



**HAL**  
open science

# APPLICATIONS DE L'ANALYSE CAPILLAIRE A L'ÉTUDE DE L'ALTÉRATION DES CORPS GRAS

M. Rene Dubrisay, Mlle Marie-Jeanne Geoffroy

► **To cite this version:**

M. Rene Dubrisay, Mlle Marie-Jeanne Geoffroy. APPLICATIONS DE L'ANALYSE CAPILLAIRE A L'ÉTUDE DE L'ALTÉRATION DES CORPS GRAS. *Le Lait*, 1942, 22 (217\_218), pp.209-218. <hal-00927866>

**HAL Id: hal-00927866**

**<https://hal.science/hal-00927866v1>**

Submitted on 11 May 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire HAL, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

# LE LAIT

REVUE GÉNÉRALE DES QUESTIONS LAITIÈRES

## SOMMAIRE

### Mémoires originaux :

- R. DUBRISAY et M<sup>lle</sup> M. J. GEOFFROY. — Applications de l'analyse capillaire à l'étude de l'altération des corps gras . . . . . 209
- L. HOTON. — L'excès d'eau dans le beurre . . . . . 218
- A. HOUDINIÈRE. — Le lait malsain (*Fin*) . . . . . 224

### Revue :

- G. GÉNIN. — L'Industrie laitière à l'Étranger . . . . . 247

### Bibliographie analytique :

- 1<sup>o</sup> Journaux, Revues, Sociétés savantes . . . . . 253
- 2<sup>o</sup> Brevets . . . . . 266

### Bulletin bibliographique :

- 1<sup>o</sup> Journaux, Revues, Sociétés savantes . . . . . 270
- 2<sup>o</sup> Brevets . . . . . 274

### Documents et informations :

- M. BEAU. — La situation laitière . . . . . 274
- 35<sup>e</sup> Congrès annuel de l'« American Dairy Science Association », Université de Purdue, 24-28 juin 1940 (*Fin*) . . . . . 278
- Institution du contrôle hygiénique du lait en France . . . . . 288
- Arrêté du 24 janvier 1942 relatif au contrôle hygiénique du lait dans le département de la Seine . . . . . 288
- Arrêté portant réglementation du contrôle hygiénique du lait dans le département de l'Orne . . . . . 290

### NÉCROLOGIE :

- A. B. MARFAN, 1858-1942 . . . . . 302
- J. ALQUIER, 1869-1941 . . . . . 304

## MÉMOIRES ORIGINAUX (1)

### APPLICATIONS DE L'ANALYSE CAPILLAIRE A L'ÉTUDE DE L'ALTÉRATION DES CORPS GRAS

par

M. RENÉ DUBRISAY

Professeur à l'École Polytechnique et au Conservatoire des  
Arts et Métiers

et M<sup>lle</sup> MARIE-JEANNE GEOFFROY

DONAN avait reconnu, en 1889, que si on étudie la tension interfaciale à la surface de séparation de l'eau et d'un liquide non miscible à l'eau (benzine, huile, de paraffine, etc.) on constate qu'un abaissement énorme est provoqué par la présence de très faibles traces d'alcali dans la phase aqueuse, si le liquide organique tient en solution de l'acide oléique, de l'acide stéarique ou un des acides constituant des glycérides. Si, par exemple, on fait écouler au sein de l'eau, au moyen d'une pipette recourbée, une solution à 0,5% d'acide

(1) Reproduction interdite sans indication de source.

stéarique dans l'huile de vaseline, on constate que pour un volume de 5 cm<sup>3</sup> il se forme 48 gouttes dans l'eau pure, 95 dans une solution à 5/8.000 molécule-gr. de soude par litre et 117 dans une solution à 1/800 molécule-gr. de soude par litre. L'un de nous a fondé sur cette observation une méthode d'acidimétrie physico-chimique qui a fait l'objet de diverses communications [1]. Mais on peut, d'autre part, remarquer que le phénomène de DONANN ne se manifeste que pour les acides gras dont les sels alcalins sont des savons, l'activité de ces différents acides étant d'ailleurs variable et augmentant, au moins dans certaines limites, avec leur poids moléculaire. Pour établir ce fait, on opérerait de la façon suivante : on commençait par préparer des solutions à titre constant et connu de divers acides dans le benzène, puis, dans ces solutions, on faisait écouler successivement de l'eau pure et une solution alcaline de titre connu. Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants [2] :

Nature de l'acide dissous à 0,5% dans la benzine	Formule de l'acide	Volume de 10 gouttes avec Soude N/1250 (centimètres cubes)
(Benzine pure) .....		2,56
Laurique .....	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	1,84
Myristique .....	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	1,28
Palmitique .....	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0,26
Stéarique .....	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0,06
Oléique .....	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,30
Erucique .....	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	0,22
Ricinoléique .....	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	—

Il est possible de déterminer, grâce à cette remarque, un indice caractéristique pour les divers acides gras. On mesure le volume des gouttes obtenues au moyen d'une même burette et en faisant écouler successivement, d'une part, de l'eau pure, d'autre part, une solution alcaline de titre connu, au sein d'une même solution de l'acide envisagé. On appelle pouvoir émulsif le quotient de la différence des deux volumes par le volume des gouttes dans l'eau pure. Pour des solutions benzéniques d'acide à 1% et une solution sodique N/800, on a trouvé les chiffres suivants :

Acide laurique .....	%
Acide myristique .....	30
Acide palmitique .....	54
Acide stéarique .....	93
Acide oléique .....	99

Ces chiffres diffèrent entre eux beaucoup plus qu'un grand nombre des indices communément utilisés, et leur détermination simple n'exige l'emploi que de très petites quantités d'acide. On a pu, grâce à ce procédé, distinguer nettement le beurre de cacao de

divers succédanés utilisés dans la fraude de ce produit. Un chimiste spécialisé dans l'étude des corps gras, M. MARCELET, a appliqué la méthode capillaire à l'étude des huiles de diverses origines [4]. En ce qui concerne les huiles végétales, il mesurait successivement le volume de 10 gouttes d'eau, puis de 10 gouttes de soude N/100 s'écoulant dans une solution benzénique d'huile à 1%. Il trouvait des chiffres très différents pour les diverses natures d'huile, et en ce qui concerne spécialement l'huile d'olive, un pouvoir émulsif moyen de 66,9 pour l'huile brute et de 31 pour l'huile raffinée. Ce résultat a été confirmée par un travail de M. RAZIUX [5] qui a montré, en outre, en opérant sur des mélanges d'huile d'olive et de divers produits pouvant servir à la falsifier (arachide, sésame, colza, etc.) que des proportions d'aldultérant inférieures à 5% étaient facilement décelables par la méthode capillaire.

Il était naturel de songer à appliquer cette méthode à l'étude de l'altération de certains corps organiques. En effet, les huiles minérales, par oxydation, donnent naissance à des acides homologues des acides des savons, et l'apparition d'un pouvoir émulsif permet, soit de mettre en évidence un début d'altération, soit, au contraire, d'en suivre la progression [6]. En ce qui concerne les huiles et les graisses animales ou végétales, l'altération se manifeste souvent par un accroissement d'acidité. Il était naturel de supposer que la chose entraînait une variation, et en général un accroissement du pouvoir émulsif. C'est ce qui a été vérifié par un certain nombre d'auteurs.

On avait indiqué à ce sujet qu'il était possible de suivre par la méthode capillaire les transformations chimiques intervenant au cours de la siccation de l'huile de lin [7]. Cette idée a été reprise par M. BOUTARIE et M<sup>lle</sup> ROY, en ce qui concerne le vieillissement de l'huile de ricin [8].

Plus récemment, M. André FAURE, en collaboration avec M. PALLU, a, par la méthode capillaire, suivi l'altération de certaines huiles et du beurre [9]. Ces auteurs ont tout d'abord apporté à la technique primitive certaines modifications : ils utilisent une micro-burette graduée en centièmes de centimètre cube par laquelle ils font écouler, à une vitesse bien définie, une solution de carbonate de soude dans une solution benzénique du corps gras à étudier. La pointe de la burette terminée par un capillaire cylindrique (qui n'est autre qu'une aiguille hypodermique) est munie de deux robinets successifs, permettant de régler la vitesse d'écoulement qui doit être de 4 minutes pour 50 gouttes. Les auteurs ont travaillé d'abord sur des huiles d'arachide : dans une fiole jaugée de 100 cm<sup>3</sup>, on pèse 5 gr. d'huile et on étend à 100 cm<sup>3</sup> avec du benzène cristallisable. On mesure le volume de 50 gouttes d'une solution con-

tenant 0,4% de carbonate de soude. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Echantillon	Volume des 50 gouttes	Acidité de 10 grammes d'huile, exprimée en grammes ac. Sulf. (grammes)	Dégustation
1	0,500	0,030	Bon goût et très bonne huile.
2	0,370	0,038	Bien bonne huile moy.
3	0,200	0,028	Huile passable, goût doux.
4	0,007	0,090	Huile très rance.
5	0,012	0,066	Huile très rance, conservée deux ans en vidange.

Des essais analogues ont été effectués avec le beurre. Les auteurs partaient d'un bon beurre lavé à l'eau bicarbonatée, puis à l'eau salée, puis à l'eau pure. Des échantillons identiques étaient conservés dans les conditions suivantes :

Echantillon n°	Au frigidaire (jours)	A l'air (jours)
1	9	0
2	5	4
3	2	7
4	0	9

Les mesures étaient effectuées le dernier jour pour tous les échantillons, de sorte que l'on comparait des beurres plus ou moins altérés. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

	Acidité (%)	Volume de 50 gouttes avec solution de CO <sup>2</sup> Na <sup>2</sup> anhydre (5 grammes par litre)
1	0,055	0,38
2	0,065	0,15
3	0,080	0,06
4	0,100	0,02

Il apparaît donc nettement que la méthode capillaire permet de déceler l'altération, mieux même que la dégustation et l'odorat.

Il a semblé intéressant de reprendre cette étude en opérant sur différentes matières grasses et en prolongeant la durée des essais. Nous avons opéré successivement sur le beurre et sur des échantillons d'huiles et de matières grasses diverses.

### I. Recherches sur le beurre

On opérait sur du beurre très frais, d'humidité 11,14% ; des échantillons de ce beurre étaient placés dans de petites capsules

disposées dans des cristallisoirs recouverts de plaques de verre soulevées par des boulettes de cire. Le tout était mis à l'étuve à 37°5. On permettait ainsi l'arrivée de l'air en évitant le contact des poussières. On effectuait les mesures des tensions interfaciales avec des solutions benzéniques à 0,5% de beurre. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Nombre de jours	Volume de 10 gouttes de $\text{CO}^2\text{Na}^2$ 0,1 N (centimètres cubes)
0	0,72
4	0,65
6	0,39
12	0,32
17	0,40

Très légère odeur au 10<sup>e</sup> jour. Odeur rance et saveur désagréable vers le 12<sup>e</sup> jour.

En opérant sur le même beurre conservé au frigidaire, on a obtenu les résultats suivants :

Nombre de jours	Volume de 10 gouttes de $\text{CO}^2\text{Na}^2$ 0,1 N (centimètres cubes)
0	0,72
5	0,75
10	0,60
21	0,60
26	0,55

Très légère odeur à partir du 15<sup>e</sup> jour. Pas de saveur désagréable en fin d'expérience.

## II

Devant les difficultés d'approvisionnement en beurre, nous avons dû limiter les essais effectués sur cette matière. Nous avons par contre, grâce à divers concours, pu travailler sur divers échantillons de matières grasses. Les résultats sont consignés ci-dessous :

a) *Huile de foie de morue*. On est parti d'une huile pharmaceutique désodorisée. Indice d'acidité nul. Indice de saponification 193,77. Indice d'iode 153,8. Le produit a été abandonné à l'étuve à 37°5. Les mesures de tension interfaciale ont été opérées entre l'huile elle-même et une solution de bicarbonate de sodium 0,002 N. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-après :

Nombre de jours (étuve)	Volume de 10 gouttes (centimètres cubes)
0	1,05
13	0,90
26	0,43
31	0,30
47	0,14

b) Des mesures identiques ont été effectuées sur l'huile d'arachide, mais en travaillant avec une solution de carbonate de sodium 0,005 N.

Nombre de jours	Volume de 10 gouttes (centimètres cubes)
0	0,42
5	0,34
10	0,29
16	0,27
21	0,27
36	0,27
40	0,14

c) *Suif comestible*. Le mode opératoire adopté a été le même que pour le beurre, c'est-à-dire que la tension interfaciale a été mesurée entre une solution de carbonate de sodium (0,002 N) et une solution benzénique de matière grasse à 0,5% ; la matière étant maintenue à l'étuve à 37°5.

Nombre de jours	Volume des gouttes (centimètres cubes)
0	0,70
10	0,45
32	0,18
39	0,23
46	0,25

Légère odeur de rance au bout de 46 jours. Acidité initiale nulle devenue 8,813 après 46 jours d'étuve.

d) *Premier jus* (même technique que pour c).

Nombre de jours	Volume de 10 gouttes (centimètres cubes)
0	1
10	0,95
18	0,95
25	0,87
32	0,85
46	0,75

Légère odeur de rance au bout de 46 jours. Acidité nulle initiale devenue 6,501 après 46 jours.

e) *Suif pressé* (même technique que pour c et d).

Nombre de jours	VOLUME de 10 gouttes (centimètres cubes)
0	1,17
5	1,10
18	1,00
25	0,60
39	0,43
46	0,55

Légère odeur de rance au bout de 46 jours. Acidité initiale nulle ; acidité 5,56 au 46<sup>e</sup> jour.

f) *Arachide* (même technique que pour c, d et e). Pas de variation appréciable dans la tension interfaciale. Le volume des gouttes passe de 1,15 à l'origine à 1,10 au 39<sup>e</sup> jour, et à 1,20 au 46<sup>e</sup> jour. L'indice d'acidité passe de 0 à 2,367.

Mêmes résultats pour l'arachide hydrogénée.

g) *Palmiste* (même technique que ci-dessus).

Nombre de jours	VOLUME de 10 gouttes (centimètres cubes)
0	1,25
10	1,25
25	0,75
39	0,60
46	0,55

Acidité finale 2,896 (nulle à l'origine).

h) *Graisse de coprah et palmiste hydrogénée*. Même résultats que pour l'arachide et l'arachide hydrogénée, c'est-à-dire pas de variation appréciable de la tension interfaciale.

i) *Karité* (même technique).

Nombre de jours	VOLUME des 10 gouttes (centimètres cubes)
0	1,36
10	1,35
25	0,84
32	0,50
39	0,33
46	0,30

Acidité initiale nulle ; acidité finale 3,994.

Il nous a semblé intéressant de comparer les indications données par la méthode capillaire avec celles que fournit l'emploi des divers réactifs proposés pour caractériser les produits rances : réactions de Kreiss, de Piloty et de Stock, de Zelinski [10].

Nous indiquons ci-dessous, entre beaucoup d'autres, les résultats particulièrement caractéristiques.

### Suif comestible

1<sup>o</sup> Résultats de la méthode capillaire, avec une solution de carbonate de sodium N/200.

Nombre de jours	Volume des gouttes (centimètres cubes)
0	0,86
9	0,60
22	0,56
36	0,44

2<sup>o</sup> Acidité. Initiale, 4,77 ; après 37 jours, 6,26.

3<sup>o</sup> Réaction de Kreiss. Faiblement positive au bout de 37 jours. Nette après 49 jours.

Toutes les autres réactions négatives après 63 jours.

4<sup>o</sup> Légère odeur au 37<sup>e</sup> jour ; plus nette à partir du 46<sup>e</sup>.

### Palmiste

1<sup>o</sup> Résultats de la méthode capillaire (solution de carbonate N/200).

Nombre de jours	Volume de 10 gouttes (centimètres cubes)
0	1,32
9	1,28
18	1,06
36	0,76
55	0,67

2<sup>o</sup> Acidité. Initiale, 1,33 ; après 37 jours, 2,23 ; après 46 jours, 3,85.

3<sup>o</sup> Réactions de Kreiss, nette au 21<sup>e</sup> jour ; de Schiff, faible au 21<sup>e</sup> jour, nette au 49<sup>e</sup> ; de Zelinski et de Piloty, négative au 63<sup>e</sup> jour.

4<sup>o</sup> Légère odeur au 37<sup>e</sup> jour.

### Arachide

1<sup>o</sup> Résultats de la méthode capillaire (solution de carbonate N/200).

Nombre de jours	Volume de 10 gouttes (centimètres cubes)
0	1,30
9	1,35
27	1,28
36	1,28
45	1,10

2° Acidité. Initiale, 0,52 ; après 22 jours, 1,02 ; après 46 jours, 2,07.

3° Réactions de Kreiss, faible au 49<sup>e</sup> jour, nette au 63<sup>e</sup> ; de Schiff, faible au 63<sup>e</sup> jour ; de Zelinski et de Piloty, négatives au 63<sup>e</sup> jour.

4° Légère odeur au 37<sup>e</sup> jour.

### Beurre

1° Résultats de la méthode capillaire (solution de carbonate 0,1 N.

Nombre de jours	Volume de 10 gouttes (centimètre cubes)
0	0,64
4	0,54
6	0,50
12	0,40

2° Toutes réactions colorées négatives au 17<sup>e</sup> jour.

3° Odeur de rance manifeste dès le 6<sup>e</sup> jour.

Il apparaît ainsi que dans tous les cas étudiés l'altération se manifeste par une acidification de produit [11]. L'accroissement de l'indice capillaire prouve que parmi les acides formés ou libérés il en est dont les sels alcalins sont des savons (acides des glycérides). Les réactions colorées (qui caractérisent en général l'apparition des fonctions aldéhydiques ou cétoniques) sont beaucoup plus irrégulières. En tout cas, l'abaissement de la tension interfaciale mesurée est dans la presque totalité des cas le réactif le plus sensible du début d'altération.

### BIBLIOGRAPHIE

- [1] DONNAN. *Zeit. f. Phys. Chim.*, 31, 1899 ; René DUBRISAY. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, t. 156, 1913 ; *Ann. de Chimie*, t. 9, 1918.
- [2] René DUBRISAY. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, t. 177, 1923 ; 178, 1924 ; *Comptes Rendus du 5<sup>e</sup> Congrès de Chimie industrielle*, 1925.
- [4] MARCELET. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 1934 ; *Bulletin de l'Institut Océanographique*, 1935.
- [5] RAZIQUX. *Thèse de Doctorat en Pharmacie*, Nancy, 1937.
- [6] WEISS et WELLINGER. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 1929 ; Georges ARDITI, *Ibid.*, 1931 ; *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Paris, 1940 ; TRAXLER et PITTMANN. *Ind. and Eng. Chemistry*, 1932.
- [7] René DUBRISAY. *Comptes Rendus du 5<sup>e</sup> Congrès de Chimie Industrielle*, 1925.
- [8] BOUTARIC et Madeleine ROY. *Journal Phar. et Chim.*, 1931.

- [9] FAURE et PALLU. *Bulletin de la Société des Experts Chimistes*, 1937 ; René DUBRISAY. *Comptes Rendus du X<sup>e</sup> Congrès de Chimie pure et appliquée*, Rome, 1938.
- [10] KREISS. *Chem. Zeit.*, 26, 1902 ; SCHIFF. *Ann. der Chem.*, 140, 1866 ; PILOTY et STOCK *Ber.*, 35, 1892 ; ZELINSKI, *Ibid.*, 30, 1897.
- [11] LEWKOWITSCH. *Journal Soc. Chem. Ind.*, 22, 68, 1903 ; SVALA. *Gaz. Chim.*, t. I, 38, 1908 ; TAUFÉLET et Collaborateurs. *Zeit. Ang. Chem.*, 43, 1930.

## L'EXCÈS D'EAU DANS LE BEURRE

par

L. HOTON

Docteur ès-Science

Le dosage de l'eau dans le beurre est simple ; les différentes méthodes, qui sont fort voisines les unes des autres, conduisent toutes à des résultats presque identiques. Si l'opération est facile, il en est tout autrement quand il faut déduire les conclusions des chiffres obtenus : révèlent-ils une falsification, ou montrent-ils un accident ou un défaut de fabrication ?

Si le protocole d'analyse se borne à indiquer que le beurre contient 21 % d'eau, par exemple, il est quasi certain que le magistrat, chargé de l'instruction de l'affaire, va, à la lecture de ce chiffre qui dépasse les limites admises, demander à l'expert : Y a-t-il ou non falsification ?

Question bien délicate, question impossible à résoudre si l'expert ne possède comme indication que cet unique résultat.

En France, comme en Belgique, en Hollande et dans d'autres pays, on peut invoquer dans ce cas l'infraction à un règlement d'ordre général, qui fixe un taux maximum d'humidité que le beurre ne peut dépasser ; la Justice, dans ce cas, appliquera une peine contraventionnelle, et le coupable ne sera pas puni du chef de falsification.

Il importe de bien noter ici la différence énorme qui sépare les peines correctionnelles des peines de police ou contraventionnelles.

La falsification des denrées constitue un délit justiciable des Tribunaux de première instance ; les peines qu'il entraîne sont sévères : amende, prison, affichage, retrait de la patente. Ces peines ne peuvent être appliquées que si l'intention frauduleuse est établie à charge du prévenu, et cette *intention frauduleuse doit être prouvée par le Ministère public*. (Procureur du Roi ou de la République).

Les peines contraventionnelles, elles, sont du domaine de la Justice de Paix. Ici le fait seul compte sans qu'il faille tenir compte des intentions du prévenu ; les peines sont légères ; un principe