

DOSAGE DU SUCRE AJOUTÉ AU LAIT

(Cas des laits condensés sucrés)

par

R. VUILLAUME

De nombreuses méthodes ont été proposées pour doser le sucre (saccharose) dans le lait, (en particulier dans les laits condensés sucrés). Les principales sont les suivantes :

1^o Méthodes basées sur la détermination du pouvoir réducteur ou du pouvoir rotatoire avant et après hydrolyse du saccharose. Ce sont les méthodes les plus répandues et les plus classiques. (Voir notamment : MONIER [14], WHITE [19], HINKS et HUGUES [8]) LORENZ [13], BONNET [2], PERRY et DOAN [15], BLANCHARD [1].,

Si nous mettons à part les causes d'erreur inhérentes aux techniques employées pour la détermination du pouvoir rotatoire ou du pouvoir réducteur, le principe même de ces méthodes est sujet à des critiques dont nous rappellerons les deux principales :

a) Bien que le lactose soit beaucoup plus résistant que le saccharose aux agents d'hydrolyse, il est difficile de fixer un mode opératoire valable pour tous les laits permettant d'obtenir à coup sûr l'hydrolyse totale du saccharose sans toucher au lactose.

b) Le saccharose ajouté peut avoir subi, soit au cours de la conservation du lait, soit même déjà au moment de l'addition au lait, une hydrolyse partielle. Cette dernière cause d'erreur n'est pas négligeable si l'on considère que certains sucres du commerce renferment 2 à 3% de sucre interverti.

2^o D'autres méthodes échappent à la première de ces critiques ; telles sont, par exemple, les méthodes colorimétriques basées sur les colorations fournies spécifiquement par le saccharose (en présence d'autres glucides). Par exemple, la réaction de MÖLISCH (SHIMIZU et IWASA [17], ROMANI [16]). Citons aussi les méthodes mettant à profit la modification quantitative du pouvoir rotatoire des sucres par addition de certaines substances telles que le borate de sodium, le bisulfite de sodium (BROWNE [4]).

Mais ces méthodes se heurtent toujours à l'inconvénient d'une hydrolyse possible du sucre ajouté.

Pour y remédier, certains auteurs ont proposé des formules de correction tenant compte de la proportion moyenne de sucre interverti dans le saccharose du commerce (KONDO [12]). Cette manière d'opérer ne résoud que partiellement le problème.

D'autres ont indiqué une méthode de dosage réductimétrique spécifique du lévulose libéré (HINTON et MACARA [9]), d'où la

possibilité de faire les corrections nécessaires. Malheureusement, là encore, il existe une objection qui tient au fait que, dans certains échantillons de laits condensés sucrés, l'hydrolyse du saccharose a été suivie d'une polymérisation plus ou moins totale du lévulose libéré, avec formation de « lévulosanes » (ou « lévanes ») ne présentant plus les propriétés réductrices spécifiques du lévulose.

* * *

Nous avons pensé pouvoir apporter une contribution à la solution du problème de la manière suivante :

D'après ce qui précède, 6 glucides peuvent être en présence :

— *lactose* : diholoside réducteur, hydrolysable en glucose et galactose ;

— *saccharose* : diholoside non réducteur, hydrolysable en glucose et lévulose ;

— *galactose* : aldohexose, réducteur, provenant de l'hydrolyse du lactose ;

— *glucose* : aldohexose, réducteur, provenant de l'hydrolyse du lactose et du saccharose ;

— *lévulose* : cétohexose, réducteur, provenant de l'hydrolyse du saccharose ;

— *lévulosanes* : polyholosides non réducteurs, provenant de la polymérisation du lévulose ; hydrolysables en lévulose.

Les holosides (saccharose, lactose, lévulosanes) étant hydrolysables, supposons qu'un filtrat déféqué de lait, renfermant tous ces glucides, soit soumis à une hydrolyse suffisamment poussée pour intéresser la totalité du saccharose et des lévulosanes (plus facilement hydrolysables que le lactose). Une telle hydrolyse est facilement réalisable par les acides à chaud. Le milieu renfermerait alors :

— du lactose	}	à fonction réductrice aldéhydique
— du glucose		
— du galactose		
— du lévulose,		à fonction réductrice cétonique.

Le lévulose présent provient exclusivement du saccharose ; de sorte que si on peut déterminer son taux, on pourra en déduire la teneur initiale du lait en saccharose. Ce résultat sera valable quel que soit le degré d'altération de l'échantillon de lait examiné par hydrolyse du lactose ou du saccharose, ou même par polymérisation du lévulose.

Ainsi, le problème du dosage du saccharose dans le lait se trouve ramené à celui du dosage d'un cétose (lévulose) en présence de glucides à fonction réductrice aldéhydique (lactose, glucose, galactose).

Avant d'envisager les méthodes permettant d'effectuer une telle détermination, nous voudrions préciser la manière d'obtenir un filtrat de lait déféqué et hydrolysé. En effet, la composition d'un tel filtrat doit être prise en considération pour juger de la validité de la méthode que nous serons amenés à proposer.

A — Défécation du lait

Pour des raisons de commodité, nous avons choisi la méthode au ferrocyanure de zinc ; elle est universellement employée et donne d'excellents résultats. La technique que nous avons suivie est celle recommandée par la commission du lait du CNERNA [5]. Nous avons également tenu compte de travaux non publiés de cette commission d'après lesquels l'analyse des laits conservés doit être faite, autant que possible, après reconstitution du lait selon les indications fournies par le fabricant ; l'analyse du lait reconstitué est alors effectuée par les méthodes applicables aux laits ordinaires.

Tout ce qui suit s'applique donc aussi bien aux laits frais sucrés, qu'aux laits conservés sucrés, ces derniers étant préalablement reconstitués.

MODE OPÉRATOIRE A

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire successivement : 10 ml de lait sucré (éventuellement reconstitué), 1 ml d'une solution d'acétate de zinc à 30% (agiter), puis 1 ml d'une solution de ferrocyanure de potassium à 15%. Agiter. Compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée en mélangeant. Ajouter alors, à la pipette, 1 ml d'eau distillée (pour tenir compte du volume du précipité). Agiter, abandonner au repos pendant 10 à 15 minutes et filtrer. (Filtrer à nouveau si le filtrat n'est pas absolument limpide.)

Dans le cas de laits condensés sucrés, si nous tenons compte de leur composition moyenne, 10 ml de ce filtrat (correspondant à 1 ml de lait) renfermeront environ 50 mgr de lactose et 140 à 145 mg de sucre, correspondant à 75 mg de glucose et 75 mg de lévulose.

B — Hydrolyse des holosides

La méthode la plus simple est celle du chauffage en milieu acide. Le pourcentage d'hydrolyse d'un holoside dépend de 3 facteurs :

- Température de chauffage
- Temps de chauffage
- Concentration en ions H^+ .

Ces 3 facteurs ne sont pas indépendants, c'est-à-dire que pour atteindre un pourcentage d'hydrolyse donné (par exemple, hydro-

lyse totale du saccharose), on peut, dans certaines limites, se fixer deux d'entre eux et déterminer la valeur du troisième.

Pour faciliter le mode opératoire, nous avons choisi comme température de chauffage celle atteinte par la solution lorsqu'on la plonge dans un bain-marie bouillant. Dans ces conditions, la littérature nous indique quels sont les temps de chauffage et les pH des milieux qui assureront une hydrolyse complète du saccharose et des lévulosanes (cf. notamment VILLECHEVROLLE, [18]).

Nous avons vérifié que le saccharose était totalement hydrolysé en opérant comme suit :

MODE OPÉRATOIRE B :

Dans une fiole conique (de 250 ml environ), introduire 10 ml du filtrat obtenu précédemment (mode opératoire A) ; ajouter 0,5 ml d'une solution aqueuse d'acide sulfurique 5 N ; porter au bain-marie bouillant pendant 5 à 10 minutes.

C — Dosage du lévulose

Le problème du dosage du lévulose en présence de glucides réducteurs à fonctions aldéhydiques peut être abordé par divers procédés. Citons :

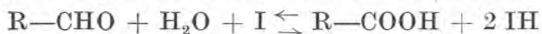
a) Les méthodes colorimétriques basées sur une réaction colorée spécifique de ce cétose ; par exemple, la réaction au scatol (JORDAN et PRYDE [10]), la réaction au résorcinol (GRAY [7]) ;

b) Les méthodes réductimétriques basées sur une oxydation sélective du lévulose par des réactifs convenablement choisis ; par exemple, le ferricyanure de potassium en présence de carbonate et de phosphate alcalin (ENGLIS et BECKER [6]) ; le réactif de Luff-Schoorl (YOSHIDA et YAMAFUJI [20]) ;

c) Les méthodes basées sur une oxydation sélective des glucides aldéhydiques par l'iode en milieu alcalin suivie d'une élimination de l'excès d'iode par le sulfite de sodium et dosage du lévulose intact par cuprimétrie (KOLTHOFF [11] ; HINTON et MACARA [9]).

C'est à ce dernier principe que nous avons donné la préférence.

L'oxydation des fonctions aldéhydiques nécessite, pour être complète, une quantité d'iode environ triple de celle que l'on peut calculer d'après l'équation de la réaction (BOUGVAULT [3]) :



Ce calcul montre qu'en opérant sur 10 ml de filtrat de lait condensé reconstitué (renfermant environ 50 mg de lactose et 75 mgr de glucose), il faudra mettre en œuvre environ 3 ml d'une solution normale d'iode. On peut employer la solution suivante, approximativement normale :

Iode.....	13 gr
Iodure de potassium	15 gr
Eau Q. S.	100 ml

Il est nécessaire d'alcaliniser le milieu par un mélange de soude et de carbonate neutre de sodium. Nous avons obtenu de bons résultats avec la solution sodée suivante (environ 5 N) :

CO_3Na_2 , 10 H_2O	572 gr
Soude (HONa)	40 gr
Eau dist. Q. S. ...	1000 ml

MODE OPÉRATOIRE C

Après refroidissement du contenu de la fiole conique (Cf. mode opératoire B), ajouter 3 ml d'une solution normale d'iode et 3 ml de la solution sodée (précédemment décrite). Agiter ; laisser en contact 15 minutes. Au bout de ce temps, acidifier l'excès d'iode par une solution d'acide sulfurique 5 N et enlever l'excès d'iode par une solution aqueuse de sulfite neutre de sodium à 20%, ajoutée goutte à goutte, en agitant, jusqu'à coloration brun clair. Vérifier que l'addition d'une goutte de la solution acide 5N ne libère plus d'iode. (S'il n'en était pas ainsi, il faudrait ajouter la solution acide goutte à goutte jusqu'à ce que ce résultat soit obtenu, puis ajouter à nouveau la solution de sulfite à 20% jusqu'à coloration brun clair). Ajouter alors, goutte à goutte, une solution de sulfite neutre de sodium à 1% en quantité juste nécessaire pour obtenir la décoloration du milieu. Neutraliser, ou alcaliniser légèrement par addition de quelques gouttes de la solution sodée 5 N (jusqu'à cessation d'un dégagement gazeux par agitation).

On obtient finalement environ 20 ml d'une solution incolore et limpide dans laquelle on peut doser le lévulose par cuprimétrie. Ce dosage peut être fait directement selon la technique classique de BERTRAND, mais aussi bien par toute autre méthode (GRIMBERT, LANE et EYNON, LUFF-SCHOORL,...).

Soit N le nombre de mg de lévulose trouvé dans la prise d'essai.

D Calcul du pourcentage de sucre ajouté

D'après ce qui précède, N correspond au nombre de mg de lévulose libéré par hydrolyse totale du saccharose contenu dans 1 ml. de lait sucré (reconstitué). Ce lait sucré renferme donc :

$$S_0 = \frac{19}{20} 2 N = 1,9 N \text{ grammes de saccharose par litre}$$

En général, ce n'est pas cette teneur en sucre du lait sucré qu'on désire connaître, mais bien la quantité de sucre qui a été

ajoutée à un litre de lait (non sucré), ce qui est sensiblement différent.

En effet, les boîtes de lait condensé sucré portent en général une indication du type suivant : « *En ajoutant au contenu de cette boîte ... grammes d'eau, on obtient ... litres de lait additionné de sucre à raison de S grammes par litre* ». Les laboratoires de contrôle doivent donc calculer la quantité S (en g) de sucre ajouté par litre de lait non sucré, alors que l'analyse conduit à la teneur S_0 (= 1,9 N grammes) de sucre par litre de lait sucré reconstitué.

Or, la dissolution de sucre dans le lait, comme dans l'eau, provoque un accroissement de volume du liquide. Dans le cas simple d'une solution aqueuse de sucre, à une température donnée, si nous désignons par :

— v_0 le volume initial de l'eau (en ml)

— v le volume de la solution (en ml)

— s la quantité de sucre dissous (en g)

— μ_0 la masse spécifique de l'eau

— μ la masse spécifique de la solution = $\frac{\mu_0 v_0 + s}{v}$

— T le titre de la solution (en g/g) = $\frac{s}{\mu_0 v_0 + s}$

on a :

$$\Delta v = v - v_0 = \frac{\mu_0 v_0 + s}{\mu} - v_0 = \frac{s}{\mu T} \frac{s(1 - T)}{\mu_0 T}$$

et l'accroissement de volume pour 1 gramme de sucre dissous sera :

$$\frac{\Delta v}{s} = \frac{v - v_0}{s} = \frac{\mu_0 - \mu(1 - T)}{\mu_0 \mu T}$$

expression indépendante de v_0 et de v .

En se rapportant aux tables de constantes donnant la valeur de la masse spécifique μ en fonction du titre pondéral T pour les solutions aqueuses de sucre, on peut calculer la valeur de $\frac{\Delta v}{s}$

Ainsi, à une température moyenne de 15 à 20°C., on obtient ($\mu_0 = 0,9986$) :

T	μ	$\frac{\Delta v}{s}$
0,05	1,020	0,59
0,10	1,040	0,60
0,15	1,061	0,60
0,20	1,083	0,61

On constate que la valeur de l'expression $\frac{\Delta v}{s}$ est sensiblement

constante (cette valeur diminue légèrement quand la concentration en sucre diminue, ou lorsque la température s'élève). Dans les conditions habituelles des laits condensés renfermant entre 100 et 150 grammes de sucre au litre, on peut retenir, avec une approximation

largement suffisante la valeur moyenne $\frac{\Delta v}{s} = 0,60$.

Si maintenant nous désignons par V_0 le volume de lait contenu dans un litre de lait sucré reconstitué (renfermant S_0 grammes de sucre par litre), on a la relation (S = nombre de grammes de sucre ajouté par litre de lait non sucré) :

$$\frac{S}{S_0} = \frac{1000}{V_0} = \frac{1000}{1000 - 0,6 S_0}$$

$$\text{d'où : } S = \frac{1.000 S_0}{1000 - 0,6 S_0} \quad (\text{avec } S_0 = 1,9 N)$$

En définitive, la quantité S (en grammes) de sucre ajouté par litre de lait (non sucré) est donné par la formule :

$$S = \frac{1900 N}{1000 - 1,14 N} \quad (N \text{ défini au mode opératoire C})$$

En conclusion

La méthode proposée consiste à provoquer l'hydrolyse complète des holosides (autres que le lactose), puis à oxyder les glucides aldéhydiques par l'iode en milieu alcalin, et finalement, à doser le lévulose par cuprimétrie. On en déduit le taux en saccharose initial. Cette méthode relativement simple et rapide, évite les critiques que l'on peut adresser à la plupart des autres méthodes ; elle est valable en particulier lorsque le saccharose a subi une hydrolyse partielle avec polymérisation du lévulose. On termine en indiquant un mode de calcul du sucre ajouté, en tenant compte du changement de volume dû à la dissolution.

(Laboratoire de Chimie — Ecole Nationale Vétérinaire d'Alfort, Seine.)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. BLANCHARD. *Le Lait*, 1951, **31**, 609.
- [2] J. BONNET. *Le Lait*, 1941, **21**, 150.
- [3] J. BOUGAULT. *J. Pharm. Chim.*, 1917, **16**, 97.
- [4] H. H. BROWNE. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1945, **17**, 623.
- [5] Commission des Méthodes Analytiques du Lait, du CNERNA. *Publication du C.N.R.S.*, Paris, 1952, p. 43.
- [6] D. ENGLIS, H. BECKER. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1939, **11**, 145.
- [7] D. J. S. GRAY. *Analyst*, 1950, **75**, 314.
- [8] E. HINKS, E. B. HUGUES. *Analyst*, 1930, **55**, 111.

- [9] C. L. HINTON, T. MACARA. *Analyst*, 1931, **56**, 286.
 [10] R. C. JORDAN, J. PRYDE. *Biochem.*, 1938, **32**, 279.
 [11] KOLTHOFF. *Analyst*, 1922, **47**, 301.
 [12] K. KONDO. *J. Chem. Soc. Japan*, 1932, **53**, 1.150.
 [13] H. LORENZ. *Z. Untersuch. Lebensm.*, 1932, **64**, 564.
 [14] W. G. W. MONIER. *Analyst*, 1928, **53**, 569.
 [15] N. A. PERRY, F. J. DOAN. *J. Dairy Sci.*, 1950, **33**, 176.
 [16] B. ROMANI. *Annali Chim. Appl.*, 1931, **21**, 535.
 [17] M. SHIMIZU, Y. IWASA. *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, 1932, **8**, 1.280.
 [18] C. VILLECHEVROLLE. *Th. Doct. Vet.*, Paris, 1952.
 [19] W. B. WHITE. *Dept. Agr. and Markets State of N. Y.*, 1930, *Bull.* n° 234, p. 5, (An. in *Le Lait*).
 [20] T. YOSHIDA, K. YAMAFUJI. *Enzymologia*, 1941, **10**, 61.

VUE D'ENSEMBLE SUR LES VALEURS CALCIO-PHOSPHORIQUES DE 23 VARIÉTÉS DE FROMAGES (FRAIS, A PATE MOLLE, DEMI-DURE OU FERME, FONDUS). RELATIONS ENTRE CES VALEURS ET LES TECHNIQUES DE FABRICATION DES DIFFÉRENTS FROMAGES

par

LUCIE RANDOIN et COLETTE JOURDAN

INTRODUCTION

Dans notre pays, l'industrie fromagère est particulièrement développée, ou, plus exactement, les fabrications fromagères présentent, en France, une diversité plus grande que dans les autres pays. On y fabrique de trois à quatre cents variétés ou sous-variétés de fromages, en utilisant le lait de vache, le lait de brebis et le lait de chèvre.

Il est maintenant abondamment prouvé que, en alimentation rationnelle, l'usage quotidien de fromage contribue fortement, non seulement à fournir à l'organisme les principes nutritifs spécifiquement indispensables, mais encore, par les proportions spéciales dans lesquelles se trouvent ces principes au sein des fromages, à rééquilibrer les rations qui, dans notre pays, sont à base de pain, de pâtes, de pommes de terre, de viande et d'œufs, aliments très pauvres en calcium.

Il était donc nécessaire d'entreprendre une étude aussi complète que possible sur la valeur alimentaire des principales variétés de fromages, c'est-à-dire sur leurs teneurs en principes particulièrement précieux, en comparant ces teneurs avec celles que l'on trouve dans la matière première, c'est-à-dire le lait qui a servi à les préparer.