



HAL
open science

DOSAGE SIMULTANÉ DU FER ET DU CUIVRE DAIMS LE LAIT ET LES PRODUITS LAITIERS

R. Alifax, Marie Bejambes

► **To cite this version:**

R. Alifax, Marie Bejambes. DOSAGE SIMULTANÉ DU FER ET DU CUIVRE DAIMS LE LAIT ET LES PRODUITS LAITIERS. *Le Lait*, 1958, 38 (373_374), pp.146-160. hal-00928213

HAL Id: hal-00928213

<https://hal.science/hal-00928213>

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.

- [11] E. G. PONT. The Washing of Butter and Its Effect on Curd Content and Quality. *J. Council Sci. Ind. Research*, Australia, 19 : 432, 1946.
- [12] E. G. PONT. The Keeping Quality of Non-Washed Butter. *J. Council Sci. Ind. Research*, Australia, 21 : 319, 1948.
- [13] R. R. RIEL, A. H. WHITE, and W. A. MCGUGAN. Washed and Non-washed Butter. II. Chemical Factors, *J. Dairy Sci.*, 39 : 1351, 1956.
- [14] A. H. WHITE, D. M. BEATTIE and R. R. RIEL. Washed and Nonwashed Butter. I. *J. Dairy Sci.*, 39 : 261, 1956.
- [15] A. H. WHITE and K. N. SMITH. Washed and Non-Washed Butter III. Microbiological Aspects. *J. Dairy Sci.*, 39 : 1359, 1956.
- [16] R. W. WYANT. A Study of the Incorporation of Proteins in Creamery Butter. *J. Dairy Sci.*, 3 : 452, 1920.

DOSAGE SIMULTANÉ DU FER ET DU CUIVRE DANS LE LAIT ET LES PRODUITS LAITIERS (1)

par

R. ALIFAX et MARIE BEJAMBES

Station Centrale de Microbiologie et Recherches laitières, Jouy-en-Josas.

Un travail en cours sur la conservation des beurres nous a amenés à étudier les techniques de dosage de petites quantités de fer et de cuivre dans les produits laitiers. On sait en effet que leur présence a une importance considérable, ces éléments jouant un rôle catalytique prépondérant dans l'oxydation des matières grasses. Dans les laits en poudre — sauf dans ceux qui sont totalement écrémés — et dans les beurres, les altérations d'origine physico-chimique sont particulièrement redoutables. Elles s'accompagnent de l'apparition de défauts d'aspect et de goût qui diminuent considérablement la valeur marchande de ces produits et qui se manifestent surtout au cours d'une conservation prolongée. Il est donc important, avant de procéder au stockage des beurres, de vérifier si leur teneur en fer et en cuivre n'est pas telle qu'elle puisse favoriser leur altération ultérieure.

L'intérêt de cette question justifie l'abondance des travaux qu'elle a suscités. Nous n'en citerons que quelques-uns dans la suite de cet exposé.

RAPPEL DES PRINCIPALES MÉTHODES DE DOSAGE DU FER ET DU CUIVRE DANS LES PRODUITS LAITIERS

A. — Préparation des échantillons

Le dosage du fer et du cuivre dans les produits laitiers nécessite la libération préalable des cations des complexes protéiques dans

(1) *Annales de Technologie agricole (I.N.R.A.)*, 1956, n° 4, p. 619.

lesquels ils sont engagés et l'élimination des matières protéiques. Cette question sera évoquée plus loin.

B. — Dosage du fer

Le fer peut être dosé soit à l'état ferreux soit à l'état ferrique. Dans le premier cas, la solution dans laquelle on veut le doser doit être traitée par un réducteur. On forme ensuite un complexe coloré avec certaines substances parmi lesquelles nous citerons l'o-phénanthroline [1, 2], la diméthyl-glyoxime [3], le 2-2' dipyridyl [4].

Si le dosage a lieu à l'état ferrique, on fait d'abord agir un oxydant et on colore ensuite par le sulfocyanure d'ammonium [2, 5, 6], l'alloxanthine [7] ou la 8-hydroxyquinoléine [8].

C. — Dosage du cuivre

Le cuivre est dosé après coloration par l'éthylxanthate de potassium [5, 9], la dithizone [10] et, plus couramment, par le diéthyl-dithiocarbamate de sodium [2, 5, 6, 11, 12].

Dans les méthodes généralement proposées, les dosages du fer et du cuivre se font sur des échantillons séparés. Il nous a semblé intéressant d'étudier l'application au cas du lait et des produits laitiers de la méthode de VENTURA et WHITE [13], mise au point pour le sérum sanguin, et qui permet d'effectuer les deux dosages sur une même prise d'essai.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE DE VENTURA ET WHITE

Sur le sérum sanguin déprotéiné et dans lequel les ions métalliques ont été libérés par un traitement acide, le fer est dosé par formation d'un complexe avec le 2-2' dipyridyl ou l'o-phénanthroline et le cuivre à l'état de diéthyl-dithiocarbamate. Le complexe dans lequel entre l'ion Cu^{++} peut être extrait par des solvants de basse polarité. Ainsi un mélange à volumes égaux d'éther éthylique et d'alcool amylique permet, en un seul traitement, d'extraire la majeure partie du cuivre sans altérer le complexe ferreux. Après séparation des phases, on mesure au moyen d'un spectrophotomètre, la densité optique de chacune des solutions colorées à la longueur d'onde de 520 μ pour le fer et 440 μ pour le cuivre.

La succession des opérations est la suivante :

1° Libération du fer et du cuivre des protéines du sérum. Les auteurs montrent que les meilleurs résultats sont obtenus par traitement avec de l'acide chlorhydrique 6 N.

2° Précipitation et séparation des protéines. Après précipitation par l'acide trichloracétique, les protéines sont éliminées par filtration ou centrifugation, ces deux procédés donnant des résultats sensiblement équivalents.

3° Formation des complexes colorés. Le fer peut être dosé à l'état de sulfocyanure ferrique ou de l'un des composés stables que le fer ferreux donne avec le 2-2' dipyridyl ou l'o-phénanthroline. Dans ces deux derniers cas, le fer doit donc être amené à l'état ferreux. Le réducteur qui a donné les meilleurs résultats est constitué par une solution d'hydroquinone à 2% dans une solution aqueuse d'acide ascorbique à 0,1%. Lorsqu'on veut doser le cuivre sur le même échantillon, il vaut mieux employer le 2-2' dipyridyl. Le complexe coloré se forme dans une large zone de pH , de 3 à 9, mais la vitesse de formation et l'intensité de la coloration varient suivant le pH auquel on se trouve placé. La technique a été mise au point pour un pH de 4,4.

L'intensité de la coloration jaune verdâtre que prend le diéthyl-dithiocarbamate de cuivre varie très peu pour des valeurs de pH comprises entre 4,4 et 10. A pH 4,4 les colorations données par les composés du fer et du cuivre n'interfèrent pas entre elles.

VENTURA et WHITE ont retrouvé, pour 12 échantillons de sérum sanguin additionnés de 50 ou de 100 μg de fer et de cuivre dans 100 millilitres, respectivement 96,7 à 101,0% du fer et 93,0 à 101,0% du cuivre ajoutés.

MISE AU POINT D'UNE TECHNIQUE BASÉE SUR LA MÉTHODE DE VENTURA ET WHITE ET APPLIQUÉE AU LAIT ET AUX PRODUITS LAITIERS

Comme toutes les méthodes de dosage des éléments métalliques dans les produits biologiques, la méthode de VENTURA et WHITE comporte une technique de préparation de l'échantillon, adaptée au cas particulier du sérum sanguin et un dosage proprement dit du fer et du cuivre. Nous n'en avons retenu que cette seconde partie, et il nous a fallu tout d'abord choisir une technique de préparation des échantillons. Nous avons eu pour objectif d'adopter une méthode s'appliquant à la fois au lait en nature, aux laits concentrés ou secs et aux produits laitiers tels que le beurre et les fromages.

A. — Préparation des échantillons

Dans les différentes méthodes de dosage du fer et du cuivre dans le lait et les produits laitiers, les auteurs ont eu recours à l'un ou l'autre des trois procédés suivants :

- incinération ;
- minéralisation par voie humide ;
- libération des cations par traitement acide.

L'incinération a d'abord été appliquée au lait [9] puis aux produits laitiers [3, 14]. Selon MCDOWELL [2], tant pour le fer que pour le cuivre, l'incinération conduit à des résultats erronés, surtout

avec des produits riches en matière grasse. Elle est pratiquement impossible à appliquer aux beurres.

La minéralisation par voie humide proposée d'abord par WILLIAMS [5], reprise et modifiée par de nombreux auteurs, a fait l'objet de travaux récents par HUSSONG et HAMMER [15] McDOWELL [2], PERRIN, LIGHTFOOT et MOIR [6]. Elle donne de bons résultats. On peut lui reprocher d'être longue et de nécessiter des quantités importantes de réactifs.

Aussi a-t-on cherché à éviter cette opération en libérant les cations des complexes protéiques dans lesquels ils sont engagés et en opérant le dosage sur la solution ainsi obtenue. Les premiers essais dans ce sens ont été faits par TOMPSETT [16]. Plus récemment, den HERDER et KROL [12] ont extrait le fer, le cuivre et le manganèse du beurre par chauffage avec un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool. PERRIN et al. [6] extraient également les métaux par un traitement acide, séparent la matière grasse après fusion, puis éliminent par filtration les protéines précipitées par l'acide trichloracétique ou l'acide tungstique. La minéralisation par voie humide et l'extraction acide leur ont donné des résultats très voisins, sauf dans le cas du lait pour lequel ils donnent la préférence à la première méthode. KROL et DEN HERDER [17] ont d'autre part constaté que l'extraction des métaux par la méthode qu'ils ont mise au point pour le beurre était incomplète dans le cas du lait en nature ou du lait sec.

Aussi dans le dessein d'adopter pour les différents produits laitiers des techniques aussi voisines que possible, avons-nous choisi la minéralisation par voie humide.

Nous opérons la destruction des matières organiques en procédant à une attaque sulfo-nitroperchlorique dans des conditions un peu différentes de celles indiquées par LACHIVER et LELOUP [18].

Dans le cas de la crème comme dans celui du beurre, la minéralisation de la matière grasse pose de sérieux problèmes. Elle est longue et difficile. Elle augmente donc les chances de contamination par quelques traces des métaux que l'on veut doser. Aussi avons-nous tout d'abord opéré un traitement à l'acide chlorhydrique exempt de fer et de cuivre. Ce traitement permet de séparer la matière grasse sans l'attaquer. On élimine la majeure partie de cette matière grasse par pipetage, puis on extrait le résidu par un solvant. Comme solvant nous avons choisi le benzène, recommandé par WILLIAMS [5], parce qu'il permet une extraction à une température telle que la matière grasse soit fluide et surtout parce qu'il ne dissout pas les chlorures de fer.

Tel n'est pas le cas pour d'autres solvants. On sait par exemple, que l'éther peut extraire le fer à l'état de chlorure ferrique. Nous

avons nous-mêmes constaté qu'après une extraction à l'éther les quantités de fer et de cuivre décelées à l'analyse étaient plus faibles qu'après une extraction au benzène. C'est ainsi que dans un beurre nous avons trouvé :

	Fer μg par gramme de beurre	Cuivre μg par gramme de beurre
Extraction à l'éther	1,020	0,060
Extraction au benzène	1,120	0,080

B. — Technique du dosage

a) Réactifs nécessaires

- Acide nitrique $d = 1,38$;
- Acide sulfurique $d = 1,83$;
- Acide chlorhydrique $d = 1,19$;
- Acide chlorhydrique environ 6N ;
- Acide perchlorique $d = 1,615$;
- Ammoniaque $d = 0,90$;
- Benzène redistillé ;
- Mélange à volumes égaux d'éther éthylique et d'alcool amylique redistillés ;
- Paranitrophénol en solution alcoolique à 1% ;
- Solution d'hydroquinone à 2% dans l'acide ascorbique à 0,1% ;
- Solution tampon d'acétate de sodium-acide acétique à pH 4,4 ;
- 2-2' dipyridyl en solution alcoolique à 1% ;
- Diéthylthiocarbamate de sodium en solution à 1% ;
- Solution de sulfate ferreux ammoniacal :
- Dissoudre 0 gr. 702 de sulfate ferreux ammoniacal pur dans de l'eau bidistillée, ajouter 5 millilitres d'acide sulfurique, amener à 1 litre ; 1 millilitre de cette solution renferme 100 μg de fer.

Solution de sulfate de cuivre :

Dissoudre dans un litre d'eau bidistillée 0 gr. 118 de sulfate de cuivre cristallisé $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 1 millilitre de cette solution renferme 30 μg de cuivre.

b) Etablissement des courbes étalons

On mélange volume à volume les solutions de sulfate ferreux ammoniacal et de sulfate de cuivre puis on prépare les solutions au cinquième et au dixième de cette liqueur.

1 millilitre de ces nouvelles solutions contient respectivement 10 et 5 μ grammes de fer et 3 et 1,5 μ grammes de cuivre.

A partir de ces solutions on prépare une série de tubes gradués à 10 et 15 millilitres et contenant, dans 5 millilitres, une gamme de concentrations allant de 2,5 à 50 μ grammes de fer et de 0,75 à 15 μ grammes de cuivre.

On ajoute dans chaque tube une goutte de solution de paranitrophénol qui sert d'indicateur virant à pH 4,4. On amène à teinte jaune par de l'ammoniaque. On refroidit puis on amène exactement à décoloration en ajoutant goutte à goutte de l'acide chlorhydrique 6N. Le milieu est alors tamponné à pH 4,4 par addition de 1 millilitre de la solution acide acétique-acétate de sodium.

On ajoute 0 ml. 5 de solution d'hydroquinone puis, après agitation, 5 à 10 gouttes de la solution de 2-2' dipyridyl ; on agite à nouveau. Après 5 à 10 minutes le fer donne une coloration rouge. On ajoute alors 1 millilitre de la solution de diéthylthiocarbamate de sodium, agite, amène à 10 millilitres avec de l'eau bidistillée, puis à 15 millilitres au moyen d'un mélange à parties égales d'éther éthylique et d'alcool amylique, bouche, agite pendant 30 secondes environ et laisse au repos. Le cuivre passe dans la phase étherée qui se colore en jaune tandis que le fer reste dans la partie aqueuse colorée en rouge.

On sépare les phases et on détermine la densité optique des solutions colorées au spectrophotomètre en opérant aux longueurs d'onde prescrites. Nous avons utilisé un spectrophotomètre Beckman, modèle B, les solutions étant contenues dans des tubes Beckman de 22 millimètres de diamètre pour le fer et de 12 millimètres pour le cuivre. L'absorption de base est donnée par un témoin préparé dans les mêmes conditions, mais en remplaçant la solution des métaux par 5 millilitres d'eau bidistillée.

Pour le fer, nous avons déterminé les densités optiques pour des quantités comprises entre 0 et 50 μ grammes dans la prise d'essai et pour le cuivre de 0 à 15 μ grammes. Nous avons cherché ensuite à vérifier si aux concentrations inférieures à 2,5 μ grammes de fer et 1,5 μ grammes de cuivre les courbes suivaient la loi de BEER. Les résultats sont portés sur les graphiques I et II ci-contre. Ils montrent que pour le fer les dosages ne sont valables que pour des quantités supérieures à 2,5 μ grammes alors que pour le cuivre, la précision est bonne à partir de 0,5 μ gramme par prise d'essai

c) Minéralisation

Lait. — 5 millilitres de lait rendu bien homogène sont introduits dans un matras de KJELDAHL de 60 millilitres. On ajoute 1 millilitre d'un mélange constitué de 3 parties d'acide nitrique pour 1 partie d'acide perchlorique. Le matras est ensuite placé sur une feuille d'amiante de 10 centimètres de côté au milieu de laquelle on a ménagé un trou. La plaque d'amiante repose elle-même sur un support en métal chromé ou en acier inoxydable. Le col du matras est engagé dans l'ampoule d'un appareil de GUILLAUMIN relié à une trompe à vide.

Le matras est chauffé doucement au moyen d'un brûleur en verre que nous avons confectionné pour cet usage et qui donne une flamme de 15 à 20 millimètres de hauteur à extrémité éclairante.

On chauffe jusqu'à dissolution de la matière organique et apparition de vapeurs nitreuses.

Après refroidissement on ajoute 1 millilitre à 1 mil. 5 d'acide sulfurique et 1 millilitre du mélange nitro-perchlorique ; puis on chauffe jusqu'à dégagement total des vapeurs nitreuses. On recommence les affusions du mélange nitroperchlorique et les chauffages jusqu'à ce que la minéralisation soit complète.

On chauffe alors à plein feu pour éliminer l'acide perchlorique. L'opération est terminée lorsque cesse le dégagement de vapeurs blanches. Au même moment, l'ébullition du liquide s'arrête.

L'élimination de l'acide perchlorique doit être totale. S'il restait de petites quantités de cet acide, elles pourraient oxyder le soufre du diéthylthiocarbamate en donnant un précipité qui troublerait le milieu, rendant impossibles les lectures au spectrophotomètre. De plus l'extraction du cuivre risquerait d'être incomplète.

La quantité de lait sur laquelle porte la minéralisation a été fixée à 5 millilitres pour les raisons suivantes :

1° Elle doit contenir une quantité de fer supérieure à 2μ grammes. Or, nos premières déterminations nous ont révélé des teneurs en fer généralement comprises entre 0,6 et $0,9\mu$ grammes par millilitre. La prise de 5 millilitres convient donc. Elle convient également pour le cuivre. Nous avons en effet trouvé des quantités de cuivre de 0,20-0,4 μ gramme par millilitre environ soit 1 à 2μ grammes par prise d'essai, ce qui, nous venons de le voir, se situe dans les limites du dosage.

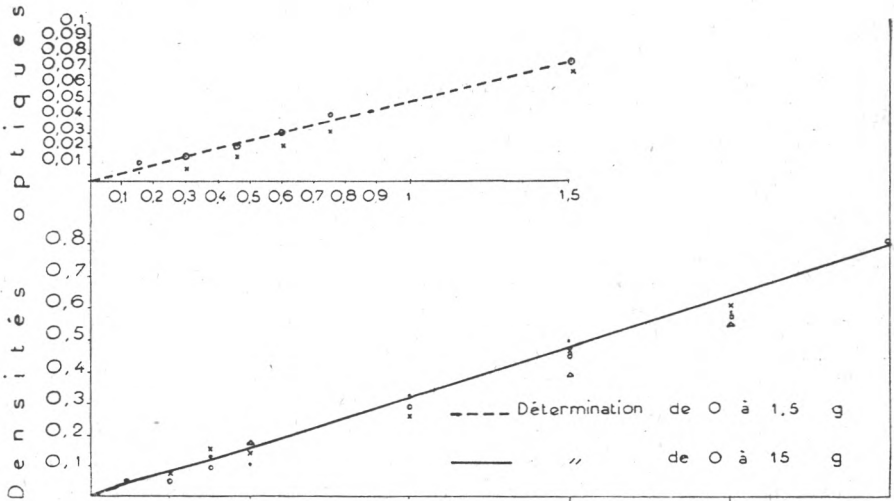
2° Elle doit être telle que le liquide final soit limpide. Nous avons essayé d'opérer sur 10 millilitres, mais une autre difficulté s'est présentée : le volume total du liquide obtenu par minéralisation ne devant pas être augmenté, tous les éléments se trouvent deux fois plus concentrés que dans le cas présent. Or, les alcalino-terreux sont alors en quantité telle qu'ils passent difficilement ou incomplètement en solution, et le milieu reste trouble.

Les prises d'essai des autres produits ont été déterminées en nous basant sur ces mêmes observations.

Lait en poudre. — On opère sur 0 gr. 5 du produit et on applique exactement la même technique.

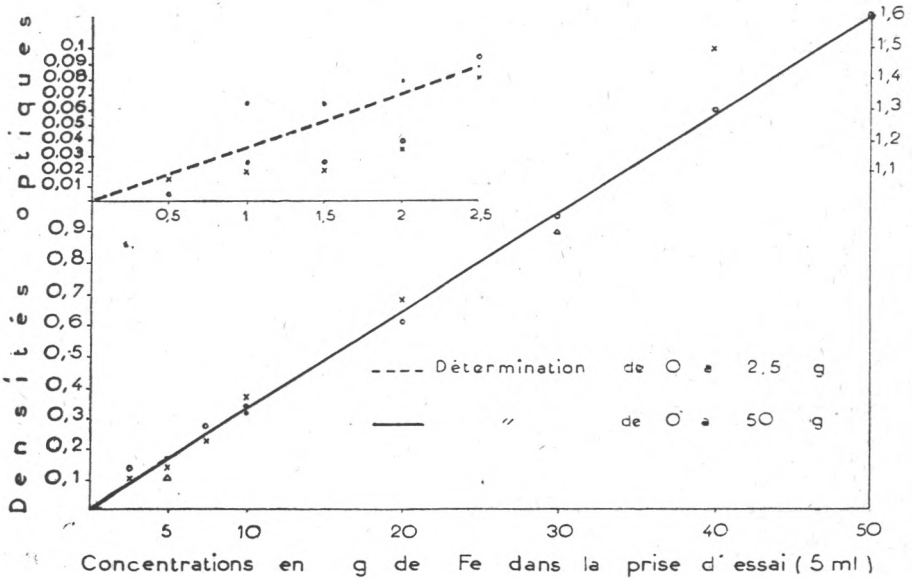
Crème. — 5 grammes de crème sont introduits dans un tube en verre pyrex de 22 millimètres de diamètre. On ajoute 5 millilitres d'acide chlorhydrique ($d = 1,19$). Le tube est plongé dans un bain-marie bouillant. On agite de temps en temps de manière à

Dosage du Cuivre



GRAPHIQUE I

Dosage du Fer



GRAPHIQUE II

favoriser le contact de la crème et de l'acide. On prolonge l'attaque chlorhydrique pendant environ 20 minutes, puis on laisse reposer.

Lorsque la température du tube s'est abaissée à 60-70°, on verse lentement dans le tube incliné à 45°, 10 millilitres de benzène redistillé. La matière grasse passe en solution dans le benzène. Si la dissolution n'est pas instantanée, par de petits gestes saccadés, on imprime au tube un mouvement de rotation qui en déplaçant la couche benzénique au-dessus de la phase chlorhydrique, favorise la dissolution de la matière grasse.

Après élimination de la couche benzénique par pipetage, on transvase la solution aqueuse dans un matras. On rince deux fois à l'eau distillée. On attelle à l'appareil de GULLAUMIN et on chauffe. On réduit ainsi le contenu à 2-3 millilitres environ (consistance sirupeuse).

Après refroidissement, on ajoute 1 millilitre à 1 ml. 5 d'acide sulfurique. On porte à l'ébullition que l'on maintient pendant 5 minutes. On laisse refroidir et on continue la minéralisation par additions successives de 1 millilitre de mélange nitro-perchlorique dans les conditions indiquées pour la minéralisation du lait.

Beurre. — On attaque 10 grammes de beurre par 10 millilitres d'acide chlorhydrique ($d = 1,19$) en employant exactement la technique proposée pour la crème à cette seule différence qu'avant de faire agir le benzène on élimine la majeure partie de la matière grasse par aspiration au moyen d'une pipette.

Fromages. — On attaque directement 1 gramme à 1 gr. 5 de fromage dans un matras par 1 millilitre à 1 ml. 5 d'acide sulfurique puis par additions successives du mélange nitroperchlorique.

d) *Dosage proprement dit*

Le produit de la minéralisation est versé quantitativement dans un tube jaugé à 10 et 15 millilitres. On ajoute une goutte de la solution de paranitrophénol et on continue le dosage comme pour l'établissement des courbes étalons.

L'absorption de base est donnée par un essai constitué par 5 millilitres d'eau bidistillée ayant subi le même traitement que le produit sur lequel doit porter le dosage (crème, lait, etc.).

Cette méthode convient très bien pour les analyses en série. Il est en effet facile de conduire simultanément une douzaine de minéralisations. Pour une telle série, la durée totale des opérations — minéralisations et dosages — n'excède pas 5 à 6 heures.

VALEUR DE LA MÉTHODE

a) *Sensibilité*

Nous avons fait les lectures au spectrophotomètre Beckman, modèle B. Or la plus faible déviation de l'aiguille que nous puissions apprécier est celle d'une demi-division de l'échelle des densités optiques, ce qui correspond, d'après les courbes d'étalonnage que nous avons établies, à 0,15 μ gramme de fer et 0,10 μ gramme de cuivre dans la prise d'essai. Si l'on opère sur les quantités de produit que nous avons indiquées, on ne peut pas apprécier moins de :

0,03 μ gramme de fer et 0,02 μ gramme de cuivre par gramme de lait ;

0,30 μ gramme de fer et 0,20 μ gramme de cuivre par gramme de lait en poudre ;

0,03 μ gramme de fer et 0,02 μ gramme de cuivre par gramme de crème ;

0,015 μ gramme de fer et 0,01 μ gramme de cuivre par gramme de beurre ;

0,15 à 0,22 μ gramme de fer et 0,10 à 0,15 μ gramme de cuivre par gramme de fromage.

b) *Reproductibilité des résultats*

Nous avons répété une série de dosages sur un même échantillon de lait ou de crème. Les résultats ont été les suivants :

1^o Lait d'une vache (Bégonia) :

fer 0,70-0,60-0,60 μ gramme par gramme ;

cuivre .. 0,30-0,27-0,30 μ gramme par gramme ;

2^o Lait de mélange de 3 vaches :

fer 1,10-1,25-1,20 μ gramme par gramme,

cuivre .. 0,35-0,40-0,40 μ gramme par gramme ;

3^o Crème séparée du lait abandonné au repos :

fer 1,20-1,30-1,25 μ gramme par gramme,

cuivre .. 0,40-0,45-0,50 μ gramme par gramme.

c) Nous avons ajouté des quantités connues de fer et de cuivre à des échantillons de crème.

Ainsi nous avons préparé un échantillon de crème en laissant reposer une nuit du lait à la glacière puis en éliminant le lait écrémé par soutirage. A des portions de 5 grammes de crème, nous avons ajouté des quantités connues de fer et de cuivre. Nous avons fait le dosage des métaux dans la crème avant et après ces additions. Le tableau I donne les résultats obtenus.

TABLEAU I

Quantité initiale	Quantité ajoutée	Quantité totale		
		calculée	trouvée	erreur % par rapport à la quantité calculée
		Fer		
5,25 μ gr.	5 μ gr.	10,25 μ gr.	11 μ gr.	+ 7,3
»	10 —	15,25 —	14 —	— 8,1
»	10 —	15,25 —	13 —	— 14,7
		Cuivre		
1,6 μ gr.	1,5 μ gr.	3,1 μ gr.	3,25 μ gr.	+ 4,8
»	1,5 —	3,1 —	3,50 —	+ 12,8
»	3 —	4,6 —	4,7 —	+ 2,1
»	3 —	4,6 —	5 —	+ 8,7
»	6 —	7,6 —	8,4 —	+ 10,5

d) Nous avons déterminé les doses de fer et de cuivre que l'on retrouve après écrémage dans la crème et le lait écrémé et, après barattage de la crème, dans le beurre et le babeurre, puis nous en avons dressé le bilan. Les opérations ont été conduites avec le maximum de précautions pour éviter les contaminations par les métaux.

Le lait a été traité directement dans un flacon en verre pyrex de 3 litres, pesé, puis abandonné une nuit au frigorifique. On a ensuite séparé le lait écrémé par siphonage, déterminé le poids du lait écrémé, celui de la crème, ainsi que leur teneur en fer et en cuivre.

La majeure partie de la crème, préalablement pesée, a été barattée dans un mélangeur Turmix. On a recueilli et pesé séparément le beurre et le babeurre, et déterminé les quantités de fer et de cuivre qu'ils contiennent.

Le tableau II donne les résultats obtenus. Pour la première opération, l'écrémage, les résultats sont rapportés à 1 kilo de lait entier, et pour la dernière opération, le barattage, à 1 kilo de crème.

APPLICATIONS DE LA MÉTHODE

Nous avons appliqué la méthode que nous venons de décrire à la détermination de la teneur en fer et en cuivre du lait et de quelques produits laitiers. Les résultats que nous donnons ci-après sont tous exprimés en μ gramme de fer ou de cuivre par gramme du produit envisagé.

Dans des laits individuels recueillis dans des récipients de verre et manipulés à l'abri des contaminations par les métaux, nous

TABLEAU II
Première opération : écrémage

N° de l'essai	Lait entier			Lait écrémé			Crème			Bilan (lait écrémé + crème)			
	Pds en g	Teneur totale en µg		Pds en g	Teneur totale en µg		Pds en g	Teneur totale en µg		Fe		Cu	
		Fe	Cu		Fe	Cu		Fe	Cu	Total en µg	erreur %	Total en µg	erreur %
1.....	1.000	725	200	782	508	156	217	239	52	747	+ 3,0	208	+ 4
2.....	1.000	749	240	842	547	202	157	189	47	736	- 1,7	249	+ 3,7
3.....	1.000	807	199	806	604	129	193	193	69	797	- 1,2	198	0

Deuxième opération : barattage

N° de l'essai	Crème			Babeurre			Beurre			Bilan (babeurre + beurre)			
	Pds en g	Teneur totale en µg		Pds en g	Teneur totale en µg		Pds en g	Teneur totale en µg		Fe		Cu	
		Fe	Cu		Fe	Cu		Fe	Cu	Total en µg	erreur %	Total en µg	erreur %
1.....	1.000	1.100	229	806	925	192	149	124	29	1.049	- 4,6	221	- 3,4
2.....	1.000	1.197	297	817	1.059	260	174	144	24	1.203	+ 0,5	284	- 4,3
1.....	1.000	1.000	358	664	796	331	261	261	78	1.057	+ 5,7	409	+ 14,3

avons trouvé des valeurs variant de 0,6 à 1,2 de fer et de 0,20 à 0,40 de cuivre.

Les déterminations faites par les différents auteurs ont généralement porté sur des laits qui sont restés en contact avec des surfaces métalliques, ce qui explique la divergence des résultats obtenus. Ainsi, SUPPLEE et BELLIS [9] ont trouvé pour 23 échantillons de laits individuels des teneurs en cuivre s'échelonnant de 0,2 à 0,8 avec une moyenne de 0,52, et DAVIES [14] sur 15 échantillons de lait frais 1,5 à 2,4 de fer et 0,15 à 0,65 de cuivre.

Les crèmes préparées au laboratoire à l'abri de toute contamination par les métaux ont révélé des teneurs en fer de 0,25 à 1,30 et en cuivre de 0,10 à 0,50. Les nombres donnés par McDOWELL s'échelonnent respectivement de 1,2 à 3,7 et de 0,12 à 0,40. WILLIAMS [5] a trouvé dans des crèmes industrielles de 1,2 à 2,0 de fer et une quantité de cuivre élevée : 1,2 à 2,6.

Les variations de la teneur en métaux dans la crème au cours des manipulations ressortent de l'essai ci-dessous. Nous avons suivi la teneur en fer et en cuivre de deux lots de crème provenant d'une même laiterie industrielle depuis la sortie de l'écrémeuse jusqu'au moment du barattage. Les résultats ont été les suivants :

TABLEAU III

Lieu du prélèvement	Fer en μg par gramme	Cuivre en μg par gramme
Lot 1		
Sortie de l'écrémeuse	0,60	0,30
Cuve de maturation	0,70	
Baratte	1,05	0,30
Lot 2		
Réception de la crème	0,30	0,10
Bac de distribution	0,70	0,15
Baratte	1,75 — 2,25	0,65

On constate un enrichissement progressif en fer, la teneur en cuivre restant constante dans un cas et augmentant dans l'autre.

Dans des beurres fabriqués au laboratoire, nous avons trouvé en moyenne 0,8 de fer et de 0,14 à 0,20 de cuivre. Il convient de dire que ces beurres n'avaient pas été lavés et que la quantité de babeurre qu'ils contenaient était anormalement élevée, de l'ordre de 27%.

Nous avons effectué d'autre part des dosages de métaux sur des beurres dont l'altération avait été reconnue par un collège d'experts. Nous en donnons ci-dessous les résultats :

N° de l'échantillon	Fer μg par gramme	Cuivre μg par gramme
1	0,90	1,80
2	1,30	0,60
3	1,10	traces
4	0,40	traces
5	1,20	0,55

DAVIES estime qu'un beurre contient normalement 1 de fer et 0,5 de cuivre, mais trouve dans des beurres dont le goût est altéré, des quantités beaucoup plus importantes de ces métaux. Pour MULDER [20] la teneur moyenne du beurre en fer est de 0,2 et en cuivre de 0,05.

PERRIN et al. ont trouvé que, sur 278 échantillons de beurres industriels 23% contenaient moins de 0,10 de cuivre, 46% de 0,11 à 0,15, de tels beurres étant d'une qualité satisfaisante. Au-delà de ces doses le goût est douteux ou mauvais. Les quantités de fer

contenues dans les beurres de bonne qualité ne dépassent pas, si l'on se reporte aux valeurs données par ces auteurs, 1,5.

D'après JULIEN et MARTIN [21] le fer contenu dans les beurres fabriqués dans 68 usines canadiennes oscille entre 0,32 et 1,65 avec une moyenne de 0,905.

Ajoutons enfin que nous avons dosé le fer et le cuivre dans quelques autres produits laitiers : lait en poudre pour lesquels nous avons trouvé 6 à 15 de fer et 2 à 8 de cuivre, fromages de Camembert pour lesquels ces mêmes déterminations ont donné respectivement 8 et 12.

CONCLUSION

L'adaptation que nous avons faite de la méthode de VENTURA et WHITE permet d'effectuer simultanément les dosages du fer et du cuivre dans le lait et les produits laitiers. Elle présente l'avantage d'être rapide, de mettre en œuvre des quantités très réduites de matières premières, de n'utiliser que des réactifs d'usage courant.

Dans le cadre d'études sur l'aptitude des beurres à la conservation, elle permet un triage rapide des beurres et l'élimination de ceux qui, du fait de leur teneur trop élevée en fer et en cuivre, ne sont pas aptes à supporter un stockage prolongé.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. L. BANDEMER, P. J. CHAIBLE. Détermination of iron. A study of the o-phenanthroline method. *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 1944, 317.
- [2] A. K. R. M DOWELL. The estimation of copper and iron in cream, butter and dry butterfat. *J. Dairy Res.*, **15**, 1947, 70.
- [3] G. SCHWARZ. Dosage du fer dans le beurre. *Milchw. Forsch.*, **3**, 1926, 468.
- [4] R. HILL. A method for the estimation of iron in biological materials. *Proc. Roy. Soc.*, **107**, 1930, 205.
- [5] W. WILLIAMS. The determination of copper and iron in dairy products. *J. Dairy Res.*, **3**, 1932, 93.
- [6] R. PERRIN, F. LIGHTFOOT et G. M. MOIR. Copper and iron in dairy produce. Improved methods of analysis. *J. Dairy Res.*, **18**, 1951, 77.
- [7] E. LESNE, R. CLÉMENT et P. ZIZINE. Sur la teneur en fer du lait de femme et du lait de certains mammifères (ânesse, chèvre, vache) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **12**, 1930, 1410
- [8] M. J. LAVOLLAY. Micro et submicrodosage colorimétrique du fer. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **17**, 1935, 432.
- [9] G. C. SUPPLEE et B. BELLIS. The copper content of cow's milk. *J. Dairy Sci.*, **5**, 1922, 455.
- [10] H. FISCHER et G. LEOPOLDI. Nachweis und Bestimmung kleiner Zinkmengen mit Dithizon. *Z. Anal. chem.*, **107**, 1937, 241.
- [11] CALLAN and HANDERSON. A new reagent for the colorimetric determination of minute amounts of copper. *Analyt.*, **54**, 1929, 650.

- [12] P. C. DEN HERDER et B. M. KROL. Routine determination of copper, iron and manganese in butter. *Neth. Milk Dairy J.*, **4**, 1950, 42.
- [13] S. VENTURA et J. C. WHITE. The determination of iron and copper in single serum samples. *Analyst*, **79**, 1954, 39.
- [14] W. L. DAVIES. Observations on the copper and iron content of milk and other dairy products. *J. Dairy Res.*, **3**, 1932, 86.
- [15] R. V. HUSSONG et R. W. HAMMER. Importance of copper in certain colour changes in butter. *Food. Res.*, **9**, 1944, 289.
- [16] S. L. TOMPSETT. Thiolaetic acid as reagent for the determination of the inorganic iron content of certain biological materials. The copper content of the blood. Studies of the complexes of iron with various biological materials. The extraction of copper in urine and faeces and its relation to the copper content of the diet. *Biochem. J.*, **28**, 1934, 1536, 1544, 1802 et 2088.
- [17] B. M. KROL et P. C. DEN HERDER. A routine method for the determination of copper in milk and in dried milk *Neth. Milk Dairy J.*, **9**, 1955, 56.
- [18] F. LACHIVER et J. LELOUP. Techniques de laboratoire (J. Loiseleur). Masson éd., 1954, 408.
- [19] D. N. GRINDLEY, E. M. BURDEN et A. H. ZAKI. The quantitative analysis of iron stones containing small amounts of titanium, vanadium, manganese, chromium and phosphorus. *Analyst*, **79**, 1954, 95.
- [20] H. MULDER avec la collaboration de C. I. KRUISHEER, den P. C. HERDER et J. G. Van GINKEL. The effect of copper, iron and manganese salts on the flavour and the keeping quality of butter. *Neth. Milk Dairy J.*, **3**, 1949, 37.
- [21] J. P. JULIEN et G. MARTIN. Effect of iron on the quality of Quebec butter. *Quebec Lait*, **11**, 1952, 19.

REVUE

LE LAIT DANS LE MONDE

par

G. GÉNIN

Ingénieur E. P. C.

Le commerce mondial des produits laitiers

Le commerce mondial des produits laitiers, si l'on excepte les exportations américaines faites au titre de l'aide aux pays sous-développés, a enregistré en 1956 un net accroissement par rapport aux chiffres atteints en 1955 et constitue le maximum observé depuis l'après-guerre. D'après les renseignements statistiques fournis par plus de quatre-vingt pays, le commerce mondial du beurre est en augmentation de 4%, celui du fromage et du lait