La dissolution intégrale du lait entier au moyen de solvants mixtes. Partie 2, Etude du mélange dissolvant: eau - hydroxyde de sodium - tétrahydrofurane

Autor(en): **Bosset, J.O. / Blanc, B. / Plattner, E.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **68 (1977)**

Heft 4

PDF erstellt am: **04.06.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-982239

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Trav. chim. aliment. hyg. **68**, 504—512 (1977)
Présenté le 10 mars 1977. Accepté le 4 mai 1977

La dissolution intégrale du lait entier au moyen de solvants mixtes

II. Etude du mélange dissolvant: eau — hydroxyde de sodium — tétrahydrofurane*

J. O. Bosset, B. Blanc et *E. Plattner*
Station fédérale de recherches laitières, Liebefeld/Berne et
Institut de génie chimique de l'Ecole polytechnique fédérale,
St-Sulpice/Lausanne

Introduction

Comme l'indique la partie I de ce travail (1), on peut envisager d'autres «solvants mixtes» que le système eau — hydroxyde de sodium — n-butylamine pour obtenir, à des fins analytiques, une dissolution simultanée, rapide et intégrale de tous les composants du lait entier. Sans même changer la composante aqueuse du dissolvant engagé pour mettre en solution les caséines — à savoir une solution d'hydroxyde de sodium ($\leqslant$ 0,2 mol/l dans le mélange final) —, on peut substituer un éther cyclique amphiphile, le tétrahydrofurane par exemple, à l'amine aliphatique proposée précédemment (la n-butylamine) pour dissoudre les lipides du lait. La condition de miscibilité réciproque des divers composants de ce nouveau solvant mixte doit toujours être respectée.

L'étude des propriétés de ce nouveau système, celle de la composition optimale du dissolvant (rapport des concentrations de ses composants) et celle des paramètres de la réaction (durée et température) ont été effectuées comme précédemment en décomposant le système quaternaire lait — eau — hydroxyde de sodium — tétrahydrofurane, labile et thermosensible, en sous-systèmes plus simples à étudier. On se référera donc aux chapitres correspondants de la partie I, à savoir: «La dissolution du lait et sa mesure», «Méthodes d'investigation, modes opératoires et équipements»** et «Choix des réactifs (dissolvants)».

Résultats expérimentaux et discussion

Afin de maintenir un certain parallélisme entre les présents essais effectués avec le tétrahydrofurane (THF) et ceux effectués précédemment avec la n-butyl-

* Extrait d'une dissertation élaborée sous la direction des Professeurs *B. Blanc* et *E. Plattner*.

** A l'exception du photomètre utilisé, un PMQ II de Zeiss au lieu d'un Perkin-Elmer 124.

amine (BTA), on abordera l'étude des divers sous-systèmes mentionnés dans le même ordre et en recourant aux mêmes symboles:

— t = durée (min) de la réaction de dissolution;
— T = température (°C) de la réaction de dissolution;
— V_{THF} = volume (ml) de tétrahydrofurane engagé;
— C_{THF} = concentration (% p/p) de tétrahydrofurane dans le mélange final;
— C_{NaOH} = concentration (mol/l) de soude caustique engagée.

Les résultats obtenus par la méthode photométrique sont les extinctions $E_{400\,nm}$ lues à 400 nm et à 20°C, en prenant de l'eau comme référence.

a) *Etude du sous-système eau — hydroxyde de sodium — tétrahydrofurane*

La lacune de miscibilité de ce système ternaire a été évaluée visuellement par addition de quantités croissantes de tétrahydrofurane (p. A., Merck, art. 9731) à des solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium de diverses concentrations jusqu'à l'apparition de l'opalescence pour les températures de 20°C, 30°C et 40°C (cf. figure 1). Les points A, B, C, etc. repèrent la composition des divers mélanges dissolvants testés au cours de la présente étude.

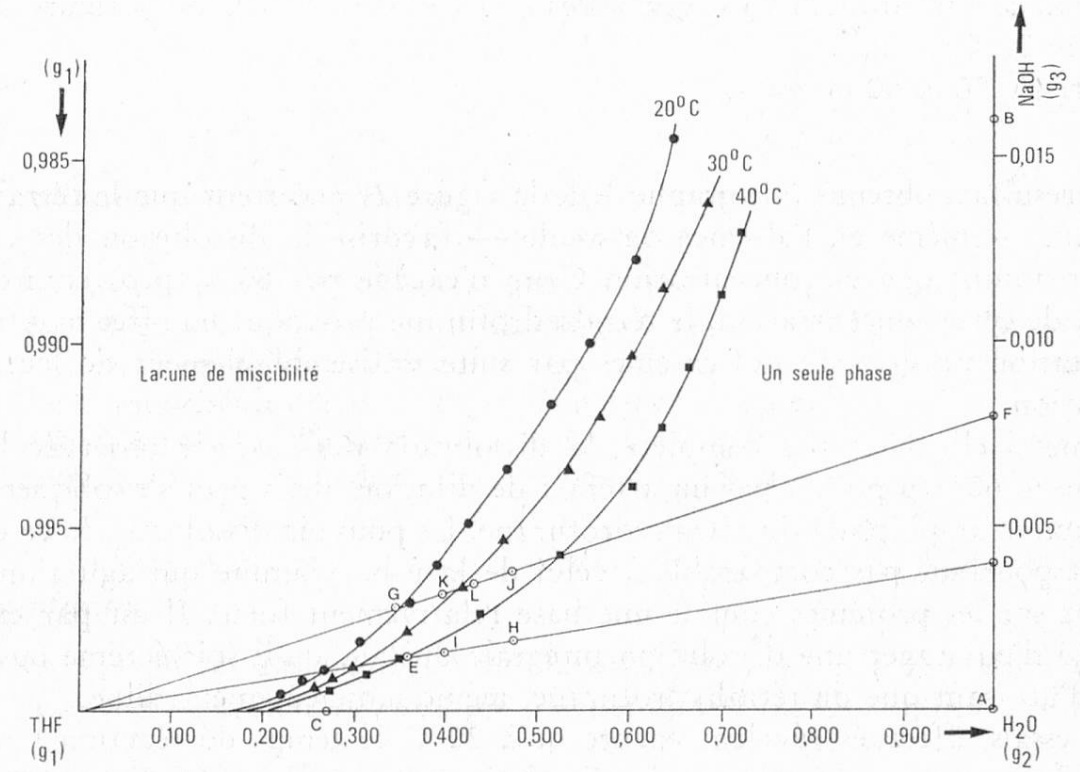

Fig. 1. Diagramme de solubilité du système eau — hydroxyde de sodium — tétrahydrofurane: domaine intéressant la dissolution du lait (isothermes de 20°C, de 30°C et de 40°C)

g_1 = fraction pondérale de tétrahydrofurane
g_2 = fraction pondérale d'eau
g_3 = fraction pondérale d'hydroxyde de sodium.

Le domaine de solubilité du système eau — hydroxyde de sodium — tétrahydrofurane (= système α) est, à températures égales, nettement plus restreint que celui qui lui correspond dans le système eau — hydroxyde de sodium — n-butylamine (= système β). Une élévation de la température diminue encore ce domaine de façon plus sensible pour le système α que pour le système β.

b) *Etude du sous-système lait écrémé — eau — hydroxyde de sodium*

Ce système ayant déjà été étudié dans la partie I, on s'y référera (1). Les points représentatifs du solvant (eau — hydroxyde de sodium) sont situés sur le segment de droite AB de la figure 1. (NB.: B est le point représentatif du mélange suivant: 1 volume de soude caustique à 0,8 mol/l + 1 volume de lait écrémé.)

c) *Etude du sous-système lait écrémé — eau — tétrahydrofurane*

L'influence du tétrahydrofurane sur la solubilité des caséines (≙ lait écrémé) en l'absence d'hydroxyde de sodium a été étudiée dans les conditions suivantes:

— solution aqueuse d'hydroxyde de sodium: néant, remplacée par 1 volume* d'eau distillée;
— tétrahydrofurane: V_{THF} croît de 0 à 6 volumes*;
— lait écrémé (dilué 20 fois avec de l'eau): 1 volume*;

(les points représentatifs des solvants se situent sur le segment de droite AC de la figure 1)

— T: 20°C;
— t: 15, 30 et 60 minutes.

Les résultats obtenus (cf. graphe I de la figure 2) montrent que le tétrahydrofurane — même en l'absence de soude — favorise la dissolution des caséines pour autant que sa concentration C_{THF} n'excède pas 60% (p/p) environ. Au delà de cette concentration, le tétrahydrofurane provoque en effet une (re)précipitation progressive des caséines par suite vraisemblablement de leur dénaturation.
Même si elle n'est pas complète, la dissolution des caséines observée lorsque $C_{THF} < 60\%$ p/p n'est pas un artefact de dilution, mais peut s'expliquer par le caractère amphiphile du tétrahydrofurane. Le pouvoir dissolvant de ce dernier n'est pourtant pas comparable à celui de la n-butylamine qui agit simultanément sur les protéines comme une base relativement forte. Il est par exemple exclu d'envisager une dissolution intégrale du lait, qu'il soit écrémé ou entier, en n'utilisant que du tétrahydrofurane, même judicieusement dilué.
Les essais effectués révèlent encore qu'à 20°C le temps de réaction t ne joue pratiquement aucun rôle sur la dissolution des caséines: les $E_{400\,nm}$ mesurées après 15 et 60 minutes diffèrent de moins de 0,01. Le graphe I représente donc le phénomène de dissolution aussi bien pour t = 15 min (mesure) que pour t = 30 min et 60 min.

* Pour simplifier, les volumes indiqués sur les figures sont exprimés en ml.

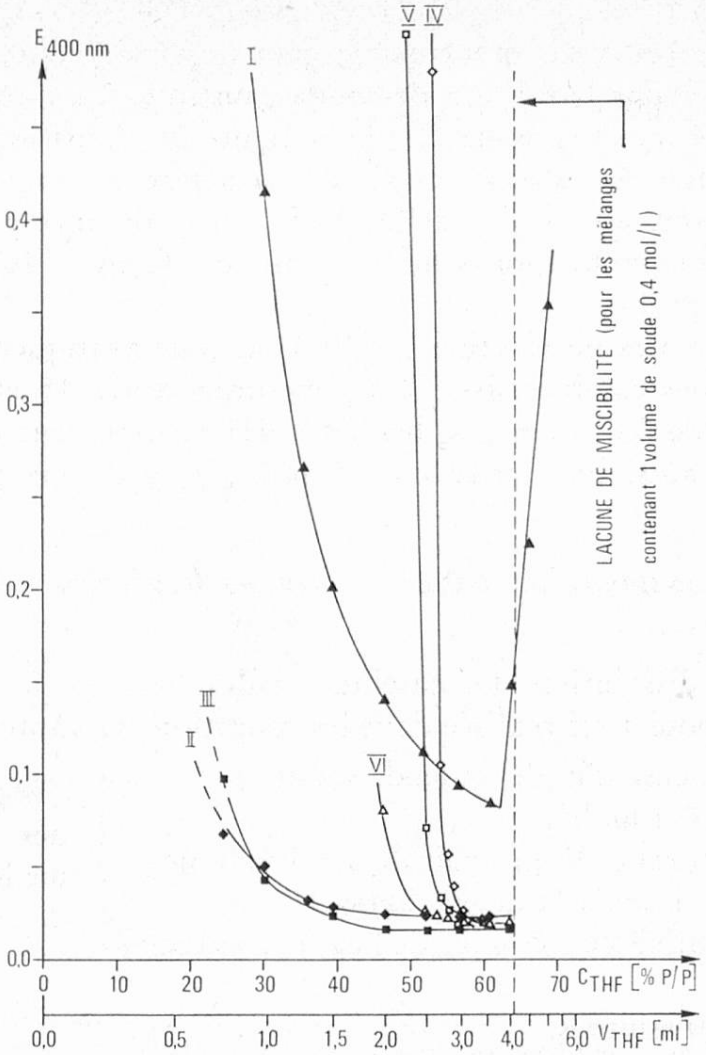

Fig. 2. Influence de la concentration du tétrahydrofurane sur la dissolution (extinction à 400 nm) des laits:

I écrémé, en l'absence d'hydroxyde de sodium (15 min $< t <$ 60 min)
II écrémé, en présence d'hydroxyde de sodium 0,2 mol/l (15 min $< t <$ 60 min)
III écrémé, en présence d'hydroxyde de sodium 0,4 mol/l (15 min $< t <$ 60 min)
IV entier, en présence d'hydroxyde de sodium 0,4 mol/l ($t \cong 1$ min)
V entier, en présence d'hydroxyde de sodium 0,4 mol/l ($t = 15$ min)
VI entier, en présence d'hydroxyde de sodium 0,4 mol/l ($t = 30$ min).

d) *Etude du sous-système lait écrémé — eau — hydroxyde de sodium — tétrahydrofurane*

L'influence du tétrahydrofurane sur la solubilité des caséines ($\triangleq$ lait écrémé) en présence d'hydroxyde de sodium a été étudiée dans les conditions suivantes:

— solution aqueuse d'hydroxyde de sodium: 1 volume à 0,2 mol/l, respectivement à 0,4 mol/l;
— tétrahydrofurane: V_{THF} croît de 0 à 4 volumes;
— lait écrémé (dilué 20 fois avec de l'eau): 1 volume;

(les points représentatifs des solvants se situent sur les segments de droite DE, respectivement FG de la figure 1)

— T: 20°C;
— t: 15, 30 et 60 minutes.

Les résultats de ces essais montrent le gain important obtenu dans la dissolution des caséines par l'addition de soude caustique 0,2 mol/l (graphe II de la figure 2) ou 0,4 mol/l (graphe III de la figure 2). Ainsi est confirmée la complémentarité, dans le solvant mixte, du caractère amphiphile du tétrahydrofurane et du caractère alcalin de la soude. On y observe un optimun large de dissolution s'étendant approximativement de $C_{THF} = 40\%$ à $C_{THF} = 64\%$ (lacune de miscibilité).

A nouveau, le temps de réaction t à 20°C ne joue pratiquement aucun rôle sur la dissolution des caséines: les $E_{400\,nm}$ mesurées après 15 et 60 minutes diffèrent de moins de 0,01. Les graphes II et III représentent donc le phénomène de dissolution aussi bien pour t = 15 min (mesure) que pour t = 30 min et 60 min.

e) *Etude du sous-système lait entier — eau — hydroxyde de sodium — tétrahydrofurane*

L'étude de la dissolution des caséines et des lipides (≙ lait entier) dans le dissolvant proposé a été réalisée dans les conditions suivantes:

— solution aqueuse d'hydroxyde de sodium: 1 volume à 0,4 mol/l;
— tétrahydrofurane: V_{THF} croît de 0 à 4 volumes (c'est-à-dire jusqu'à la démixtion);
— lait entier (dilué 20 fois avec de l'eau): 1 volume;

(les points représentatifs des solvants se situent sur le même segment FG de la figure 1)

— T: 20°C;
— t: 1, 15 et 30 minutes.

L'examen des résultats obtenus (cf. figure 2, graphe IV pour t = 1 min; graphe V pour t = 15 min et graphe VI pour t = 30 min) montre que la dissolution des lipides d'un lait entier nécessite une concentration en tétrahydrofurane un peu plus élevée ($C_{THF} > 50\%$) et que son évolution dépend du temps de réaction, ce qui n'était pas le cas du lait écrémé. On retrouve cependant un domaine de concentration dans lequel cette dissolution est complète (pour t ⩾ 1 minute), caractérisé par des extinctions comparables à celles obtenues précédémment dans les mêmes conditions avec le lait écrémé (E ≅ 0,02). Etant relativement étroit, ce domaine de dissolution optimale a été localisé avec plus de précision* grâce à une série d'essais complémentaires réalisés dans les conditions suivantes:

— solution aqueuse d'hydroxyde de sodium: 1 volume à 0,2 mol/l (cf. tableau 1), respectivement à 0,4 mol/l (cf. tableau 2);
— tétrahydrofurane: V_{THF} croît de 2,5 à 3,5 volumes (par incréments successifs de 0,1 volume);
— lait entier (dilué 20 fois avec de l'eau): 1 volume;

(les points représentatifs des solvants sont situés sur les segments de droite HI, respectivement JK, de la figure 1)

— T: 20°C;
— t: 1, 15, 30 et 60 minutes.

* La limite supérieure de ce domaine est déterminée par la lacune de miscibilité.

Tableau 1

$E_{400\ nm}$ mesurées au temps t ($T = 20°C$; $C_{NaOH} = 0{,}2$ mol/l; $V_{NaOH} = 1$ ml)

V_{THF} (ml)	C_{THF} (% p/p)	Temps de dissolution t considéré :			
		1 min	15 min	30 min	60 min
2,5	52,6	0,658	0,488	0,276	0,050
2,6	53,6	0,456	0,395	0,129	0,026
2,7	54,5	—	0,028	0,015	0,013
2,8	55,4	0,033	0,016	0,019	0,015
2,9	56,3	0,020	0,009	0,010	0,013
3,0	57,1	0,033	0,010	0,010	0,019
3,1	57,9	0,016	0,006	0,013	0,012
3,2	58,7	0,029	0,012	0,015	0,014
3,3	59,4	0,026	0,024	0,019	0,015
3,4	60,1	0,023	0,021	0,016	0,015
3,5	60,8	0,007	0,021	0,021	0,019

Tableau 2

$E_{400\ nm}$ mesurées au temps t ($T = 20°C$; $C_{NaOH} = 0{,}4$ mol/l; $V_{NaOH} = 1$ ml)

V_{THF} (ml)	C_{THF} (% p/p)	Temps de dissolution t considéré :			
		1 min	15 min	30 min	60 min
2,5	52,6	0,521	0,071	0,025	0,017
2,6	53,6	0,478	0,086	0,026	0,018
2,7	54,5	0,105	0,033	0,022	0,017
2,8	55,4	0,058	0,026	0,021	0,017
2,9	56,3	0,040	0,017	0,018	0,018
3,0	57,1	0,025	0,018	0,017	0,017
3,1	57,9	0,015	0,015	0,015	0,016
3,2	58,7	0,013	0,014	0,013	0,014
3,3	59,4	0,008	0,011	0,015	0,015
3,4	60,1	0,014	0,014	0,016	0,016
3,5	60,8	0,014	0,014	0,015	0,016

Pour une concentration en soude caustique C_{NaOH} égale à 0,2 mol/l (1 volume), le tableau 1 indique qu'il faut engager une concentration en tétrahydrofurane C_{THF} au moins égale à 56,3% p/p (= 2,9 volumes) pour réaliser la dissolution du lait entier en $t < 1$ min, respectivement à 55,4% p/p (= 2,8 volumes) pour $t < 15$ min, à 54,5% p/p (= 2,7 volumes) pour $t < 30$ min, à 53,6% p/p (= 2,6 volumes) pour $t < 60$ min environ. La concentration de

57,1% p/p de tétrahydrofurane (= 3 volumes) proposée pour le solvant mixte (cf. § conclusion) est donc amplement suffisante.
Pour une concentration en soude caustique deux fois plus élevée (à savoir 1 volume à 0,4 mol/l), le tableau 2 indique que l'influence du temps de réaction t devient beaucoup moins sensible, ce qui est préférable. On adoptera donc cette dernière concentration (sous forme de 2 volumes à 0,2 mol/l pour la composition du solvant mixte cf. § conclusion).

Conclusion

Il ressort de la présente étude que le mélange proposé eau — hydroxyde de sodium — tétrahydrofurane est un bon dissolvant tant pour le lait entier que pour le lait écrémé, moins puissant toutefois que le système eau — hydroxyde de sodium — n-butylamine étudié précédemment (1). C'est la raison d'ailleurs pour laquelle la quantité de lait soumis à la dissolution (cf. sous-systèmes c, d et e) a été arbitrairement réduite d'un facteur 20 par dilution au moyen d'eau, ce qui permet d'obtenir des extinctions résiduelles pour lesquelles les conditions de validité imposées par la méthode photométrique sont satisfaites (cf. partie I, § «La dissolution du lait et sa mesure»). La perte de sensibilité photométrique qui résulte de cette dilution ne gêne cependant en rien le dosage des lipides du lait entier (actuellement à l'étude) pour lequel cette méthode de dissolution a été mise au point.

En résumé, on tire de cette étude les conclusions suivantes:

— la soude caustique est indispensable à la dissolution complète des caséines; un excès d'hydroxyde de sodium entraîne néanmoins la démixtion du mélange (cf. figure 1) et favorise d'autre part la dégradation des composants du lait;
— le tétrahydrofurane est un bon dissolvant des lipides du lait, à condition d'être suffisamment concentré dans le mélange final; il contribue également à la dissolution des caséines. En excès, il favorise cependant la (re)précipitation des protéines;
— bien que théoriquement bénéfique à la dissolution proprement dite, toute élévation de la température T du milieu, du moins jusqu'à 33°C, reste pratiquement sans influence sur la dissolution du lait entier. Au-dessus de cette température, on assiste en revanche à la démixtion de solvant mixte proposé ci-dessous.

L'expérience montre que la composition du solvant mixte retenu, à savoir:

— 2 volumes d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 0,2 mol/l,
— 3 volumes de tétrahydrofurane p. A.

(cf. point représentatif L sur la figure 1)

permet de dissoudre 1 volume de lait non dilué (au minimum) dans 100 volumes de ce solvant mixte, à condition de laisser le mélange réagir pendant 2 minutes au moins à température ambiante.

Remerciements

Les auteurs tiennent à exprimer toute leur gratitude à Madame *E. Pieri* pour sa collaboration technique, ainsi qu'à Monsieur *G. J. Steiger* pour ses précieuses remarques de rédaction.

Résumé

Le présent travail a pour but l'étude systématique et la mise au point d'une nouvelle méthode de dissolution rapide et complète de tous les constituants colloïdaux responsables de la turbidité du lait. Le mélange de solvants ou «solvant mixte» proposé est constitué de 2 volumes d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 0,2 mol/l et de 3 volumes d'un solvant organique amphiphile, à savoir le tétrahydrofurane. La composante aqueuse alcaline a pour fonction principale de dissoudre les caséines, la composante organique celle de dissoudre les lipides sans formation de phases séparées. Pour les applications analytiques envisagées, les essais ont montré que 5 ml d'un tel solvant mixte suffisent pour dissoudre 50 μl au moins de lait à condition de laisser le mélange réagir 2 minutes environ à température ambiante. De par son extrême simplicité, une telle méthode de dissolution convient tout particulièrement à l'analyse automatique, en continu ou en discontinu, puisqu'elle évite toute séparation préalable (filtration, centrifugation, dialyse, etc.).

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfaßt eine systematische Studie über die Auflösung der Milch und die Entwicklung einer zweiten Methode zur raschen und vollständigen Solubilisation aller kolloidalen Bestandteile, die für die Trübung der Milch verantwortlich sind. Die vorgeschlagene Lösungsmittelmischung besteht aus zwei Volumenteilen wässeriger NaOH (0,2 mol/l) und drei Volumenteilen eines amphiphilen organischen Stoffes, in diesem Fall Tetrahydrofuran. Die wässerige alkalische Komponente dient hauptsächlich zur Auflösung der Caseine, die organische Komponente zur Auflösung der Lipide unter Vermeidung einer Phasentrennung. Im Hinblick auf analytische Anwendungen dieses Auflösungsverfahrens wurde gefunden, daß 5 ml einer solchen Lösungsmittelmischung genügen, um mindestens 50 μl Milch zu lösen, falls die Mischung während ca. 2 Minuten bei Raumtemperatur stehen gelassen wird. Wegen ihrer Einfachheit ist die vorgeschlagene Methode zur Auflösung der Milch speziell für diskontinuierlich oder kontinuierlich arbeitende Analysenautomaten geeignet, da keine aufwendige Trennungsoperationen (Filtrationen, Zentrifugationen, Dialysen, usw.) notwendig sind.

Summary

The aim of this work was to study and set up a new method for the rapid and complete solubilisation of all the colloidal components responsible for the turbidity of milk. The proposed solvent mixture is made up of 2 volumes of aqueous sodium hydroxide (0,2 mol/l) and 3 volumes of an amphophilic organic solvent, i. e. tetrahydrofurane. The function of the aqueous alkaline component is to solubilise the caseins, the function of the organic solvent to solubilise the lipids without formation of separate phases. As regards analytical applications, it was shown that 5 ml of such a solvent

mixture is sufficient to dissolve at least 50 μl of milk, if the mixture is maintained for about 2 minutes at room temperature. Due to its extreme simplicity, such a method of dissolution is particularly suitable for discontinuous or continuous flow automatic analysers, since it avoids all preliminary separations (filtration, centrifugation, dialysis, etc.).

Bibliographie

1. *Bosset, J. O., Blanc, B.* et *Plattner, E.:* La dissolution intégrale du lait entier au moyen de solvants mixtes: I. Etude du mélange dissolvant: eau — hydroxyde de sodium — n-butylamine. Trav. chim. aliment. hyg. **68**, 215—239 (1977).

Prof. Dr E. Plattner
Institut de génie chimique
de l'Ecole polytechnique fédérale
CH-1025 St-Sulpice/Lausanne

Dr Ing.-chim. J. O. Bosset
Prof. Dr B. Blanc
Station fédérale de recherches laitières
CH-3097 Liebefeld/Bern