



# LE LAIT

REVUE GÉNÉRALE DES QUESTIONS LAITIÈRES

## SOMMAIRE

### Mémoires originaux :

- L. E. BURUIANA. — Dosage des chlorures dans le lait et les produits laitiers . . . 481
- D<sup>r</sup> COSTAS G. MACRIS et COSTAS G. TZIVANOPOULOS. — Contribution au contrôle bactériologique du lait (*deuxième partie*) . . . . 487
- A. GRANVILLE et P. DESMET. — Détermination de la teneur en matière grasse des fromages au moyen des butyromètres Gerber . . . . 501
- P. DIATCHENKO. — Influence des albumines sur la stabilité du beurre . . . . . 505

### Supplément technique :

- G. GÉNIN. — La récupération et la purification du

lactose, au moyen des résines échangeurs d'ions . . . 511

### Bibliographie analytique :

- 1<sup>o</sup> Les livres . . . . . 528
- 2<sup>o</sup> Journaux, Revues, Sociétés savantes . . . . . 535
- 3<sup>o</sup> Brevets . . . . . 593

### Bulletin bibliographique :

- 1<sup>o</sup> Les livres . . . . . 594
- 2<sup>o</sup> Journaux, Revues, Sociétés savantes . . . . . 594

### Documents et informations :

- Réglementation du commerce du lait à Paris et dans le Département de la Seine 603
- A. MOLDAVAN. — Recherche de la présence des antibiotiques dans le lait . . . . 607

## MÉMOIRES ORIGINAUX (1)

### LE DOSAGE DES CHLORURES DANS LE LAIT ET LES PRODUITS LAITIERS PAR LA MÉTHODE DE E. VOTOCEK

par

L. M BURUIANA et PAULETTE C. NICULESCO

Le dosage du chlore est une opération courante dans la laiterie vu l'importance de cet élément pour le contrôle hygiénique et la répression des fraudes. Nombre de techniques ont été proposées, calquées pour la plupart sur le principe de la méthode argentimétrique.

Nous avons eu l'occasion d'expérimenter presque toutes les techniques, directes ou indirectes, dont les principales sont celles de DENIGÈS, LAUDAT, MASSOT et LESTRA, TAPERNOUX, VLADESCO, WEISS, DROST, MACH et LEPPER.

(1) Reproduction interdite sans indication de source,

La méthode de E. VOTOCEK [1] basée sur un tout autre principe est beaucoup moins utilisée. Dans le présent travail je désire attirer l'attention sur cette méthode que nous utilisons avec complète satisfaction pour le dosage des chlorures et qui est, selon notre avis, supérieure aux méthodes argentimétriques.

Le principe de la méthode est basé sur la réaction suivante :



En ajoutant dans une solution contenant des ions  $\text{Cl}^-$  une solution de sel mercurique dissociable (de préférence d'azotate mercurique) on précipite tous les ions chlore sous forme de chlorure mercurique indissociable. Un petit excès d'azotate mercurique donne avec le nitroprussiate de sodium un précipité blanchâtre parfaitement visible. Le fin du titrage est d'une extrême netteté, ce qui augmente au maximum la précision de la méthode.

Le seul inconvénient consiste dans le fait qu'il n'existe pas une rigoureuse proportionnalité entre le taux des ions chlore et donc les chlorures, et celui du nitrate mercurique ajouté.

Cette discordance est surtout visible quand on emploie des solutions d'azotate mercurique dilué (de l'ordre 0,01 M) pour le dosage des petites quantités de chlorures ainsi qu'on en trouve dans les liquides biologiques.

L'inconvénient a été éliminé par I. M. KOLTHOFF et A. BAK [2] en établissant un tableau de corrections qui tiennent compte du volume final de la solution à titrer et de la concentration en chlorure mercurique et qui indiquent la quantité d'azotate mercurique qu'il faut retrancher de la quantité employée pour le titrage. Pour simplifier les calculs et augmenter la précision nous avons établi une fois pour toutes, à l'aide de solutions de concentrations exactement connues, un tableau qui donne directement la concentration en chlorures des solutions à titrer d'après le volume de la solution de nitrate mercurique utilisé pour le titrage. Le tout peut être avantageusement représenté par un graphique qui nous dispense de fastidieuses interprétations.

Cette simplification, la technique établie et les résultats obtenus dans le cas du lait et des produits dérivés, font l'objet du présent travail.

### Titrage d'une solution de NaCl de concentration connue

Pour établir la correspondance entre la concentration en chlorure de sodium et le volume de la solution d'azotate mercurique employée nous avons préparé :

— une solution à 1‰ de NaCl, très exactement, à l'aide de

chlorure de sodium très pur desséché à poids constant à 120° et conservé dans un exicateur à vide sulfurique ;

— une solution d'azotate mercurique, préparée en dissolvant 1 gramme exactement d'oxyde rouge de mercure, pour analyse, dans 10 cm<sup>3</sup> NO<sup>3</sup>H de densité 1,42 et en complétant à 1.000 cm<sup>3</sup> ;

— du nitroprussiate de soude, pour analyse, en très petits cristaux.

*Technique de dosage.* Dans une fiole conique de 50 cm<sup>3</sup> on met des quantités croissantes connues de la solution à 0,1 ‰ et à 1 ‰ de chlorure de sodium. On ajoute un petit cristal de nitroprussiate de soude qu'on dissout en agitant. A l'aide d'une microburette on ajoute goutte, à goutte, de la solution de nitrate mercurique jusqu'à ce qu'on observe un louche blanchâtre persistant formé par le complexe nitroprussiate de sodium-azotate mercurique, en excès. Les résultats obtenus sont exactement reproduits dans le tableau I suivant :

TABLEAU I

Centimètres cubes de solution à 0,1 ‰ de NaCl	Milligrammes de NaCl	Centimètres cubes de solution (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg	Centimètres cubes de solution (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg correspondant à 0 mgr. 1 de NaCl
0,5	0,05	0,125	0,250
1	0,1	0,225	0,225
2	0,2	0,450	0,225
3	0,3	0,675	0,225
4	0,4	0,850	0,212
5	0,5	1,050	0,210
0,6	0,6	1,225	0,204
0,7	0,7	1,400	0,200
0,8	0,8	1,600	0,200
0,9	0,9	1,775	0,197
1	1	1,975	0,197
1,5	1,5	2,975	0,197
2	2	3,925	0,1962
2,5	2,5	4,850	0,194
3	3	5,800	0,193

On remarque que, au fur et à mesure que la quantité de chlorure de sodium augmente, la quantité d'azotate mercurique nécessaire diminue.

Pour éviter toute formule de correction, j'ai tracé à l'aide de ces chiffres une abaque en portant en abscisse la quantité d'azotate

mercurique employée et, en ordonnée, la quantité correspondante de chlorure de sodium. Pour un volume total ne dépassant pas 5-6 cm<sup>3</sup> il suffit d'une seule goutte d'azotate mercurique pour obtenir un louche nettement visible avec le nitroprussiate, ajouté comme indicateur.

Pour des quantités dépassant de beaucoup 5 cm<sup>3</sup> on retranche la quantité nécessaire pour obtenir le précipité. Par exemple, si le volume final de liquide, est de 20 cm<sup>3</sup> on a besoin de 3 gouttes de la solution d'azotate mercurique, c'est-à-dire de 2 gouttes en plus qui représentent pour notre microburette  $2 \times 0,05 = 0,1$  cm<sup>3</sup> qu'il faut retrancher du volume final d'azotate mercurique employé pour le titrage. Dans les figures 1 et 2, on a tracé les courbes représentant les quantités de chlorure de sodium correspondant aux quantités

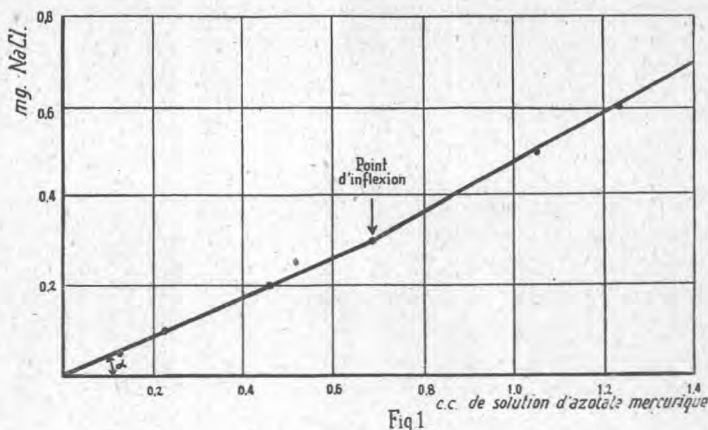


Fig 1

d'azotate mercurique employées pour le titrage (1). On remarque que ces courbes sont presque des droites, changeant de place en place l'angle fait avec l'axe des abscisses. A la limite, c'est-à-dire, pour une quantité assez grande de chlorure de sodium, la valeur de l'angle reste constante. Pour les quantités de cet ordre, il existe une proportionnalité stricte entre la quantité de chlorure de sodium et celle d'azotate mercurique employées. Le manque de proportionnalité pour les quantités réduites de chlorure de sodium est dû, probablement, à la solubilité du complexe azotate mercurique-nitroprussiate de sodium.

### Dosage des chlorures dans le lait à l'aide de la méthode mercurimétrique

Dans un ballon jaugé de 25 cm<sup>3</sup> on met 1 cm<sup>3</sup> de lait ; on ajoute

(1) Nous utilisons au laboratoire, pour faciliter la lecture et pour plus de précision, des tracés à une échelle dix fois plus grande.

un volume égal de soude normale (préparée avec NaOH exempt de chlorures), et on homogénéise. On ajoute 5 cm<sup>3</sup> d'une solution à 5% de SO<sup>4</sup>Zn + 7 H<sup>2</sup>O pour analyse. Il se forme un précipité gélatineux d'hydrate de zinc qui adsorbe les protéines en déféquant le lait. On complète à 25 cm<sup>3</sup> avec de l'eau, on agite vigoureusement et on filtre, à l'aide du papier-filtre, dans une fiole conique bien sèche. Du filtrat qui est parfaitement limpide, on transvase dans une autre fiole de 50 cm<sup>3</sup> une quantité de 5 cm<sup>3</sup> correspondant à 0 cm<sup>3</sup> 2 de lait. Après la dissolution d'un tout petit cristal de nitroprussiate de sodium, on titre à l'aide d'une microburette avec la solution

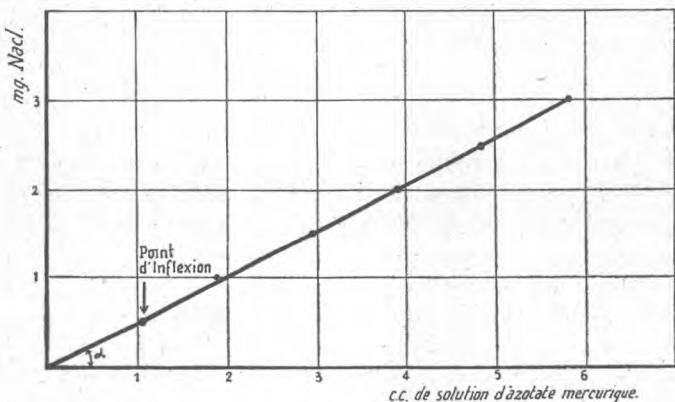


Fig. 2

d'azotate mercurique obtenue par dissolution de 1 gramme de HgO dans 1.000 cm<sup>3</sup> (voir plus haut). On note le volume nécessaire pour obtenir un louche visible par transparence, ce qui est parfaitement saisissable avec une seule goutte en excès.

On se reporte à la courbe de la figure 1 ou 2 selon la quantité d'azotate mercurique employée pour le titrage et on lit directement la quantité, en milligrammes, de chlorure de sodium contenue dans 0 cm<sup>3</sup> 2 de lait.

On calcule ensuite la quantité au litre.

Exemple : lait de vache frais.

Azotate mercurique employé pour le dosage des chlorures dans 0 cm<sup>3</sup> 2 de lait . . . . . 0 cm<sup>3</sup> 5 correspondant à . . . . . 0 mgr. 22 de NaCl grammes de NaCl par litre de lait . . . . . 1 gr. 10.

J'ai dosé les chlorures du même lait par la méthode indirecte argentimétrique selon la technique de R. VLADESCO (défécation cuproferrocyanique) et j'ai trouvé 1 gr. 08.

Les vérifications faites en ajoutant des quantités connues de chlorure de sodium dans différents laits à analyser nous ont prouvé

que la détermination selon la méthode mercurimétrique correspond exactement au taux total des chlorures, ajoutés et préexistants.

La technique décrite se prête aisément au dosage des chlorures dans 0 cm<sup>3</sup> 5 de lait ou même moins, ce qui la recommande surtout pour un tel dosage dans le lait de femme ou dans celui d'animaux d'expérience : lapines, cobayes, souris...

### Dosage des chlorures dans le fromage

Nous avons appliqué la technique mercurimétrique au dosage des chlorures dans le fromage.

Dans ce but, on pèse très exactement une quantité comprise entre 0 gr. 5 et 1 gr., et on la transvase quantitativement dans un mortier où on le triture avec 5 cm<sup>3</sup> de solution de soude normale. On ajoute 10 à 20 cm<sup>3</sup> d'eau chaude et, après homogénéisation, on transvase quantitativement à l'aide d'un entonnoir dans un ballon jaugé de 100 cm<sup>3</sup>. On verse 25 cm<sup>3</sup> de la solution à 5% de sulfate de zinc et on complète avec de l'eau. On agite vigoureusement et on laisse au repos 15 minutes. Du filtrat parfaitement limpide, on transvase 5 cm<sup>3</sup> dans une fiole conique de 50 cm<sup>3</sup> et, après l'adjonction d'un petit cristal de nitroprussiate de soude et sa solubilisation, on titre avec la solution d'azotate mercurique.

A l'aide du tracé de la figure 2, on lit directement la quantité de chlorure de sodium dans le volume du filtrat employé au titrage.

Exemple : fromage à analyser « Kachcavale Balkan ».

Echantillon pour analyse de 1 gramme.

Azotate mercurique employé pour le dosage des chlorures dans 5 cm<sup>3</sup> de filtrat correspondant à 50 mgr. de fromage, 3 cm<sup>3</sup> 925 ; correspondant à 2 mgr. de NaCl ; soit : 4 grammes de chlorure de sodium dans 100 grammes de fromage.

Par la méthode argentimétrique, 3 gr. 91.

Autre exemple :

Fromage à analyser « Telemea frais de brebis ».

Echantillon pour analyse de 1 gramme

Azotate mercurique employé pour le dosage des chlorures dans 5 cm<sup>3</sup> de filtrat correspondant à 50 mgr., fromage, 1 cm<sup>3</sup> 1 correspondant à 0 mgr. 52 de NaCl ; soit : 1 gr. 04 de chlorures de sodium dans 100 grammes de fromage.

Par la méthode argentimétrique, 1 gr. 10.

Cette technique est d'application tout à fait générale en lactologie. Les résultats obtenus dans les nombreuses analyses et expertises en confirment l'exactitude, la rapidité et la simplicité d'exécution. On comprend par ailleurs, aisément, que cette méthode mercurimétrique ne peut s'appliquer aux laits conservés au bichromate de potassium.

### Conclusions

Une technique simple et exacte pour le dosage des chlorures dans les produits laitiers est représentée par la méthode mercurimétrique de E. VOTOCEK.

### BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. VOTOCEK. *Chem. Ztg.*, 1918, 42, 257-270.  
[2] I. M. KOLTHOFF et A. BAK. *Chem. Weekbl.*, 1922, 19, 14.

## CONTRIBUTION AU CONTROLE BACTÉRIOLOGIQUE DU LAIT

par

Dr COSTAS G. MACRIS et COSTAS G. TZIVANOPOULOS

(Institut Chimique et Bactériologique d'Athènes)

### DEUXIÈME PARTIE (\*)

#### I. INTRODUCTION

Dans une note préliminaire [1] nous avons proposé l'utilisation de l'action réductrice provoquée par quelques bactéries, et spécialement par les colibacilles, qui réduisent les nitrates en nitrites, lorsqu'on veut évaluer la valeur hygiénique d'un lait cru ou pasteurisé.

L'épreuve de la nitroréductase, comme nous avons appelé la méthode préconisée, peut donner par une manière simple, avec peu d'instruments, et surtout dans un laps de temps pas trop long, des indications précieuses et des renseignements assez satisfaisants pour qu'on puisse préjuger de la qualité hygiénique d'un lait.

Dans cette partie de notre étude nous avons pris à tâche :

1. De faire une détermination quantitative de la réaction de la nitroréductase par le dosage des quantités des nitrites qui peuvent apparaître suivant le temps de l'action réductrice et le nombre initial des microbes d'un lait, afin de chercher leur corrélation.

2. De faire parallèlement un contrôle de la réaction de la nitroréductase avec la réaction de la réductase (décoloration du bleu de méthylène) et le nombre total des microbes, ainsi que celui des coliformes.

3. De fixer une technique standard et plus commode pour l'emploi de la réaction de la nitroréductase à l'évaluation du degré de propreté d'un lait.

(\*) Première partie. *Le Lait*, 1951, 31, 7.