permet pas en effet l'identification.

Mais nous répondons que cette idée ne peut être retenue pour les raisons que voici :

— Les réactions d'identification de l'acide lactique sont des réactions de son groupe CH³ CHO.

On ne saurait donc distinguer entre l'acide lactique lui-même et l'aldéhyde éthylique qui proviendrait de sa décomposition.

— Son dosage par la méthode Clausen passe également par le stade aldéhyde (par oxydation permanganique). Donc, encore, absence de spécificité. Notons cependant que, dosé par cette méthode, nous avons retrouvé intégralement notre acide lactique.

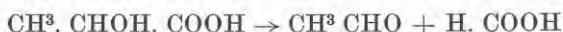
— Le titrage au lactate de zinc serait acceptable à cet égard, mais il n'a pas la très grande exactitude et la sensibilité qui sont nécessaires ici. La solution à doser ne contient que 0,4 % d'acide lactique ; la méthode au zinc ne saurait nous donner une précision suffisante.

A elle seule, disions-nous donc, la constatation de la constance de l'acidité pendant l'électrolyse, pourrait nous suffire.

Mais il nous faut apporter d'autres preuves montrant que, non seulement l'acidité ne baisse pas, mais encore que la molécule d'acide lactique reste intacte.

On peut, en effet, nous faire l'objection suivante :

L'acide lactique est coupé par le courant en aldéhyde éthylique et acide formique suivant le schéma :



Nous avons nous-mêmes envisagé cette hypothèse dans notre premier article pour montrer qu'on pourrait concevoir une « décomposition » de l'acide lactique sans voir disparaître l'acidité.

Si cette hypothèse se vérifiait, cela ne changerait rien à la conclusion précédente puisque, de toute manière, il n'y a pas « disparition » de l'acidité du fait de l'électrolyse : en effet, le nombre de centimètres cubes NaOH utilisés au titrage sont les mêmes qu'il s'agisse d'une molécule d'acide lactique ou d'une molécule d'acide formique.

Mais nous avons examiné le problème de plus près et nous avons abouti à ceci :

2° L'acide lactique n'est pas scindé par le courant en aldéhyde éthylique et acide formique.

La solution d'acide lactique soumise à une électrolyse prolongée (et dont l'acidité n'a pas diminué) est soumise à la distillation.

Le distillat (20 % de la solution) est examiné. Il ne contient ni produits acides, ni produits réducteurs.

Nous n'avons pu mettre en évidence ni l'aldéhyde acétique, ni l'acide formique, ni l'acide acétique (qui pourrait résulter d'une oxydation anodique de l'aldéhyde).

Enfin, contre-épreuve évidente, le résidu de la distillation resté dans le ballon, montre la même acidité totale qu'avant cette opération.

La stabilité de l'acide lactique vis-à-vis du courant nous paraissait donc d'ores et déjà bien établie.

Toutefois, M. le Professeur GRATZ ayant déclaré dans sa note de juin 1936 que « la décomposition de l'acide lactique pourrait être mise en évidence par l'analyse des gaz de l'électrolyse », nous avons tenu à procéder à une étude minutieuse de ces gaz.

3° Les gaz de l'électrolyse ne sont, qualitativement et quantitativement, que ceux de la décomposition électrique de l'eau.

La détermination précise de la nature de ces quantités de gaz obtenus au cours de l'électrolyse est une opération délicate, que nous avons menée avec des soins extrêmes et en nous entourant de toutes les précautions désirables.

Les gaz de l'électrolyse ont été recueillis soit séparément sur chaque électrode, soit le plus souvent ensemble. Nous avons confectionné un dispositif qui exclut toute cause d'erreur due à l'air atmosphérique. Les solutions d'acide lactique préalablement bouillies ont été électrolysées. Les gaz recueillis dans une longue éprouvette graduée (adaptation de l'éprouvette de Bunte) étaient obtenus, dans les conditions de notre travail, à la vitesse de 150 cm^3 à l'heure. Les analyses furent effectuées sur 50 cm^3 . La même solution électrolysée pendant 12 heures a fourni les mêmes volumes de gaz horaires à tout moment, même à la fin.

L'analyse et le dosage des gaz ont été effectués dans les conditions classiques qu'il est inutile de rappeler.

Voici, à titre d'exemple, les résultats de l'une de nos six analyses :

Volume total de gaz mis en œuvre	53 cm^3 25
Gaz carbonique	Néant
Oxyde de carbone	Néant
Oxygène	17 cm^3 45
Hydrogène	35 cm^3 80
Rapport H/O	2,05

Ce résultat (confirmé dans toutes les expériences) montre que nous sommes en présence d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène dans le rapport $\text{H/O} = 2$ qui est celui de l'électrolyse de l'eau.

Les gaz de l'électrolyse ne contiennent rien d'autre que les produits de la décomposition de l'eau (et cela, du début à la fin d'une opération très prolongée).

A noter en particulier l'absence totale de gaz carbonés (CO , CO^2), ce qui exclut, une fois de plus, l'idée d'une décomposition de l'acide lactique.

Remarques :

1° Cette décomposition de l'eau, à la longue, doit enrichir la solution en acide lactique. Dans quelle mesure ?

Nous savons qu'une molécule d'eau (18 gr.) fournit par l'électrolyse

2 grammes d'hydrogène (c'est-à-dire 22 l. 4, volume moléculaire) et 16 gr. d'oxygène (c'est-à-dire une demi-molécule ou 11 l. 2). Au total : 33 l. 6 du mélange de ces 2 gaz. Notre électrolyse nous fournit 150 cm³ de ce mélange à l'heure, ce qui correspond à la disparition de moins de 0 gr. 1 d'eau à l'heure. Dans un vase à électrolyse contenant 100 cm³ de solution, cette disparition d'eau n'atteint donc que quelques millièmes en quelques heures et n'affecte pas l'acidité de la solution.

2° Notons encore que dans toutes nos expériences nous avons noté un rapport H/O très légèrement supérieur à 2 et cela d'une manière constante. En dépit des précautions les plus sévères, nous avons constaté un très léger déficit d'oxygène. A quoi peut-il être dû ? On peut penser qu'à l'anode une petite quantité d'oxygène naissant intervient dans une réaction secondaire qui serait l'oxydation de l'acide lactique. Bien que ce phénomène, s'il se produit, n'affecte en rien la conclusion, il était intéressant d'examiner ce point de détail. Nous avons finalement constaté qu'il se formait de petites quantités d'acide pyruvique par oxydation de la fonction alcool secondaire de l'acide lactique ($\text{CH}^2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH} \rightarrow \text{CH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$).

C'était d'ailleurs la seule hypothèse possible. Nous avons pu mettre cette formation en évidence par les réactions des acides-cétones et en particulier par la formation d'osazone. Notons bien qu'il ne s'agit que de *traces*. (On comprend d'ailleurs que cette réaction secondaire ne modifie en rien l'acidité de mélange puisque une molécule d'acide pyruvique consomme, au titrage, la même quantité de soude que la molécule d'acide lactique dont elle provient.)

Nous avons néanmoins, à titre documentaire, cherché à intensifier le phénomène et nous y sommes parvenus en électrolysant une solution d'acide lactique à 10⁰/₀ (au lieu de 0,4) sous 2 ampères au décimètre carré (au lieu de 1) pendant 12 heures.

Nous avons alors noté :

- a) Une odeur très nette d'acide pyruvique (qui rappelle un peu celle de l'acide acétique).
- b) Formation de phénylhydrazone nette.
- c) Réduction de NO^3 Ag ammoniacal (et on ne peut attribuer cette réaction à l'aldéhyde acétique car le distillat de cette solution n'est pas réducteur).

Donc, on peut, dans certaines conditions, montrer nettement la formation d'acide pyruvique à partir d'acide lactique.

Mais, d'une part, ces conditions n'ont rien à voir avec les conditions du travail dans le cas de la désacidification électrique du lait, et, d'autre part, cette réaction secondaire d'oxydation anodique ne change en rien l'acidité de la solution.

* * *

Nous croyons donc avoir montré que l'électrolyse d'une solution d'acide lactique non seulement ne fait pas baisser son acidité, mais laisse cet acide intact dans les conditions industrielles de la désacidification électrique du lait.

Nous avons apporté comme preuves : le maintien de l'acidité

de la solution, la non-formation d'aldéhyde acétique, d'acide formique, d'acide acétique ou de leurs produits de décomposition, l'absence totale de CO_2 , CO dans les gaz d'électrolyse (exclusivement composés des gaz de la décomposition de l'eau).

Tout au plus note-t-on *dans des conditions sévères* l'apparition d'une petite quantité d'acide pyruvique provenant d'une réaction secondaire qui ne change en rien l'acidité de la solution.

Ce faisant, nous croyons avoir étayé notre hypothèse, dont la partie centrale était la non-destruction de l'acide lactique par le courant.

Puisque l'acide lactique n'est pas détruit par le courant et que, néanmoins, l'électrolyse du lait le désacidifie, il faut admettre que cette acidité est *saturée* par des bases apparaissant au cours de l'opération. *Il n'y a pas d'autre hypothèse possible.*

Dans notre première étude (qui n'avait pas pour but l'étude de la théorie du phénomène) nous avons invoqué le rôle de l'électrode d'aluminium de l'appareil industriel dans le blocage des anions des sels du lait, sels dont les cations auraient assuré la neutralisation de l'acide lactique. Cette hypothèse, pour être incomplète, n'en est pas moins exacte.

Mais, comme M. le Professeur GRATZ nous le fait justement remarquer, la désacidification du lait se produit fort bien en utilisant des électrodes de platine. L'hypothèse précédente est donc insuffisante.

Aussi nous a-t-il paru intéressant d'examiner cette question plus en détail afin d'essayer d'élaborer une théorie générale de la désacidification électrolytique du lait.

DEUXIÈME PARTIE

MÉCANISME DE LA DÉSACIDIFICATION ÉLECTRIQUE DU LAIT

Il est acquis que l'acidité du lait baisse quand on le fait circuler dans un électrolyseur dont l'anode et la cathode sont en platine (ou en aluminium).

Il est maintenant prouvé que l'acide lactique ne disparaît pas. Cela est vrai non seulement dans le cas d'une solution aqueuse d'acide lactique, où celui-ci se retrouve intact après électrolyse très prolongée, mais encore dans le lait où les radicaux lactiques (*saturés*) se retrouvent (voir notre premier article : « Dosage des lactates après l'électrolyse »).

Donc l'acide lactique au cours de l'opération est non pas détruit, mais *saturé* ; et il ne peut l'être que par des bases.

Ces bases elles-mêmes ne peuvent apparaître qu'au cours de l'électrolyse par décomposition de sels du lait.

Tout cela, jusqu'à présent, paraît cohérent. Mais il faut en donner une démonstration directe et surtout résoudre une difficulté préalable très importante :

1° L'électrolyse d'un mélange de sels neutres et d'acide lactique ne fait pas baisser l'acidité de la solution.

Si on électrolyse un mélange d'une solution de sulfate de soude et d'acide lactique, il se forme évidemment à l'anode de l'acide sulfurique et à la cathode de la soude qui se fixe sur l'acide lactique. Mais, les liquides anodiques et cathodiques n'étant pas séparés, l'acide sulfurique et le lactate de soude réagissent et les produits initiaux sont régénérés. La composition et l'acidité de l'ensemble restent ce qu'ils étaient au départ.

Si l'on fait appel aux phosphates de sodium, le résultat est le même.

Dans le cas du chlorure de sodium, on sait que l'électrolyse d'une solution de ce sel seul conduit à l'hypochlorite par réaction secondaire entre le chlore anodique et la soude de la cathode. En présence d'acide lactique on constate également la production de chlore (le réactif de Tromsdorff donne une réaction très vive), mais l'acidité du mélange ne varie pas.

Les réactions secondaires doivent être ici plus complexes et doivent dépendre des concentrations respectives et du mode d'agitation : décomposition de l'hypochlorite, s'il s'en forme, par l'acide lactique ; décomposition du lactate de soude par le chlore, etc...

Bref, on met nettement en évidence l'ion chlore et on ne constate pas de baisse d'acidité. On note seulement une diminution de l'intensité du courant qui passe par exemple de 0,46 à 0,40, puis 0,36 ampère après une heure d'électrolyse.

Par conséquent (et il était facile de le prévoir) l'électrolyse des sels minéraux en présence d'acide lactique ne permet pas d'obtenir une saturation de ce dernier, lorsqu'on considère l'ensemble des substances mises en œuvre ou qu'on assure le mélange constant de tous les produits en présence, comme c'est le cas dans l'électrolyseur industriel où le lait circule sans arrêt.

Or, nous savons que, l'acide lactique n'étant pas détruit, il ne peut qu'être saturé par des bases. Ces bases sont bien produites dans l'électrolyse de sels minéraux, mais les anions libérés et constamment au contact de la solution rétablissent l'équilibre initial.

D'où l'hypothèse que nous avons émise et qui s'est trouvée vérifiée :

2° Dans l'électrolyse d'un mélange acide lactique + sels, le blocage des anions est possible et permet la désacidification.

Dans notre premier article sur ce sujet (où il n'était question

que d'électrodes en aluminium) nous avons déjà émis cette hypothèse sans savoir à l'époque qu'elle se trouverait vérifiée.

Les sels du lait (disions-nous) se scindent par électrolyse. Les anions se fixent sur l'aluminium des électrodes et les cations saturent l'acide lactique.

Cette hypothèse est exacte qualitativement (et nous en avons la preuve par la présence de phosphate d'alumine dans les boues anodiques). Mais elle n'est pas assez générale puisqu'elle n'explique pas le cas des électrodes de platine.

Il nous fallait découvrir le mécanisme du blocage éventuel des anions par un composant du lait lui-même.

L'expérience et plusieurs observations concordantes nous ont montré que les protéines (la caséine surtout) étaient les agents très actifs de ce blocage des anions en général et plus spécialement du chlore provenant de la décomposition du chlorure de sodium du lait.

Les travaux remarquables de Jacques LOEB nous ont montré, il y a une dizaine d'années, que les protéines sont susceptibles d'entrer dans des combinaisons définies, rigoureusement stoechiométriques au même titre que les cristalloïdes. En particulier on connaît maintenant des chlorures de gélatine, d'albumine, etc...

Ces substances résultent de la combinaison d'un colloïde avec un acide minéral (dans une zone de *pH* bien définie).

Nos essais nous ont permis de vérifier que les protéines peuvent se combiner également avec les halogènes libres eux-mêmes en donnant par exemple (en dehors des chlorures de protéines de Loeb) des chloroalbumines ou des chlorocaséines.

Un exemple de cette possibilité du blocage du chlore libre par l'albumine nous est fourni par l'expérience suivante :

Dans un tube à essai on introduit 10 cm³ d'eau pure. Dans un autre 10 cm³ de solution aqueuse d'albumine (à 0,5 % par exemple). Dans ces deux tubes on ajoute une goutte d'hypochlorite de soude concentré, 5 cm³ d'acide sulfurique à 20 % et 5 cm³ de réactif de Tromsdorff. Dans le tube contenant de l'eau pure, il apparaît une magnifique coloration bleue, alors que dans le tube renfermant de l'albumine, il ne se produit *rigoureusement rien*. Le chlore a été bloqué par la protéine et a échappé à la réaction. Il a perdu son aptitude à réagir. Il est entré dans un complexe protéinique où il est « masqué ».

Si on électrolyse une solution contenant à la fois de l'albumine, du sel marin et de l'acide lactique, on ne constate pas de formation d'hypochlorite au début (réaction de Tromsdorff négative), ce qui indique que le chlore est bloqué. En même temps les cations satu-

rent l'acide lactique et l'acidité du mélange général baisse rapidement, alors qu'il n'en est rien en l'absence de protéines.

Si on continue l'électrolyse, au bout d'un certain temps on observe une précipitation d'albumine. A partir de ce moment les hypochlorites apparaissent dans la solution. L'albumine précipitée ne fixe plus de chlore. Mais il est facile de montrer que celle qui a précipité est fortement chargée de chlore combiné. A cet effet, le précipité est séparé par filtration, lavé jusqu'à cessation de la réaction du chlore dans les eaux de lavage ; on l'introduit dans un tube à essai avec 1 ou 2 cm³ d'acide sulfurique à 20 % et un égal volume de réactif de Tromsdorff : on obtient une magnifique coloration bleue. Les grains de protéine eux-mêmes se chargent d'iode qui s'est substitué au chlore et c'est ce dernier qui, libéré dans la solution, a donné la coloration bleue. On est certain de cette substitution, car les grains de protéines gorgés d'iode au contact du réactif (avec départ corrélatif du chlore) et extraits de la solution se colorent peu à peu en bleu au contact d'empois d'amidon.

On passe donc par les stades suivants :

La chloroprotéine parfaitement lavée est blanche. Au contact du réactif (ou même simplement d'iodure de potassium) les grains de protéine fixent de l'iode et deviennent jaunes, pendant que le chlore libéré est reconnu par ses réactions classiques dans la solution. Ces grains d'iodo-protéine, à leur tour, peuvent bleuir en présence d'amidon.

Par conséquent, les protéines en solution peuvent fixer le chlore naissant et en particulier celui qui se forme dans l'électrolyse du chlorure de sodium. Il en résulte que la soude formée à la cathode est incapable de se recombinaison à l'anion et sature l'acidité ambiante (acide lactique par exemple).

C'est ainsi qu'on peut faire baisser l'acidité d'une solution d'acide en l'électrolysant en présence de NaCl et d'une protéine, alors que rien de semblable n'est observé en l'absence de cette protéine.

3° Dans l'électrolyse du lait acide, la caséine bloque le chlore issu de la décomposition des chlorures alcalins et permet la saturation de l'acide lactique par les cathions.

Voici le phénomène fondamental : lorsqu'on électrolyse du lait acide il se sépare immédiatement de la caséine à l'anode. Cette caséine, séparée par filtration, lavée à froid comme dans le cas précédent et mise en présence d'acide sulfurique et de réactif de Tromsdorff, se colore en jaune, en même temps que le liquide ambiant se colore en bleu d'une manière très vive.

Donc la caséine a emporté avec elle du chlore combiné, qu'elle a abandonné sous l'action de l'acide sulfurique et de l'iodure de

potassium. Comme dans le cas précédent, ce chlore libéré a fourni la coloration bleue, en même temps que la caséine a fixé de l'iode.

Le mécanisme précis de cette substitution aurait à être précisé. Ce qui importe ici c'est que la caséine qui précipite au cours de l'électrolyse, *insolubilise du chlore* ; ce chlore est en somme « exporté », perdu pour le système et *on conçoit alors que les cathions, non susceptibles d'être repris dans une combinaison quelconque avec les anions, puissent neutraliser l'acide lactique.*

D'ailleurs, dans cet essai comme dans le précédent, tant que la protéine n'est pas complètement précipitée, il n'apparaît pas d'hypochlorites dans la solution. Mais dès que toute la protéine est insolubilisée (et à fortiori si on part d'un lait où toutes les protéines étaient déjà précipitées) les hypochlorites apparaissent ; il n'y a plus blocage du chlore et, du même coup, il n'y a plus désacidification.

Cela explique clairement pourquoi l'électrolyse d'un lait très acide, déjà caillé, ne produit aucune désacidification et pourquoi on obtient peu de désacidification par l'électrolyse d'un lait déjà acide sur le point de cailler. Les promoteurs du procédé, qui avaient connaissance de ce fait sans en avoir l'explication, recommandaient de ne pas traiter de laits titrant plus de 40° Dornic.

La théorie que nous venons d'exposer, non seulement donne la raison de cette prescription, mais surtout explique pourquoi l'on échoue totalement en essayant de désacidifier des laits caillés (titrant par exemple 70 ou 80° Dornic et plus).

Remarques importantes :

a) Si on a soin d'extraire la caséine au fur et à mesure de sa formation pendant l'électrolyse, la désacidification se poursuit comme nous venons de l'expliquer. On note une diminution de l'acidité et même, très rapidement l'apparition d'une franche alcalinité, car la soude libérée pendant le blocage du chlore a tôt fait de saturer l'acide lactique et d'apparaître, à son tour, libre dans la solution.

Qu'arrive-t-il si, parvenu à ce point, on réintroduit la caséine dans le lait en agitant avec soin tout l'ensemble ?

On constate que l'acidité redevient instantanément ce qu'elle était avant l'électrolyse.

Nous avons là une nouvelle preuve de la non-destruction de l'acide lactique. La théorie précédente nous permet parfaitement de comprendre ce qui se passe : la caséine rentre en pseudo-solution et restitue les anions qu'elle avait fixés en se précipitant. De telle sorte que les anions et les cathions peuvent se recombinaisonner en formant le sel initial pendant que l'acide lactique est remis en liberté. Le système reprend son équilibre et son acidité initiaux.

Nous avons parfaitement noté que si, au cours de l'électrolyse, la caséine était constamment sollicitée à rentrer dans le circuit par une agitation violente, on n'aurait pas de désacidification. La désacidification « s'achète », en somme, par la perte d'une certaine quantité de caséine comme nous l'avions montré dans notre première étude.

(Dans l'appareil industriel, un dispositif permet d'extraire la caséine ainsi séparée, dont la précipitation, avons-nous dit, diminue l'extrait sec du lait comme le ferait un mouillage. Mais nous n'avons pas à revenir aujourd'hui sur tous les inconvénients déjà exposés et résultant de cette circonstance inévitable.)

b) Si les conditions de l'opération sont telles que toute la caséine précipite, non seulement la désacidification s'arrête, mais il apparaît des hypochlorites dans la solution.

Cette circonstance se rencontre particulièrement dans le cas de l'électrolyse du *sérum* de caséine lactique. Ce *sérum* ne contient plus de caséine précipitable, mais contient encore (s'il n'a pas été chauffé à plus de 70°) une petite quantité d'albumine.

L'électrolyse de ce *sérum* donne lieu à des phénomènes rigoureusement identiques à ceux que nous avons observés dans l'électrolyse du mélange sel marin, acide lactique, albumine. Au début, il ne se forme pas d'hypochlorites et il y a désacidification. Un peu plus tard l'albumine précipite ; puis (la précipitation étant achevée) les hypochlorites apparaissent, la désacidification s'arrête. Les grains de protéines recueillis et lavés donnent exactement les mêmes réactions de chloroalbumine que dans le cas examiné précédemment.

Ce qu'il faut retenir de ce cas particulier, c'est la présence d'hypochlorites dans un liquide peu riche en protéines dissoutes comme le *sérum* de lait.

C'est la condamnation absolue d'un procédé qui tendrait à désacidifier électriquement des sérums.

4° En poussant l'électrolyse très à fond, non seulement on ne désacidifie plus, mais on réacidifie le lait.

Nous avons montré qu'au cours de l'électrolyse, si on élimine la caséine (ou si on la laisse flotter à la surface dans la mousse produite par les gaz de l'électrolyse) le liquide sous-jacent se désacidifie et même rapidement s'alcalinise. Si au contraire on remet tout l'ensemble en suspension homogène par agitation violente, on retrouve l'acidité initiale.

Mais il y a mieux :

Si on électrolyse à fond jusqu'à précipitation complète de toutes les protéines (albumine comprise) et si on remet le système entier

en suspension homogène on constate alors une acidité nettement supérieure à l'acidité initiale.

Nous supposons que la fixation du chlore dans la protéine doit s'effectuer sur le groupe NH^2 . Dans ce cas, les radicaux acides se manifestent puisque le caractère amphotérique tend à disparaître. On connaît une foule d'exemples de ce phénomène dans la chimie des protéines. Citons simplement le cas du blocage des NH^2 par le formol, faisant apparaître une acidité titrable dans la protéine. La méthode Steinegger-Graaf de dosage rapide de la caséine du lait n'a pas d'autre origine.

Ici le blocage des NH^2 se ferait par le chlore. On conçoit que lorsque tous ces groupements sont bloqués, il apparaisse une acidité. C'est sans doute là qu'il faut chercher l'explication de la remontée d'acidité consécutive à des électrolyses très prolongées.

Empressons-nous de dire, d'ailleurs, qu'à ce moment, d'autres anions que le chlore ont pu intervenir pour jouer le même rôle (en donnant des phosphates de caséine par exemple) et conduire au même résultat.

En tout cas ce fait inattendu, non seulement s'explique bien par notre théorie, mais encore contribue à la justifier.

5° Limite de désacidification possible.

Tout ce qui vient d'être exposé a été obtenu dans le cas d'électrodes de platine.

Dans le cas d'électrodes de métal attaquable (aluminium), au blocage des anions par la caséine se superpose, comme nous l'avions déjà supposé dès notre première étude, la saturation par le métal des anions (chlore ou autres).

La limite de désacidification possible ou, ce qui revient au même, la limite de possibilité de blocage d'anions est difficile à apprécier dans ce cas puisque plusieurs phénomènes se superposent.

Restons-en donc au cas des électrodes de platine.

Notre théorie laisse évidemment entrevoir une limite à la désacidification. On imagine facilement (et d'ailleurs les expériences précédentes le montrent) qu'à un certain moment il n'y ait plus de protéines pour saturer de nouveaux anions, ou, inversement, qu'il n'y ait plus d'anions à bloquer. Dans les deux cas ce blocage, évidemment s'arrête et, avec lui, la désacidification.

On pourrait donc dire qu'il existe un maximum d'acide lactique saturable. En d'autres termes, au-dessus d'une certaine acidité, le lait ne peut plus être ramené à la neutralité.

C'est ce que l'expérience nous a parfaitement montré.

Voici comment nous avons procédé :

Le lait est soumis à l'électrolyse dans les conditions électriques

exposées au début de cette étude (électrodes de platine). Au cours de l'opération la caséine qui « exporte » les anions est soigneusement extraite au fur et à mesure de sa formation par des tamisages effectués de 5 en 5 minutes.

Afin de réduire la cause d'erreur due aux changements de volume (provoqués par le départ de la caséine) nous avons opéré sur de plus grandes masses. Nous avons réduit la vitesse de désacidification du même coup et cela nous permet de mieux observer le phénomène.

Voici les résultats obtenus :

a) Du lait à 30° Dornic est facilement rendu alcalin.

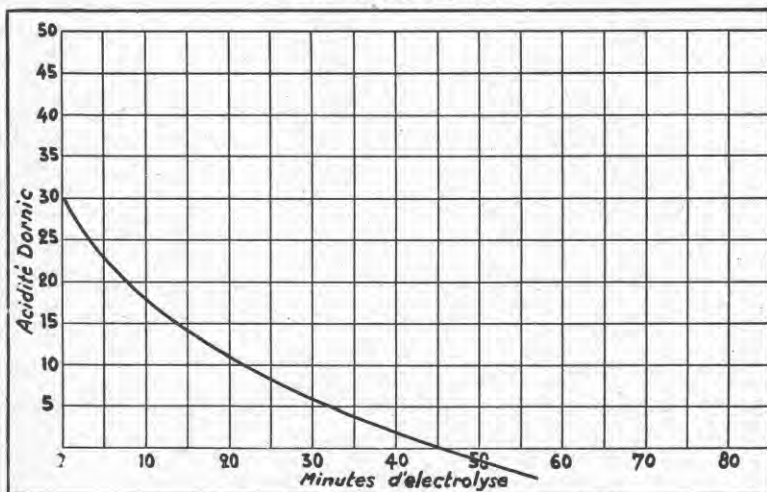
b) Du lait à 40° Dornic est descendu à 3° d'acidité (minimum). Il n'est jamais devenu alcalin, mais au contraire, pour les raisons probables déjà exposées, il s'est peu à peu réacidifié.

c) Du lait à 46° Dornic est descendu à 7° Dornic puis remonté peu à peu jusqu'à 15° au moment de l'arrêt de l'expérience.

(Voir les graphiques ci-joints.)

Il s'ensuit que l'amplitude maximum possible de la désacidification est de l'ordre de 38° Dornic en valeur absolue (dans le premier essai : plus de 30 ; dans le second : $40-3 = 37$; dans le troisième : $45-7 = 38$).

LAIT INITIAL A 30°D



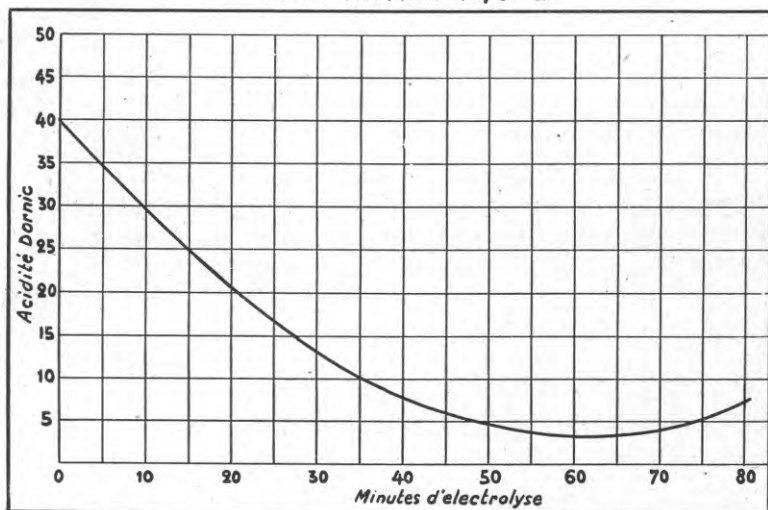
A quoi correspond ce chiffre ?

Les laits mis en œuvre comportaient une acidité non lactique (due à la caséine) d'environ 17° Dornic.

L'acidité lactique saturée dans le premier cas a donc été supérieure à 13°. Dans le deuxième cas elle a été égale à 20° et dans le troisième cas elle valait également 20-21° Dornic.

Donc, quelles que soient les conditions où l'on opère, il semble impossible de saturer par le traitement électrique, plus de 20° Dornic d'acidité lactique vraie, c'est-à-dire 2 grammes par litre.

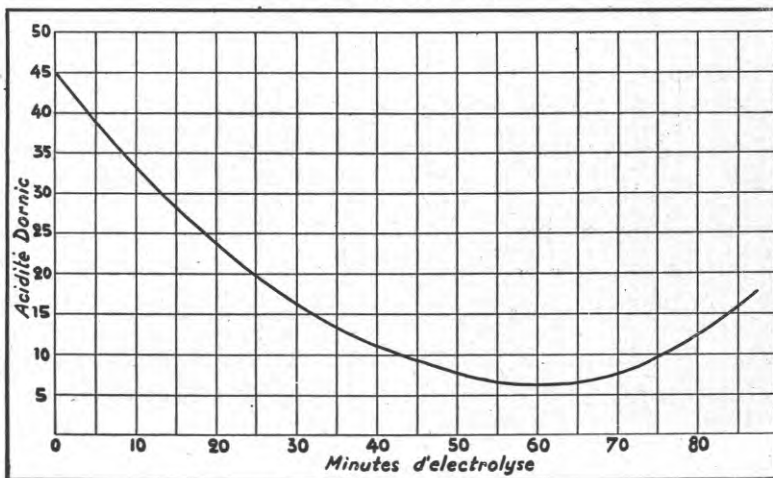
LAIT INITIAL A 40°D



Ces faits sont-ils en accord avec notre théorie ?

Nous fondons la désacidification sur la saturation de l'acide lactique par les cations des sels du lait et principalement par la

LAIT INITIAL A 45°D



soude du chlorure de sodium. Or 1 gramme de NaCl contient en puissance la soude nécessaire à saturer 1 gr. 54 d'acide lactique.

Si nous prenons le cas de laits titrant 1 gr. 5 à 2 gr. de NaCl, nous avons donc la possibilité de saturer environ 2 gr. 2 à 3 gr. d'acide lactique par litre.

Ces chiffres sont un peu supérieurs à ceux qui résultent de nos observations, ce qui tend à prouver que nous n'utilisons pas tous les chlorures présents dans le phénomène de la désacidification électrique, ou bien, ce qui est fort possible, que d'autres sels interviennent d'une manière analogue à côté des chlorures.

Il n'en est pas moins vrai que ce sont bien les chlorures qui jouent le rôle principal et l'on s'en rend compte, non seulement par la présence de chlore fixé abondamment sur la caséine précipitée, mais encore et surtout par la détermination du *taux de chlorures qui baisse notablement au cours de l'électrolyse*.

Le dosage des chlorures a été effectué en appliquant la récente et excellente méthode de MASSOT et LESTRA (défécation à l'alcool acétone). (*Bull. Scienc. Pharmacologiques*, 1935, n° 10, et *Annales Falsifications et Fraudes*, décembre 1935, p. 608.)

Nous avons ainsi constaté au cours de nos électrolyses que le taux de chlorures diminue du tiers ou de la moitié de sa valeur initiale suivant l'importance de la désacidification.

Le rapport précis $\frac{\text{Acide lactique saturé}}{\text{chlorures décomposés}}$ est difficile à établir en raison de la disparition continue de la caséine qui modifie le volume total. Néanmoins, il paraît être voisin de 1 (au lieu de 1,54 théoriquement). Cette observation corrobore le fait signalé ci-dessus suivant lequel avec 2 gr. de chlorures nous pourrions saturer 3 gr. d'acide lactique, alors qu'en fait nous n'en saturons que 2 (rapport 1).

Une fois de plus nous voyons apparaître l'influence éventuelle d'autres sels.

Néanmoins le fait que les chlorures disparaissent réellement en même temps que l'acide lactique se sature, constitue un argument de poids en faveur de notre théorie.

Remarque :

Puisqu'il est maintenant avéré que la désacidification ne peut pas saturer des quantités quelconques d'acide lactique, cette limitation elle-même est une preuve de plus (s'il en était encore besoin) de la non-destruction de cet acide au cours de l'électrolyse.

Notons en passant, bien que la chose paraisse inutile maintenant, que, dans tous les cas expérimentés, y compris le cas des laits alcalins, le dosage des radicaux lactiques (lactates ou acide lactique) par la méthode Clausen nous a donné un chiffre identique avant et après électrolyse.

6° Cas particulier des électrodes d'aluminium.

La théorie précédente s'applique intégralement. Les phénomènes sont les mêmes. Mais il s'y surajoute l'attaque des électrodes elles-mêmes par les anions et la saturation concomitante de ceux-ci.

L'aluminium joue ici le rôle de la caséine et superpose son action à celle de cette protéine pour bloquer les anions et favoriser la neutralisation de l'acide lactique par les cathions.

Une particularité intéressante est à noter : dans le cas des électrodes de platine nous avons montré que si on remet en suspension dans toute la masse la caséine séparée, elle abandonne les anions qu'elle avait bloqués et l'acidité de l'ensemble redevient instantanément ce qu'elle était au début.

Dans le cas d'électrodes d'aluminium les choses se passent différemment et il était facile de le prévoir. En effet, les anions fixés par l'aluminium à l'état de sels d'aluminium ne seront pas cédés à l'ensemble par l'agitation. La combinaison anion-caséine est infiniment plus labile que le sel d'aluminium formé et la restitution de ces anions n'a pas lieu dans le cas des sels d'aluminium.

C'est pourquoi, lorsqu'on obtient du lait alcalin dans le fond d'une cuve à électrode de platine, en partant bien entendu d'un lait titrant moins de 40° Dornic au départ pour les raisons indiquées, on réacidifie l'ensemble par agitation ; alors que dans le cas d'électrodes d'aluminium, du lait alcalin peut le rester même en réincorporant la caséine par agitation.

Il paraît inutile d'apporter la preuve du rôle joué par l'aluminium. Si on doutait de la réalité de cette action il suffirait, comme nous l'avons fait, d'électrolyser avec des feuilles d'aluminium de 1/10^e de millimètre d'épaisseur ; l'anode se perfore rapidement d'une multitude de trous parfaitement visibles à l'œil nu.

Quant à la nature de l'anion ainsi bloqué par l'aluminium, il semble bien qu'il s'agisse surtout de l'acide phosphorique. D'abord la chose est parfaitement possible car, en électrolysant avec électrode d'aluminium une solution de phosphate neutre, on alcalinise rapidement la solution. En outre, l'aluminium est attaqué et l'ion phosphorique se retrouve sur l'anode.

Enfin l'analyse des boues recueillies sur les parois anodiques de l'appareil industriel à électrodes d'aluminium nous a montré qu'elles étaient constituées de la manière suivante :

	(1)	(2)
	%	%
Caséine	49,2	54,2
P ² O ⁵	4,0	4,6
Al ² O ³	4,2	4,6

Le rapport $\frac{P^2 O^5}{\text{caséine}}$ montre bien un gros excès de $P^2 O^5$ ne provenant pas de phosphore constitutif de la caséine. Il y a incontestablement insolubilisation de $P^2 O^5$ provenant de l'électrolyse des phosphates du lait et, corrélativement, mobilisation de l'aluminium des plaques qui passe peu à peu dans ces boues à l'état de phosphate insoluble.

Au total donc, dans le cas d'électrodes d'aluminium, en dehors de l'électrolyse des chlorures et blocage du chlore sur la caséine, qui se produit comme dans le cas du platine, il y a lieu d'envisager ici l'électrolyse d'autres sels, phosphates surtout, dont l'anion est bloqué par l'aluminium pendant que le cation libéré (alcalin ou alcalino-terreux) sature l'acide lactique.

Il est clair que dans ces conditions l'amplitude totale possible de la désacidification est plus grande que dans le cas d'électrodes de platine, et, en particulier, il est facile de réaliser du lait alcalin même avec un lait initial titrant plus de 40° Dornic, résultat qui ne saurait être atteint avec les électrodes de platine.

TROISIÈME PARTIE

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS PRATIQUES

L'étude détaillée du phénomène de la désacidification du lait sous l'action du courant électrique mène aux conclusions suivantes :

- 1° L'acide lactique n'est pas détruit par l'électrolyse.
- 2° L'électrolyse d'un mélange d'acide lactique et de sels neutres ne modifie pas l'acidité de l'ensemble. Mais en présence d'une protéine on note une désacidification qui peut aller jusqu'à l'alcalinisation.
- 3° Ce phénomène résulte du blocage, par la protéine, de l'anion libéré par l'électrolyse du sel. Le cation sature l'acidité de la solution.
- 4° Dans le cas du lait, la caséine (et l'albumine) interviennent dans ce sens et l'anion fixé est principalement du chlore issu de l'électrolyse des chlorures. La soude libérée à la cathode sature l'acide lactique du lait.
- 5° Cet acide lactique saturé et *non détruit* se retrouve intégralement à l'analyse sous forme de lactates.
- 6° La caséine précipitée pendant l'opération, séparée et lavée à fond contient d'importantes quantités de chlore combiné.
- 7° Dans le cas d'un sérum, contenant peu de protéines, l'électrolyse fait apparaître bientôt des hypochlorites et la désacidification s'arrête par manque de protéines.
- 8° La désacidification électrique d'un lait caillé est impossible car la caséine ne fixe plus de chlore après sa précipitation.

9° En poussant l'électrolyse très à fond, non seulement on désacidifie plus, mais on réacidifie le lait (probablement par blocage des radicaux aminés, perte du caractère amphotérique des protéines et manifestation des radicaux acides).

10° Il y a une limite à la désacidification électrique du lait qui est voisine (avec électrodes de platine) de 2 gr. d'acide lactique par litre. Ce chiffre correspond à peu près exactement à la réserve d'alcalinité en puissance contenue dans les chlorures alcalins du lait.

Dans ces conditions il est impossible de rendre alcalin un lait titrant plus de 40° Dornic (avec électrodes de platine).

11° En utilisant des électrodes d'aluminium il se superpose aux actions précédentes le blocage des anions (phosphoriques surtout) par l'aluminium. Il se forme du phosphate d'aluminium qui apparaît dans les boues anodiques à côté de la caséine chlorée.

* * *

La théorie de la désacidification électrique du lait nous paraît donc être la suivante :

1° Cas des électrodes de platine.

Les chlorures du lait sont décomposés par l'électrolyse. Le chlore se fixe sur la caséine qui, en se précipitant à l'anode, le bloque.

La soude formée à la cathode et non susceptible d'être reprise par l'anion bloqué, sature l'acide lactique.

2° Cas des électrodes d'aluminium.

Les phénomènes précédents ont lieu.

En outre les phosphates du lait, décomposés par l'électrolyse, voient leur anion bloqué par l'anode d'aluminium tandis que les cations alcalins ou alcalino-terreux saturent l'acide lactique.

L'amplitude de la désacidification possible est donc plus grande dans le cas des électrodes d'aluminium que dans le cas des électrodes de platine.

* * *

Conclusion pratique.

Nous avons montré que, dans la désacidification électrique du lait, l'acide lactique n'est pas détruit mais simplement saturé par des bases qui apparaissent au cours de l'électrolyse.

Cette opération est donc exactement la même au point de vue chimique, légal et hygiénique, que celle qui consiste à introduire dans le lait de la soude ou un produit alcalin quelconque pour en réduire l'acidité.

Cette observation, jointe à toutes celles que nous avons déjà

exposées dans notre première étude (*Le Lait*, janvier 1936, p. 20), renforce notre conviction qu'il y a lieu de condamner absolument la désacidification électrique du lait.

L'INFLUENCE DE L'ÂGE DU LAIT SUR LA SENSIBILITÉ DE LA RÉACTION DE STORCH

par

D^r JAROSLAV MASEK

De l'Institut lactologique de l'École Polytechnique à Prague.

(Directeur : Professeur D^r O. LAXA, Tchécoslovaquie.)

MM. ORLA-JENSEN et WINTHER (1) ont mentionné dans ce journal des observations très intéressantes sur la réaction de Storch servant à distinguer le lait cru du lait pasteurisé. Déjà THOMÉ et JORGENSEN ont pu observer, que le lait pasteurisé, ayant montré tout de suite après le chauffage une réaction négative, a donné par la suite une réaction positive. ORLA-JENSEN et WINTHER eux-mêmes citent le fait : le lait chauffé à 88° C. restant sans couleur par les réactifs de Storch et prenant ensuite une coloration nette, observée 21 heures après le chauffage.

Je peux confirmer ces observations dans le lait pasteurisé et mélangé avec le lait cru. J'ai partagé le lait en deux parties : l'une d'elles a été pasteurisée pendant une minute à 85° C., et à la moitié du lait ainsi chauffé, j'ai ajouté du lait cru. Pour l'expérimentation, ont donc été préparés deux échantillons de lait : l'un contenait du lait pasteurisé, l'autre un mélange de lait pasteurisé et de lait cru dans une proportion de 10/3. Les deux échantillons ont été soumis à la réaction de Storch immédiatement après la préparation des échantillons et ensuite après les avoir laissé 24 heures à une température de 17° C.

Le lait pasteurisé, ne se colorant à l'origine d'aucune façon, a pris une couleur teintée grisâtre quand il a été soumis à la réaction après 24 heures, c'est-à-dire que, quoique fournissant une réaction négative, il a pourtant montré plus tard une petite tendance vers la réaction positive. Le mélange de lait pasteurisé et de lait cru a donné une réaction positive, mais, dans les 24 heures, elle a montré une coloration gris bleuâtre, donc, en fait négative. Les conditions y sont visiblement renversées.

Il se peut donc que l'influence de la fermentation lactique se manifeste et, qu'en somme l'augmentation de l'acide lactique influe sur la sensibilité de la réaction de Storch ; c'est pourquoi j'ai fait les observations suivantes. J'ai ajouté au lait pasteurisé et au lait mélangé une dose d'acide lactique normale suffisante pour que