

si deux conditions étaient réalisées, l'une, que nous n'avons pas pu maîtriser, est l'extraction rapide et complète des graisses du lait par l'acétone, ou un autre solvant ayant les mêmes qualités de solution dans l'eau.

La deuxième condition serait de posséder un appareil de mesure des troubles aussi simple que le lactoscope de Donné mais plus précis, ce qui n'est peut être pas irréalisable, dans l'avenir. C'est à ce moment, croyons-nous, que nos recherches pourraient avoir un maximum d'efficacité.

SUR L'ÉTAT DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE DU LAIT

par

ARNALDO FOSCHINI

Dans une note précédente (1) regardant les variations du contenu en anhydride carbonique du lait pendant les transports et les procédés thermiques d'assainissement et de conservation, j'ai eu l'occasion de faire allusion à l'importance chimique et biologique attribuée à la présence de ce gaz dans le lait, non seulement de ma part, mais surtout de la part de savants parmi lesquels STASSANO (2).

Il n'est naturellement pas facile de spécifier les raisons qui soutiennent une semblable affirmation ; toutefois, il est permis de présumer que l'anhydride carbonique est présent dans le lait, non fortuitement (en effet le nourrisson ne perd rien avec la tétée), et qu'il doit avoir une influence notable sur les équilibres d'un milieu aussi complexe. Qu'il suffise de penser à cet égard que l'anhydride carbonique, tout en se comportant apparemment comme un acide faible, est en effet un acide d'une force moyenne. THIEL et ses Collaborateurs ont démontré que dans une solution 0,00812 mol. g. de CO_2 à 4° C., seulement 0,67 % est hydraté, mais que cette partie a un degré de dissociation de 91 %.

Cela porte à attribuer à l'acide carbonique une constante de dissociation de $5,0 \times 10^{-4}$ au lieu de la note constante apparente de $3,0 \times 10^{-7}$.

Les incertitudes qui entourent encore la connaissance de l'intime constitution du lait, empêchent de se faire une idée exacte de l'état dans lequel l'anhydride carbonique vient à se trouver et par conséquent des effets qu'il peut y produire.

On sait que longtemps on a retenu que le CO_2 du lait fut tout entier à l'état libre. VAN SLYKE et BAKER (3) pourtant, étudiant

(1) A. Foschini et M. Talenti, *Ann. Ig.*, 1942, LII, 69.

(2) *Le Lait*, 1933, XIII, 85.

(3) *Journal Biol. Chem.*, 1919, XL, 335.

les rapports courants entre le contenu de CO_2 et le pH du lait, et constatant que le pH du lait est nettement plus élevé que celui qu'aurait une solution aqueuse de CO_2 de même concentration, retinrent qu'au moins une partie de CO_2 devait se trouver sous forme combinée (probablement comme bicarbonate alcalin) et calculèrent aussi que, environ, les deux tiers étaient à l'état combiné et un tiers à l'état libre.

Successivement, RICE et MARKLEY (1) estimèrent pouvoir déterminer le CO_2 libre en dosant celui qui est enlevé par un courant d'air barbottant à travers le lait, à froid et pendant une heure et le cortotal en recueillant tout ce que le courant d'air enlève du lait traité avec l'acide lactique et chauffé à l'ébullition.

En effet, si le CO_2 se trouvait dans le lait partiellement combiné comme NaHCO_3 , il serait nécessaire de faire une préventive acidification dans le but de le libérer complètement et de rendre possible en conséquence son dosage.

Au contraire, comme déjà MARSCHALL (2) en 1902 l'avait reconnu, le CO_2 peut être complètement enlevé au moyen du chauffage et de l'action du vide, de manière que toute acidification est absolument superflue. Pour expliquer cela, VAN SLYKE et BAKER retinrent que les sels présents dans le lait réagissaient avec le bicarbonate pour libérer le CO_2 au fur et à mesure que celui-ci était éliminé.

La supposition, en ligne de principe, semble fondée ; toutefois, il n'est pas possible de ne pas exprimer des réserves sur quelques résultats des expériences faites par ces auteurs d'autant plus que ce sont proprement ces expériences et ces résultats qui leur ont servi de base pour leur argumentation. Il est dit en effet dans la note citée, qu'un lait contenant environ 200 milligrammes de CO_2 par litre et ayant un pH de 6,54 après l'éloignement total du CO_2 , moyennant le vide et en couche mince, prend un pH de 6,60 tandis que la diminution de l'acidité titrable n'est même pas appréciable. D'analogues résultats furent obtenus sur deux autres échantillons de lait, lesquels toutefois contenaient encore de plus grandes quantités de CO_2 . Or, même si les petites variations de pH en rapport à d'aussi importantes variations de contenu en CO_2 peuvent être attribuées à une action énergique de tamponnement, on ne réussit nullement à s'expliquer comment on peut avoir des variations aussi insignifiantes d'acidité titrable.

Pour s'en convaincre, il suffit de penser que 200 milligrammes de CO_2 correspondent à une acidité de 0,4‰ exprimée en acide lactique et que, par conséquent, si le lait tel quel avait une acidité

(1) *Journal Dairy Sc.*, 1924, VII, 469.

(2) *Michigan Agric. Exp. Station, Specail Bull. n. 16, 1902.*

de 1,45‰, tant pour faire un cas concret, après l'éloignement du CO² il aurait dû se manifester une acidité de 1,5‰. Expriment cela en centimètres cubes de NaOH N/10 pour 100 cm³ de lait, comme justement ont fait VAN SLYKE et BAKER, il aurait dû être employé 16 cm³ 1 d'hydroxyde de soude N/10 pour le lait tel quel et 11 cm³ 6 pour le lait privé du CO². La variation est donc plus qu'évidente.

M'étant récemment occupé du dosage de l'acidité titrable du lait en relation justement avec les variations du contenu en anhydride carbonique (1) et étant arrivé à des conclusions différentes de celles exposées par VAN SLYKE et BAKER, j'ai voulu reprendre l'étude du problème en reprenant du commencement et avec des moyens adéquats, leurs expériences et en effectuant ensuite de nouvelles recherches.

Sur divers échantillons de lait furent exécutées les déterminations d'acidité, pH et contenu en CO². Sur chacun de ces échantillons, privés du CO², furent nouvellement déterminés l'acidité et le pH, et enfin les trois déterminations susmentionnées furent exécutées sur d'autres portions des mêmes laits préventivement enrichies, moyennant barbottage de CO² et conservées sous l'huile de vaseline.

Afin d'éviter des pertes de CO², les éprouves furent exécutées de la manière suivante :

La détermination du CO² fut effectuée par le procédé élaboré par moi et TALENTI (2), procédé qui se montra particulièrement adapté au but. Puisque avec ce procédé, l'élimination du CO² se produit sans devoir trop chauffer, de manière que le lait ne subisse vraisemblablement aucune modification substantielle, la portion ainsi traitée fut ensuite employée pour la détermination de l'acidité titrable et du pH en l'absence du CO².

La détermination du pH fut exécutée en me servant de l'électrode à antimoine comme celle qui, pour les raisons exposées par TALENTI (3) se montre la plus sensible aux variations de contenu en CO² et fournit par conséquent les résultats les plus appréciables.

La détermination de l'acidité titrable fut exécutée sur 100 cm³ de lait, en employant l'hydroxyde N/4, suivant la technique conseillée par SOXHLET et en usant des précautions que j'ai décrites (4) à propos de la titration de l'acidité du lait en présence de l'anhydride carbonique.

Les résultats de ces expériences sont résumés dans le tableau suivant :

(1) A. Foschini. *Le Lait*, 1949, XIX, 225.

(2) *Zeit. An. Chem.*, 1942, 123, 408.

(3) *Ann. Chim. Appl.*, 1943, 33-48.

(4) A. Foschini. *Loc. cit.*

TABLEAU I

Echantillon	Contenu en CO ² (Mgr. par l.)	Acidité en acide lactique %	pH à 18° C.
1. Lait tel quel	108	1,50	6,48
Lait privé de CO ²	—	1,33	6,60
Lait carbonaté	240	1,85	6,30
2. Lait tel quel	110	1,50	6,50
Lait privé de CO ²	—	1,30	6,62
Lait carbonaté	180	1,70	6,40
3. Lait tel quel	112	1,62	6,55
Lait privé de CO ²	—	1,40	6,70

Fixons pour le moment notre attention sur les variations de l'acidité.

Dans l'échantillon 1 on observe qu'en enlevant les 108 milligrammes de CO² contenus par litre, l'acidité diminue de 0,17‰, tandis que l'acidité correspondant à la quantité de CO² exprimée en acide lactique, serait de 0,22‰. En outre, l'augmentation de 132 milligrammes de CO², à la suite de la carbonatation, qui correspondrait à une acidité en acide lactique de 0,28‰, provoque une augmentation de l'acidité du lait égale à 0,35‰.

De même, pour l'échantillon 2, il ressort que par effet de l'éloignement des 110 milligrammes de CO² présents dans le lait tel quel, auxquels correspond une acidité en acide lactique de 0,22‰, la diminution en acidité est de 0,20‰ tandis que pour l'augmentation de 70 milligrammes de CO² à quoi correspond une acidité de 0,14‰ l'augmentation subie est de 0,23‰.

A part donc les irrégularités que l'on rencontre dans de tels résultats, et qui doivent être attribuées aux erreurs d'analyse, on doit admettre que les variations de l'acidité correspondent aux variations du contenu en CO².

J'ai voulu alors voir si, dans la titration de l'acidité, l'anhydride carbonique était fixée par la soude caustique ; pour cela, après avoir porté le lait avec NaOH au point de virage de la phénolphtaléine, en récipient clos, et m'être assuré, par une attente suffisante, que la coloration rose persistait, j'ai dosé le CO² extractible moyennant le vide et un léger chauffage, dans notre appareil, et celui qui se développe successivement dans l'acidification poussée au moyen de l'acide lactique.

Ces résultats sont reportés dans le tableau suivant :

TABLEAU II

Echantillon	CO ² total déterminé avant la neutralisation (Mgr. par l.)	CO ² extractible par le vide et un léger chauffage après neutralisation (Mgr. par l.)	CO ² extractible par acidification (Mgr. par l.)
1. Lait tel quel	108	105	2
Lait carbonaté	250	190	55
2. Lait tel quel	110	108	3
Lait carbonaté	172	120	50
3. Lait tel quel	122	109	10
Lait carbonaté	160	137	20

Ces résultats montrent clairement que même après neutralisation, la plus grande partie du CO² du lait, et même la quasi totalité quand il n'y en a pas beaucoup, n'est pas retenue par l'hydroxyde de soude. Ce n'est qu'en ajoutant une grande quantité de soude caustique qu'on réussit à fixer la quasi totalité du CO².

Ce comportement est très caractéristique et il est différent de celui suivi par le CO² dissous dans l'eau, dans laquelle après titration avec l'hydroxyde de soude (indicateur, la phénophtaléine), la moitié ne peut plus être enlevée par la chaleur.

Examinons maintenant les résultats des expériences reportées dans le tableau I relatives aux variations de *pH*.

Dans l'échantillon 1, on observe qu'à une variation de 0,17‰ dans l'acidité à la suite de l'élimination du CO², la variation de *pH* est de 0,12 et, pour une augmentation de 0,52‰ d'acidité, à la suite de la carbonatation, le *pH* diminue de 0,30.

Dans l'échantillon 2, on relève qu'à une diminution d'acidité de 0,20‰ correspond une augmentation de 0,12 du *pH*, et que pour une augmentation d'acidité de 0,40‰ correspond une diminution de 0,22 dans le *pH*.

Dans l'échantillon 3, à une diminution de 0,22‰ dans l'acidité correspond une augmentation de 0,15 dans le *pH*.

Ces variations, tout en démontrant l'action énergique de tamponnement offerte par le lait, sont de peu inférieures à celle que l'on peut observer à la suite de l'acidification du lait même avec des acides faibles comme l'acide acétique, ou forts comme l'acide sul-

furique. On peut constater en effet qu'à une augmentation d'acidité de 0,4‰ (exprimée en acide lactique) par l'adjonction d'acide sulfurique ou acétique, correspond une diminution de presque 0,30 du pH et qu'à une augmentation de 0,4‰ d'acidité par la dissolution de 192 milligrammes de CO_2 par litre, correspond une diminution d'environ 0,25 du pH . Ces résultats sont nettement supérieurs à ceux obtenus par VAN SLYKE et BAKER, probablement parce que ces auteurs employèrent l'électrode d'hydrogène ou de quinhydrone, et cela nous porterait à donner, suivant leurs mêmes déductions, une moindre valeur à la quantité de CO_2 semi-combinée comme bicarbonate alcalin.

De tout cela, il faut déduire qu'avec les expériences faites jusqu'ici, il n'est guère possible d'en tirer une idée concrète sur l'état de l'anhydride carbonique dans le lait et que le problème, étant donné la complexité du milieu, doit être considéré d'un point de vue plus schématique et général ; c'est-à-dire que les expériences doivent être conduites par des milieux fractionnés, constitués chacun de substances le plus possible analogues à celles qui agissent dans le lait, mais plus simples et parfaitement connues, de manière qu'il soit aisé de suivre le déroulement des réactions et la reconnaissance des équilibres relatifs. Ces recherches sont en cours.

Résumé

On a rapporté les résultats des expériences faites sur le lait, expériences desquelles il ressort, outre la constatation de plusieurs inexactitudes des précédents auteurs, qu'il est impossible de se former une idée même approximative, de l'état dans lequel l'anhydride carbonique se trouve dans ce milieu.

(Institut de Mercéologie de l'Université de Rome. Février 1949.)

BIBLIOGRAPHIE ANALYTIQUE

1° LES LIVRES

Guérault (A. M.). — L'industrie laitière. Traitement et fabrication. 1 vol. broché, 350 pages, 15x24. Editeur : S.E.P.A.I.C., 42, rue du Louvre, Paris (1^{er}), 1949. Prix : 900 francs (port 90 fr.) ; Etranger, franco 1.100 francs.

Ecrit par un technicien très expérimenté, pour les praticiens des industries laitières, ce très intéressant ouvrage est en même temps un livre de vulgarisation, et une source de renseignements pratiques pour tous ceux qui sont chaque jour aux prises avec des difficultés relatives au traitement du lait et à sa transformation. L'A. déclare d'ailleurs très objectivement,