

## NOTES TECHNIQUES

### **Dosage par turbidité de la concentration en matière grasse d'effluent de pré-rinçage de tanks de stockage de lait entier**

par

J. P. TISSIER et G. CORRIEU

*Mots clés :*

Dosage - Turbidité - Matière grasse - Effluent - Lait - Pré-rinçage.

*Key words:*

Turbidimetric determination - Fat - Milk - Pre-rinse - Effluent.

### **S u m m a r y**

*Turbidimetric determination of pre-rinse effluent from milk storage tanks is highly correlated to their fat content determined by surface film displacement. This turbidimetric method can be used to study and optimize milk storage tank pre-rinse.*

### **INTRODUCTION**

L'étude du nettoyage des tanks de stockage de lait (Tissier *et al.*, 1981-1983, I et II nous a conduit à effectuer diverses analyses sur

les effluents de pré-rinçage dans le but de sélectionner des méthodes simples et sensibles capables de traiter facilement un grand nombre d'échantillons. Il est apparu au cours de cette étude, que les principaux constituants de la souillure se comportaient différemment pendant le pré-rinçage. Ainsi, le lactose est éliminé très rapidement, les protéines plus lentement et la vitesse d'élimination de la matière grasse est intermédiaire.

Dans l'industrie, le contrôle de la teneur en matière grasse du lait est classiquement effectué selon trois méthodes dont les principes sont très différents :

— mesure du volume de la matière grasse libérée au moyen d'un acide (méthode Gerber) ;

— mesure du nombre de liaisons esters des glycérides, basée sur l'absorption infra-rouge à l'aide d'appareils de type « Infra-Red-Milk Analyser » ou « Milkoscan » ;

— mesure de la turbidité d'une émulsion de matière grasse de lait (appareil « Milko Tester »).

Grappin et Jeunet (1970 a et b, 1972) ont étudié plus particulièrement l'appareil « Milko Tester » et comparé l'influence des facteurs biologiques responsables des variations observées dans la précision de ces différentes méthodes. L'analyse d'une micro-quantité de matière grasse est plus difficile. Heinemann et Rohr (1950) ont développé une méthode permettant de doser la matière grasse contenue dans du lait écrémé en mesurant la surface d'un film monomoléculaire d'huile minérale déplacée par un extrait de matière grasse. Cette méthode qui est délicate et qui ne peut pas être automatisée a été adaptée par Maxcy et Arnold (1978) à la détermination de la matière grasse contenue dans les solutions de nettoyage. Les résultats obtenus par ce dosage nous ont servi de référence pour estimer si de faibles concentrations en matière grasse pouvaient être déterminées par une méthode turbidimétrique.

En effet, jusqu'à présent, les méthodes optiques ont surtout été développées dans le but de contrôler la teneur en matière grasse du lait (Haugaard et Pettinati 1959 et Walstra 1965). L'appareil « Milko Tester », basé sur ce principe utilise une procédure qui permet de réduire les erreurs de dosage. Tout d'abord, une homogénéisation affranchit des variations de taille moléculaire des globules gras dont Ashworth (1951) a montré l'importance. Ensuite, l'interférence des micelles de caséines est éliminée par solubilisation en milieu alcalin, et l'utilisation d'un émulsifiant empêche la formation de grappes de globules gras. Enfin, une dilution avec une solution de Versène élimine en grande partie l'influence des variations d'indice de réfraction du sérum.

## MATERIEL ET METHODES

### 1. Origine des effluents

L'étude porte sur 71 échantillons prélevés lors de 4 opérations de pré-rinçage d'un tank de stockage, réalisé avec de l'eau osmosée. Le tank contient initialement du lait entier de grand mélange, pasteurisé, non homogénéisé (Tissier *et al.*, 1981-1983, I et II). La concentration relative en souillure de l'effluent C<sup>+</sup> (qui est utilisée dans ce texte) est définie par le rapport entre la concentration (C) d'un composant de la souillure dans l'effluent et la concentration (C<sub>0</sub>) du même composant dans le lait initialement contenu dans le tank. Dans nos conditions expérimentales, cette concentration relative est pratiquement toujours inférieure à 10<sup>-1</sup> (100 ml d'équivalent lait par litre d'effluent). Elle diminue très rapidement au cours du pré-rinçage.

### 2. Dosage de la matière grasse

#### a) Méthode par déplacement de surface

Cette méthode qui est détaillée par Maxcy et Arnold (1978) comprend les opérations suivantes :

— extraction de la matière grasse de l'effluent par un mélange volume à volume « éthanol - éther diéthylique - éther de pétrole ».

Nous nous sommes limités à cette seule opération qui dans nos conditions permet l'extraction de plus de 98 % de la matière grasse ;

— élimination totale du solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif et reprise de l'extrait par une quantité connue d'éther de pétrole ;

— dépôt de 10 µl de l'extrait sur un film monomoléculaire d'huile minérale oxydée, placé sur une solution aqueuse de 0,2 % d'acide acétique ;

— détermination de la surface déplacée, visible en lumière réfléchie. En l'absence d'un planimètre, il est possible de reporter la tache sur une feuille de papier dont la surface est évaluée par pesée, après découpe. Maxcy et Arnold (1978) estiment que la sensibilité de leur méthode est de l'ordre du microgramme de matière grasse de lait et que la quantité de matière grasse et le déplacement de surface de film sont étroitement corrélés ( $r = 0,99$ ).

#### b) Mesure de la turbidité à 600 nm

Walstra (1965) a montré à l'aide d'un spectrophotomètre modifié que dans le domaine visible, la turbidité du lait entier non homogénéisé est pratiquement indépendante de la longueur d'onde utilisée, alors que la turbidité du lait homogénéisé dépend de la longueur d'onde (la mesure est plus élevée aux faibles longueurs d'onde). Ce

phénomène est également observé avec le spectrophotomètre non modifié que nous utilisons. En conséquence, nos mesures sont effectuées arbitrairement à 600 nm et exprimées en densité optique.

L'automatisation du dosage a été effectuée selon le schéma proposé sur la figure 1. L'utilisation d'une cuve à circulation de 2 cm

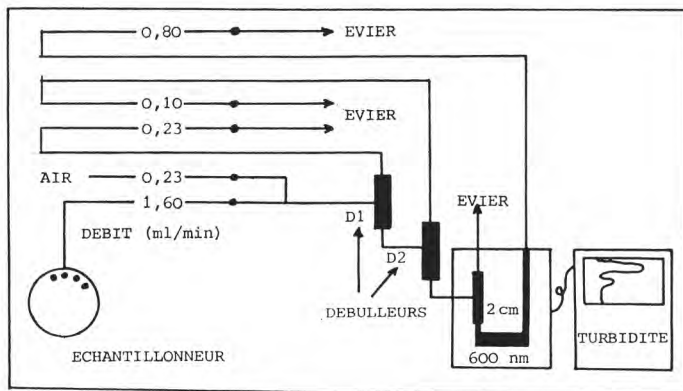


Fig. 1

Schéma du dispositif permettant de déterminer automatiquement la turbidité des effluents, sans dilution.

de trajet optique munie d'un « débulleur » et en amont de laquelle sont placés deux autres « débulleurs », permet de doser directement l'effluent non dilué, et d'obtenir un dosage très sensible. L'étalonnage est effectué à l'aide de dilutions du lait initialement contenu dans le tank.

## RESULTATS

### 1. Etalonnage des dosages

a) Nous avons partiellement confirmé les résultats de Maxcy et Arnold (1978) qui indiquent qu'un microgramme de matière grasse de lait entraîne le déplacement d'environ 6 cm<sup>2</sup> de film monomoléculaire d'huile minérale. Dans nos conditions expérimentales, la même quantité de matière grasse de lait n'entraîne le déplacement que de 1 à 3 cm<sup>2</sup> de film. Cette différence peut vraisemblablement être attribuée à l'huile minérale utilisée dont le comportement varie avec le degré d'oxydation ainsi que l'ont montré Heinemann et Rohr (1950). La sensibilité du dosage que nous effectuons dépend par ailleurs de divers facteurs dont la nature de la solution de pré-

rinçage, le volume d'effluent extrait, le volume de reprise de l'extrait par l'éther de pétrole, etc. En outre, certains agents tensio-actifs interfèrent dans le dosage. Un étalonnage systématique est donc nécessaire.

b) La détermination par turbidité est simple. Une relation linéaire entre la turbidité de l'échantillon et sa concentration en équivalent lait est observée lorsque celle-ci est inférieure à  $10^{-3}$ . Une dilution de l'effluent est nécessaire pour analyser les échantillons fortement concentrés en souillure. Le dosage doit être effectué dans les heures qui suivent le prélèvement afin d'éviter l'agglutination des globules gras qui modifie la turbidité de la solution. De même, la congélation de l'échantillon est déconseillée car elle diminue notablement (environ 20 %) la valeur de la turbidité de l'échantillon. Dans les conditions de dosage automatique, une dilution de 1 ml de lait entier dans 1 litre d'effluent correspond à une turbidité voisine de 0,22. En dosage manuel, la turbidité correspondante est respectivement voisine de 0,13 et de 0,42 avec l'utilisation de cuve de 1 cm et de 4 cm de trajet optique. La sensibilité de la méthode, qui dépend légèrement du type de cuve de lecture utilisée, permet de doser, par analyse automatique, une concentration relative ( $C^+$ ) de  $5 \cdot 10^{-5}$ . Dans le domaine des concentrations relatives comprises entre  $5 \cdot 10^{-4}$  et  $5 \cdot 10^{-3}$ , l'incertitude analytique exprimée à l'aide du coefficient de variation du dosage peut être estimée à 10 %. Pour les plus fortes dilutions, l'incertitude analytique absolue du dosage reste de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-5}$ .

## 2. Relation entre le résultat des dosages effectués selon les deux méthodes

Dans le domaine de concentrations inférieures à 60 ml de lait par litre d'effluent, la méthode des moindres carrés permet de déterminer la relation (1) existant entre les résultats des dosages effectués selon les deux méthodes (l'indice S correspondant à la méthode de déplacement de surface et l'indice T à la méthode turbidimétrique).

$$C_{s^+} = 0,819.C_{t^+} + 5,2 \cdot 10^{-5} \quad (1)$$

Les résultats sont présentés sur la figure 2.

Le coefficient de corrélation ( $r$ ) étant supérieur à 0,99, la relation est remarquablement suivie. Le décalage à l'origine est de l'ordre de grandeur de la précision des dosages. Il en résulte que les mesures de la turbidité et de déplacement de surface conduisent à des résultats proportionnels.

La concentration des échantillons varie dans un rapport de plus de 1 à 1 000 et de nombreuses mesures sont effectuées dans le domaine des faibles concentrations; aussi, avons-nous comparé le logarithme des concentrations déterminées par les 2 dosages pour

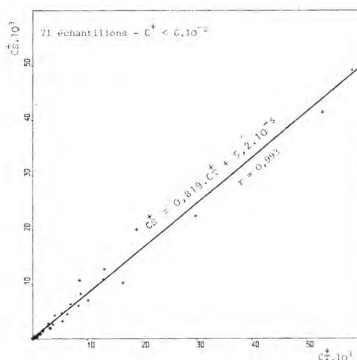


Fig. 2

Relation entre les concentrations en matière grasse ( $C^+$ ) dans l'effluent déterminées par la méthode de Maxcy et Arnold ( $CS^+$ ) et la turbidité à 600 nm ( $CT^+$ ).

vérifier que la relation est bien suivie sur l'ensemble du domaine analytique. Les valeurs qui sont présentées sur la figure 3 montrent que pour des concentrations comprises entre  $5 \cdot 10^{-5}$  et  $2 \cdot 10^{-1}$  (51 effluents) les deux analyses conduisent au même résultat. La méthode des moindres carrés permet de déterminer la relation (2) dont le coefficient de corrélation ( $r$ ) est supérieur à 0,98.

$$\text{Log}_{10}(C_{S^+}) = 0,932 \cdot \text{Log}_{10}(C_{T^+}) - 0,255 \quad (2)$$

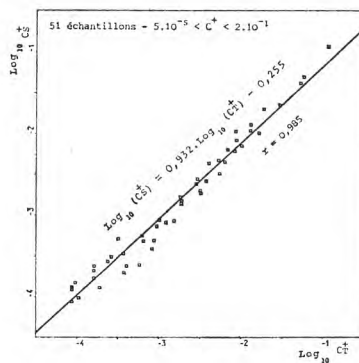


Fig. 3

Relation entre le logarithme des concentrations en matière grasse de l'effluent ( $C^+$ ) déterminées par la méthode de Maxcy et Arnold ( $CS^+$ ) et la turbidité à 600 nm ( $CT^+$ ).

Une simple mesure de turbidité peut donc être utilisée pour déterminer la concentration en matière grasse des effluents de pré-rinçage. Il est possible, avec un étalonnage approprié, d'utiliser ce dosage pour suivre le pré-rinçage de tanks de stockage ayant contenu du lait entier (ou partiellement écrémé), homogénéisé ou non.

La matière grasse qui est éliminée un peu plus vite que les protéines, peut servir d'indicateur pratique de fin de rinçage. L'étude

détaillée des cinétiques de pré-rinçage de tanks de stockage de lait est présentée par ailleurs (Tissier *et al.*, 1981-1983, I et II). Le dosage de la matière grasse par turbidité n'est évidemment possible que lorsque le processus n'altère pas l'état physique des globules gras. C'est le cas du pré-rinçage qui correspond à une simple dilution de la souillure. Par ailleurs, le dosage est d'autant plus spécifique de la matière grasse que la teneur de celle-ci dans le lait est élevée (ainsi les interférences dues aux micelles de caséine et aux sels insolubles deviennent relativement plus faibles).

## CONCLUSION

Une simple mesure de turbidité, effectuée directement, sans préparation particulière, permet de déterminer la concentration en matière grasse contenue dans les effluents de pré-rinçage de tank de stockage ayant contenu du lait entier (ou partiellement écrémé), homogénéisé ou non. Avec du lait entier non homogénéisé, la sensibilité du dosage permet d'apprécier des dilutions de lait de l'ordre de 20 000 fois. Les effluents dont la concentration relative est supérieure à  $5.10^{-3}$  nécessitent un étalonnage particulier ou une dilution pour être analysés avec une bonne précision. Pour les concentrations comprises entre  $5.10^{-4}$  et  $5.10^{-3}$ , la précision du dosage correspond à environ 10 % de la valeur de la mesure. La mesure de turbidité peut être utilisée pour optimiser la durée de pré-rinçage des tanks de stockage de lait. En effet, nos recherches ont montré que cette opération est très rapide et nécessite une faible quantité d'eau. Ainsi l'utilisation de 3,25 l de solution par mètre carré de surface souillée d'un tank permet, dans certaines conditions, d'abaisser la concentration de la matière grasse dans l'effluent à une très basse valeur ( $C^+ = 10^{-4}$ ). Le volume correspondant est respectivement de 3 ou de 4 l/m<sup>2</sup> si on considère le lactose ou les protéines.

Lors du rinçage et du nettoyage d'un tank, de très nombreuses bulles d'air, incluses dans l'effluent, rendent difficile la mesure en ligne, par des méthodes optiques, de la concentration en souillure de l'effluent. Il est souvent plus aisé de procéder à des prélèvements qui sont analysés en laboratoire.

Par contre, pour les circuits entièrement remplis, notre laboratoire propose un capteur permettant la mesure en ligne. Appliqué aux dépôts de lait qui sont éliminés lors du nettoyage de pasteurisateurs, il permet de déterminer, après étalonnage, la quantité de souillure éliminée à chaque instant et d'étudier la cinétique de phénomène (Gallot-Lavallée *et al.*, 1982). Ce capteur peut également être utilisé pour contrôler et optimiser les phases de vidange, de remplissage et de rinçage d'installations et de tuyauteries.

## Bibliographie

- ASHWORTH (U. S.) (1951). — Turbidity as a means for determining the efficiency of homogenization. *J. Dairy Sci.*, 34, 317-320.
- CORRIEU (G.), LALANDE (M.) and FERRET (R.) (1980). — New monitoring equipment for the control and automation of milk pasteurization plant. *Food Process Engineering*, Vol. 1 (Linko P., Mälkki Y., Olkku J., Larinkari J., eds), p. 165-171. Applied Science Publishers, London.
- GALLOT-LAVALLÉE (T.), LALANDE (M.) and CORRIEU (G.) (1982). — An optical method to study the kinetics of cleaning milk deposits by sodium hydroxyde. *J. Food Proc. Eng.*, 5, 131-178.
- GRAPPIN (R.) et JEUNET (R.) (1970 a). — Essais de l'appareil « Milko-Tester automatique » destiné au dosage en série de la matière grasse du lait. *Le Lait*, 50, 233-256.
- GRAPPIN (R.) et JEUNET (R.) (1970 b). — Note sur la relation entre l'indice de réfraction de la matière grasse du lait et la précision des dosages de matière grasse par l'appareil Milko-Tester. *Le Lait*, 50, 654-657.
- GRAPPIN (R.) et JEUNET (R.) (1972). — Facteurs biologiques responsables des variations observées dans la précision des méthodes de routine utilisées pour le dosage de la matière grasse du lait (Milko-Tester, Infra-Red - Milk Analyser et Gerber). *Le Lait*, 52, 324-346.
- HAUGAARD (G.) and PETTINATI (J. D.) (1959). — Photometric milk fat determination. *J. Dairy Sci.*, 42, 1255-1275.
- HEINEMANN (B.) and ROHR (M. R.) (1950). — A micromethod for routine determinations of fat in skimmilk and non fat dry milk solids. *J. Dairy Sci.*, 33, 703-709.
- MAXCY (R. B.) and ARNOLD (R. G.) (1978). — A test to determine microquantities of milkfat in cleaning solutions by surface film displacement. *Journal of Food Protection*, 41, 1, 14-15.
- TISSIER (J. P.), CORRIEU (G.) and LALANDE (M.) (1981). — Global and kinetics aspects of pre-rinse and cleaning of a milk storage tank. Proceedings on «Fundamentals and applications of surface phenomena associated with fouling and cleaning in food processing». (Hallström B., Lund D. B. and Trägårdh Ch. eds), Lund University reprocentralen.
- TISSIER (J. P.), CORRIEU (G.) et LALANDE (M.) (1983). — Etude du nettoyage de tank de stockage. I. Description d'une méthode de suivi des différentes étapes du rinçage et du nettoyage. Essai de quantification des phénomènes L.W.T. (sous presse). II. Evaluation de quelques paramètres susceptibles d'influencer la cinétique du pré-rinçage, modélisation, L.W.T. (en cours de publication).
- WALSTRA (P.) (1965). — Turbidimetric determination of the fat content of milk. *Neth. Milk Dairy J.*, 19, 266-282.
-