

Le dosage du lactose et de ses produits d'hydrolyse dans le lait et dans quelques produits laitiers : méthodes et appareillages tirés de la littérature parue entre 1964 et 1974

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

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **67 (1976)**

Heft 4

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982971>

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.

Uebersichtsartikel — Revue analytique

Le dosage du lactose et de ses produits d'hydrolyse dans le lait et dans quelques produits laitiers: méthodes et appareillages tirés de la littérature parue entre 1964 et 1974*

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 de Lausanne

Introduction

Dans une précédente publication (cf. Trav. chim. aliment. hyg. **67**, 226—261 (1976)) nous avons relaté les méthodes concernant le dosage des protéines du lait et de ses principaux dérivés. Si le dosage du lactose dans ces mêmes produits (lait, fromage, lait écrémé et petit lait essentiellement) n'a de loin pas fait l'objet d'autant de travaux analytiques que celui des deux autres principaux constituants du lait — les protéines et la matière grasse —, il se caractérise en revanche par la diversité et la multiplicité des méthodes utilisées. Non seulement les auteurs font appel aux critères analytiques les plus variés possible (réactions enzymatiques, propriétés optiques, réactions d'oxydoréduction avec des métaux ou avec des substances organiques, etc.), mais ils les exploitent parfois de façon tout à fait différente: la quantité de Cu(II) réduite par les glucides peut être déterminée entre autres par photométrie, par spectrophotométrie d'absorption atomique, par polarographie, par potentiométrie, par titrage (complexométrique), par gravimétrie, etc. Une telle pluralité de méthodes permet d'élaborer divers systèmes de classification des publications considérées. Le système de classification adopté dans le présent travail va des méthodes spécifiques aux méthodes générales et couvre la période qui s'étend environ de 1964 à 1974. Certaines techniques de mesure, la photométrie notamment, seront citées à plusieurs reprises.

Durant la période considérée, deux groupes de méthodes de dosage du lactose ont connu un développement et une vogue incontestables: celles par spectrophotométrie d'absorption dans l'infrarouge et celles recourant à des réactions enzymatiques. La plupart des méthodes colorimétriques restent très actuelles de par leur

* Extrait d'une thèse élaborée sous la direction des Prof. Dr E. Plattner et B. Blanc pour l'obtention du grade de docteur ès sciences (Université de Lausanne).

simplicité. De manière générale, on constate une prédominance des méthodes basées sur une mesure directe et instantanée (extinction, tension électrique, etc.) sur celles qui nécessitent la mesure d'une grandeur associée (volume d'une liqueur titrante, etc.).

Cet inventaire des méthodes étant axé principalement sur les possibilités de mécaniser et d'automatiser les analyses de routine, une place importante y est donc faite aux appareils et équipements qui sont apparus sur le marché durant ces dernières années. Il tend à faire le point de ce qui a déjà été réalisé et suggère quelques possibilités d'avenir.

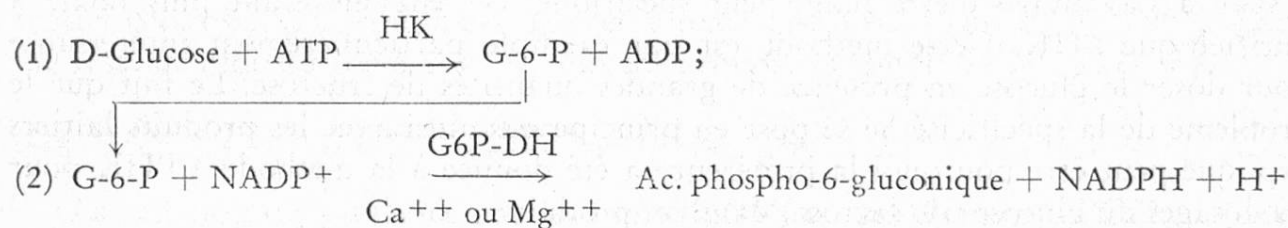
Le dosage des glucides — du lactose notamment — n'a pas fait l'objet de beaucoup de travaux bibliographiques. On peut citer ceux de *Sloman* et coll. (1), de *Kingsley, Gochman* et *Young* (2). La plupart des travaux analytiques traitant des glucides ont été réalisés dans le cadre de la chimie clinique. Certaines des méthodes qui en sont issues seront néanmoins citées dans cette bibliographie, soit pour leur intérêt théorique, soit pour leur importance pratique, même si elles ne sont pas directement applicables au lactose, mais à ses produits d'hydrolyse.

Méthodes enzymatiques

Paradoxalement, le seul enzyme utilisé jusqu'ici qui soit vraiment spécifique du lactose ne donne lieu à aucune réaction directement exploitable au point de vue analytique. Il s'agit de la β -galactosidase, qui catalyse spécifiquement l'hydrolyse du lactose (diholoside) en glucose et galactose (3). C'est avec ces monoholosides que l'on effectue l'analyse à proprement parler. Il en résulte que toutes les méthodes de dosage enzymatique tant du glucose (4—8) que du galactose (9, 10) peuvent, théoriquement du moins, être appliquées au dosage du lactose une fois que ce dernier est hydrolysé. Pour être exact, un tel dosage nécessite donc deux déterminations successives: une première avant l'hydrolyse et une seconde après l'hydrolyse. La différence donne alors la teneur vraie en lactose.

Méthode à l'hexokinase et à la glucose-6-phosphate-déshydrogénase

Le principe de la détermination est le suivant (4, 5):



Sous l'action catalytique de l'hexokinase (HK), le glucose est d'abord transformé en glucose-6-phosphate (G-6-P) en présence du coenzyme adénosine-triphosphate (ATP) qui devient adénosine-diphosphate (ADP). Sous l'action cata-

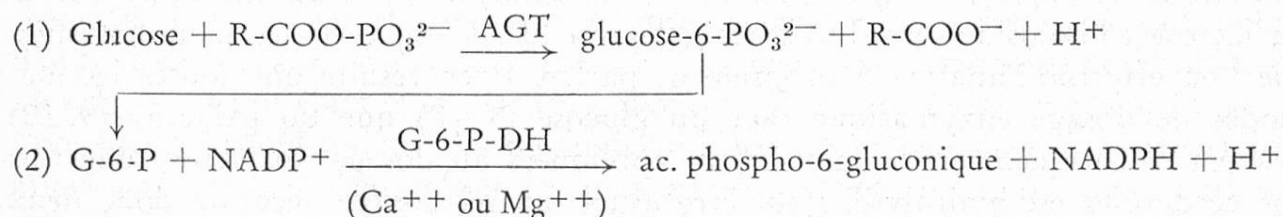
lytique de la glucose-6-phosphate-déshydrogénase (G-6-P-DH) et en présence de Ca^{++} ou de Mg^{++} , le G-6-P formé est ensuite oxydé en lactone (celle de l'acide phospho-6-gluconique) par le coenzyme nicotinamide-adénine-dinucléotide-phosphate (NADP^+) qui est réduit en dihydronicotinamide-adénine-dinucléotide-phosphate (NADPH). Cette réduction du coenzyme se traduit par un changement de fluorescence à 485 nm (5) ou d'extinction à env. 340 nm, permettant ainsi de doser le glucose (ou le lactose) engagé. La lactone produite est finalement hydrolysée en acide D-phospho-6-gluconique, mais cette ultime réaction ne présente aucun intérêt analytiquement parlant.

Cette méthode de dosage qui est utilisée depuis un certain temps déjà en chimie clinique (par ex. 11—16) commence à acquérir droit de cité en chimie alimentaire, notamment pour l'analyse du lait (17, 18). Elle est même en voie de devenir la seconde méthode de référence internationale pour le dosage du lactose dans le lait (19), au même titre que la méthode dite à la chloramine T (cf. page 498).

En chimie clinique, ces méthodes ont été automatisées tant en discontinu (12) qu'en flux continu (5, 7, 13—16).

Méthode à l'acylphosphate: D-glucose-6-phosphotransférase et à la glucose-6-phosphate-déshydrogénase

Le principe de la détermination est le suivant (8):



Cette méthode est une variante de la précédente, puisque l'on y suit à nouveau le changement d'extinction (ou de fluorescence) qui traduit la réduction du coenzyme NADP^+ en NADPH lors de l'oxydation du glucose-6-phosphate. C'est le mode de production de ce G-6-P qui est différent: on recourt ici à l'acylphosphate: D-glucose-6-phosphotransférase (AGT) et à l'acétylphosphate (R-COO-PO_3^{2-}). Si la méthode à l'hexokinase se caractérise par une excellente exactitude, celle à l'AGT a l'avantage d'être hautement spécifique, cet enzyme étant plus facile à purifier que l'HK. Cette méthode est par exemple particulièrement intéressante pour doser le glucose en présence de grandes quantités de fructose. Le fait que le problème de la spécificité ne se pose en principe pas ainsi avec les produits laitiers explique peut-être pourquoi la préférence a été donnée à la méthode à l'HK pour les dosages du glucose (du lactose) dans ces produits.

Méthode à la glucose-oxydase

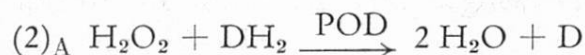
Le principe de la détermination est le suivant (6):



En milieu aqueux et en présence d'oxygène (dissous), le glucose est oxydé sous l'action catalytique de la glucose-oxydase (GOD) en δ -gluconolactone qui hydrolyse ensuite spontanément en acide gluconique. En tant que telle, cette réaction ne présente encore aucun intérêt du point de vue analytique. Le dosage proprement dit s'effectue par la mesure soit de l'oxygène consommé, soit de l'eau oxygénée produite, les techniques de mesure étant la photométrie, la potentiométrie, la polarographie ou l'ampérométrie:

a) Dosage photométrique

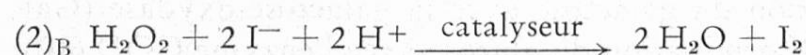
La réaction de dosage peut être formulée de la manière suivante (6):



L'indicateur d'oxydoréduction ajouté sous forme réduite DH_2 est oxydé en forme D par H_2O_2 en présence d'une peroxydase (POD). Comme indicateur organique coloré, il a été proposé l'*o*-dianisidine (6), le 2,2'-azino-di-(3-éthylbenzothiazoline)-6-sulfonate (ABTS®) (6, 7), le mélange 3-méthylbenzothiazoline-2-one-hydrazone + diméthylaniline (20), l'*o*-tolidine (21), l'acide homovanillique (22), le 2,6-dichlorobenzénone-indophénol (23), le guaiacol (24), etc. Certains indicateurs rédox inorganiques ont également été utilisés avec succès (ferrocyanure (25), iodure (26—29)). Une application est signalée en chimie laitière (dosages dans le fromage 30, 31). Ces mesures peuvent être partiellement ou entièrement automatisées (7, 20—29).

b) Dosage potentiométrique

Au lieu de suivre par photométrie le changement de couleur d'un système rédox associé (D/DH_2), on peut suivre par potentiométrie son changement de potentiel (Nernst), à la condition que ce système soit bien défini et réversible. Comme système rédox associé, il a été souvent proposé le couple $\text{I}_2/2 \text{I}^-$ (32—34):



La réaction est catalysée par les ions Mo(IV) ou par l'enzyme POD. Le développement récent des électrodes spécifiques (ici à iodure) a rendu possible ce nouveau type de détermination, soit manuellement, soit en flux continu (32—34). Bien antérieurement, le même système rédox associé ($\text{I}_2/2 \text{I}^-$) avait déjà été utilisé pour suivre l'oxydation enzymatique du glucose par chronopotentiométrie (35).

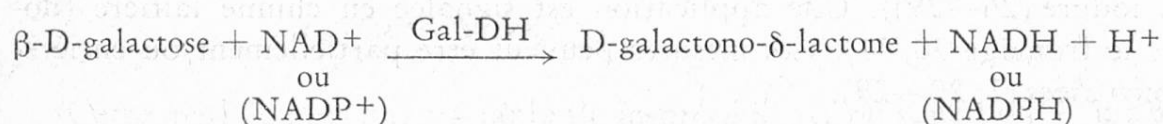
c) Dosage polarographique ou ampérométrique

La réaction d'oxydation du D-glucose en présence de glucose-oxydase (GOD), telle qu'elle est définie par l'équation 1 à la page 491 peut être suivie par polarographie ou par ampérométrie: on peut en effet mesurer soit le O_2 consommé* par la réaction (29, 36—40), soit le H_2O_2 produit par cette même réaction (41—44). Dans le premier cas, on suit la réduction électrolytique de O_2 par une électrode de Clark ($O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-$); dans le second, on suit par polarographie l'oxydation électrolytique du H_2O_2 formé ($H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2 H^+ + 2 e^-$). La réaction d'oxydoréduction mentionnée précédemment sous lettre b) a également été exploitée pour déterminer ampérométriquement le taux de production de H_2O_2 , mais avec le couple ferricyanure/ferrocyanure (au lieu du couple iode/iodure).

Cet inventaire des méthodes de dosage du glucose par la glucose-oxydase n'est nullement exhaustif. D'autres variantes ont vu le jour, notamment celle utilisant un pH-stat (neutralisation de l'acide D-gluconique formé par l'oxydation, cf. équation 1) (45).

Méthode à la galactose-déshydrogénase

Le galactose, comme précédemment le glucose, peut aussi servir de base à un dosage du lactose (après hydrolyse par la β -galactosidase). La méthode à la galactose-déshydrogénase (Gal-DH) procède pour le galactose de manière analogue à la méthode à la glucose-6-P-déshydrogénase pour le glucose: réaction rédox du galactose avec le coenzyme nicotinamide-adénine-dinucléotide (NAD^+ ou $NADP^+$, suivant l'espèce bactérienne dont on a extrait l'enzyme (46)). Le principe de la détermination est donc le suivant:

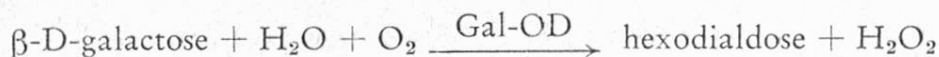


La réduction du coenzyme se traduit à nouveau par un changement de fluorescence à environ 485 nm ou d'extinction à environ 340 nm, qui permet de doser le galactose (le lactose) engagé (8, 46). La méthode peut, comme toujours, être entièrement automatisée (47).

Méthode à la galactose-oxydase

Le principe de la détermination du galactose avec la galactose-oxydase (Gal-OD) est identique à celui de la détermination du glucose avec l'enzyme GOD (10):

* Afin que la mesure ne porte que sur le O_2 consommé et non sur le H_2O_2 produit par la réaction, il est nécessaire de détruire ce composant au fur et à mesure de sa formation, par une voie qui ne puisse conduire à la formation de O_2 . Dans ce but, on utilise généralement la réduction ultérieure du H_2O_2 par l'éthanol (en présence de catalase) ou par l'iodure (en présence de $Mo(IV)$).



Dans une étape ultérieure, on dose le H_2O_2 produit par cette réaction en recourant à l'une des méthodes inventoriées précédemment pour le glucose (cf. a, b, c) (48).

Remarque générale

L'introduction relativement récente des méthodes de dosage enzymatiques constitue l'une des innovations fondamentales de l'analytique moderne. Lorsqu'il est possible d'isoler et de purifier suffisamment l'enzyme requis, on dispose alors de méthodes beaucoup plus spécifiques que les méthodes chimiques usuelles. Le seul facteur limitatif de ces méthodes était jusqu'ici le prix de revient élevé des catalyseurs et des réactifs (enzymes et coenzymes). Le développement récent des techniques d'immobilisation de ces enzymes sur des supports inertes a permis de surmonter cet inconvénient puisqu'il devient ainsi possible de réutiliser un très grand nombre de fois le catalyseur de la réaction, sous la forme par exemple d'une spirale de réaction « imprégnée » pour l'analyse automatique en flux continu (26—29, 49—53).

Méthodes photométriques recourant au caractère glucidique du lactose*

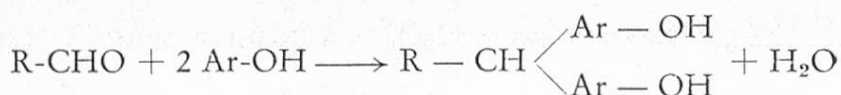
Méthodes recourant à la formation d'un furfural

Une voie très classique et très générale pour l'analyse des oses est la déshydratation à chaud dans un milieu réactionnel acide. Il y a formation intermédiaire de furfural pour les pentoses, de 5-méthylfurfural pour les méthylpentoses et de 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) pour les hexoses (54). La réaction a lieu généralement en milieu sulfurique concentré ($\geq 70\%$), mais peut également se produire dans le lait — donc en milieu pratiquement neutre — par simple échauffement (55). Ce composé intermédiaire (HMF) peut alors être dosé soit directement par spectrophotométrie vers 256 nm ou vers 315—320 nm (56—58), soit par colorimétrie après révélation au moyen principalement d'un phénol, d'une amine aromatique ou d'un hétérocycle (59, 60):

a) Révélation du HMF par un dérivé phénolique

La condensation d'aldéhydes avec certains dérivés phénoliques en milieu sulfurique concentré est à l'origine de nombreuses réactions colorées. On admet la formation intermédiaire de diarylméthanes, selon la réaction (59):

* Si la détermination ne comporte pas une étape de dissolution du lait ou des produits laitiers, une défécation s'avère indispensable.



Ces produits intermédiaires seraient ensuite oxydés en composés quinoniques colorés. Un certain nombre de ces réactions ont été exploitées pour le dosage des glucides, notamment celles avec le phénol (61—64), avec le thymol (65) et avec l'orcinol (66). D'autres dérivés phénoliques pourraient être utilisés (résorcinol, α -naphthol, etc. (59, 60)).

b) Révélation du HMF par l'anthrone

Il s'est avéré que les hexoses peuvent condenser avec l'anthrone en milieu sulfurique concentré pour donner des composés bleu-vert, notamment le 1, 2, 5 — ou le 1, 3, 5 — trianthronylidène-pentane (60). La méthode a connu un certain succès pour les analyses de routine (67—71).

c) Autres méthodes de révélation du HMF

Bien d'autres réactions ont été mises à profit pour révéler le HMF. On peut mentionner les réactions avec des amines aromatiques (aniline (72), p-bromaniline, benzidine, diphenylamine) qui forment des imines (60), avec des hétérocycles (60, 73), avec la cystéine (74), avec l'azulène (75), etc. Les protéines qui accompagnent les glucides peuvent également réagir si la température est suffisante (brunissement non enzymatique (76—79)).

Méthodes utilisant une amine aromatique (o-toluidine)

Bien que le mécanisme de la coloration ne soit pas encore entièrement élucidé (80), cette méthode d'analyse moderne et relativement spécifique a déjà connu un grand retentissement, particulièrement en chimie clinique (par ex. 81—86). Selon toute vraisemblance, il y a formation d'une glycosylamine en équilibre avec sa base de Schiff comme produits intermédiaires. Ces derniers ne présentant encore aucune absorption dans le visible, on en déduit que d'autres réactions ont encore lieu jusqu'à l'apparition d'une coloration. Avec la très classique méthode à l'o-toluidine, il n'a pas été dénombré moins de 4 chromophores différents après séparation par chromatographie (80).

La méthode recourt normalement à un acide organique (acétique, lactique, glycolique, citrique, etc.) pour catalyser la réaction, ce qui n'est pas sans présenter certains inconvénients, notamment celui de faire précipiter les protéines et celui de nécessiter un changement fréquent des tuyaux de pompe dans l'analyse en flux continu. Divers essais ont été entrepris pour supprimer ou remplacer ces acides (acétique en général) (81—83). La méthode a été automatisée en flux continu (84—86). Elle a également été appliquée au lait (87, 88).

Méthodes utilisant une amine aliphatique

En milieu fortement alcalin (NaOH) cette fois-ci, on fait réagir à température élevée le glucide avec une amine primaire, la méthylamine en général (89), et l'on mesure vers 487 nm (90) ou vers 540 nm (91) la couleur rouge obtenue (méthode dite de Malpress) (89—93). Le mécanisme de la (des) réaction(s) ne semble pas connu. Une autre amine primaire, la n-butylamine, a été essayée dans des conditions assez semblables (94). Le maximum d'absorption se situant vers 340 nm paraît cependant indiquer un mécanisme réactionnel différent. La butylamine présente le grand avantage, pour une mesure spectrophotométrique, de dissoudre simultanément et complètement le colloïde formé par les lipides d'une part et par les caséines d'autre part.

Méthodes utilisant une hydrazine ou un hydrazide aromatique

Le glucide condense avec un groupe hydrazino-aromatique pour donner une hydrazone. Si le réactif est en quantité suffisante, le glucide peut continuer à réagir avec une deuxième molécule de réactif en oxydant en carbonyle un groupe hydroxyle voisin, groupe qui peut réagir comme précédemment par condensation avec une troisième molécule de réactif, pour donner finalement une osazone. Comme réactif, on utilise la classique phénylhydrazine (95, 96), l'hydrazide de l'acide p-hydroxybenzoïque (97, 98), etc. La méthode ne pose pas de problème d'automatisation particulier (98).

Méthodes recourant à un complexe coloré avec un métal de transition

Les métaux de transition peuvent former des complexes colorés avec les atomes d'oxygène des glucides. C'est notamment le cas du Cu(II) en milieu alcalin (99, 100). Cette propriété ne semble pourtant pas avoir été utilisée pour le dosage du lactose ou de ses produits d'hydrolyse, en raison probablement de son manque de spécificité.

Méthode spectrophotométrique par absorption dans l'infrarouge (IR)

Cette méthode, qui permet de déterminer presque simultanément la teneur en protéines, en matière grasse, en lactose et en solides non gras, a déjà fait l'objet d'une étude approfondie dans le cadre de la bibliographie consacrée précédemment au dosage des protéines du lait.* Tout ce qui y est indiqué (cf. pp. 233—234 et références 243 à 273, 333, 350) reste valable pour le dosage du lactose (principe,

* Bosset, J., Blanc, B. et Plattner, E.: Le dosage des protéines du lait et de ses principaux dérivés: méthodes et appareillage tirés de la littérature parue entre 1964 et 1974. *Trav. chim. aliment hyg.* **67**, 226—261 (1976).

avantages et inconvénients de la méthode, difficultés technologiques et solutions adoptées, étalonnage, appareillage disponible, etc.). Pour les glucides, l'absorption de l'énergie IR à 1045 cm^{-1} est due, semble-t-il, à une combinaison de vibrations $\nu\text{ C—O}$ («stretching») et $\delta\text{ O—H}$ («bending»). Les quelques rares publications qui ne traitent que le dosage du lactose sont mentionnées ici (101—104) à titre complémentaire.

Méthode polarimétrique

Les glucides étant des substances optiquement actives, il est possible de les doser en mesurant leur pouvoir rotatoire. En ce qui concerne le lactose, il existe deux formes optiquement actives différentes (105—107): la forme α dont le pouvoir rotatoire spécifique $(\alpha_\alpha)_{546}^{20}$ vaut $107,23^\circ$ et la forme β dont le pouvoir rotatoire spécifique $(\alpha_\beta)_{546}^{20}$ vaut $38,78^\circ$. En raison de la mutarotation en milieu aqueux, ces deux formes se convertissent l'une dans l'autre jusqu'à l'équilibre, caractérisé par un $(\alpha_\infty)_{546}^{20}$ égal à $65,12^\circ$ (valeurs calculées sur la base des produits anhydres). Le pouvoir rotatoire d'un mélange étant égal à la moyenne pondérée des pouvoirs rotatoires de chacun de ses composants, on en déduit qu'à l'équilibre $38,2\%$ du lactose se trouve sous forme α et $61,8\%$ sous forme β . La vitesse de mutarotation dépend fortement du pH et de la température (108).

Le pouvoir rotatoire d'une solution pure est fonction de cinq paramètres: le pouvoir rotatoire spécifique et la concentration de son constituant optiquement actif, la longueur du chemin optique (longueur de la cellule de mesure), la température et la longueur d'onde de la lumière polarisée utilisée (dispersion rotatoire) (109). En fixant quatre de ces paramètres, on peut déterminer le cinquième, par exemple la concentration (loi de Biot). Si le milieu est trouble, il est nécessaire de procéder d'abord à sa clarification. Dans le cas du lait, on procède à la précipitation des protéines (substances également optiquement actives) et des lipides. Différentes techniques ont été testées et comparées (acétate de plomb, nitrate basique de plomb, acétate de zinc + ferrocyanure de potassium, nitrate de mercure, acétate de zinc + acide phosphotungstique, sulfate de zinc + ferrocyanure, etc.) (110, 114—119). On doit tenir compte dans chaque cas de la concentration du volume final (après défécation) en utilisant un facteur de correction.

La méthode polarimétrique a été appliquée avec succès au dosage du lactose et du saccharose dans le lait, comme dans de nombreux produits laitiers (110—119). Si elle est un peu moins exacte que les méthodes gravimétriques et volumétriques (120), elle se caractérise en revanche par sa simplicité, sa rapidité et par le faible prix de revient de l'analyse (111—114).

Pour les déterminations manuelles, l'appareillage (121) est en général fort simple: un polarimètre ordinaire (à lecture visuelle directe). Un équipement semi-automatique a été proposé (122). Actuellement, on trouve également sur le marché un certain nombre de polarimètres et de spectropolarimètres modernes, à lecture entièrement automatisée (par exemple les modèles 241 et 241 Mc* de Perkin-

Elmer; DIP-4, J-20* et J-40* de Jasco; OK 1, OLD 3 et OLD 4 de Zeiss; P-10 et P-70 de Bellingham and Stanley Ltd., etc.). A en croire la littérature consultée, ces appareils ne semblent pourtant pas d'un emploi courant pour des déterminations de routine, vraisemblablement en raison de leur prix relativement élevé.

Méthode par réfractométrie différentielle

Cette méthode — qui permet de déterminer consécutivement les protéines, le lactose (123) et les solides totaux non gras du lait — a également fait l'objet d'une étude approfondie dans le cadre de la bibliographie consacrée précédemment au dosage des protéines du lait**. Elle ne sera donc pas reprise ici. On se rapportera aux pages 237—238 et aux références 319, 321—323 de ladite bibliographie.

Comme appareillage, on peut très bien utiliser un réfractomètre selon Abbé ou un réfractomètre à immersion. Il existe aussi des réfractomètres différentiels à flux continu, à petite cellule et à grande sensibilité de mesure (par exemple les types 5100 ou 2025/50 de Knauer ou Multicéf 901 de Optilab).

Méthodes recourant aux propriétés réductrices du lactose ou de ses produits d'hydrolyse

Les propriétés réductrices du lactose comme de bien d'autres glucides (glucose, galactose, etc.) ont donné naissance à de très nombreuses méthodes d'analyse. On peut les classer:

- selon le mode de détection utilisé: photométrie, potentiométrie, gravimétrie, volumétrie, etc.,
- selon le type d'oxydant utilisé: dérivés polynitrés aromatiques (sous forme nitro), sels de tétrazolium, hypochlorite, periodate, ferricyanure, Cu(II), Hg(II), Ce(IV), etc.

C'est ce dernier système de classification qui sera retenu pour sa simplicité plus grande.

Méthodes (colorimétriques) recourant à la réduction d'un groupe nitro-aromatique

Après précipitation des protéines (124) qui gênent tant par leur pouvoir réducteur que par la turbidité qu'elles occasionnent —, le glucide réagit en réduisant en amino l'un des groupes nitro d'un composé aromatique polynitré (di-ou trinito).

* Les spectropolarimètres enregistreurs repérés dans le texte par un astérisque sont utilisés surtout pour des études de dispersion rotatoire optique et de dichroïsme circulaire.

** cf. note au bas de la page 495.

On peut utiliser un dinitrophthalate (124, 125) un picrate (126), un dinitrosalicylate (127), un dinitrophénate (128), etc. (60). L'analyse peut aisément être automatisée (126, 128).

Autres méthodes (photométriques, fluorimétriques, etc.) recourant à la réduction d'un composé organique

D'autres oxydants organiques ont été testés pour doser les glucides. On peut citer le bleu de tétrazolium (qui donne un formazan (129)), la n-carboxyphenyldiazone (130), le sulfate d'éthylènediamine (131), qui permet un dosage fluorimétrique (le mécanisme de cette réaction semble inconnu), etc.

Méthode dite «à la chloramine T»

Jusqu'à maintenant, l'unique méthode de référence internationale pour le dosage du lactose dans le lait a été celle dite à la chloramine T* (132, 133). A proprement parler, ce n'est pas la chloramine T qui est le réactif, mais l'iode que libère la chloramine T en présence d'un excès de KI (on utilise la chloramine T à cause de sa stabilité plus grande). L'oxydation du lactose est relativement lente à température ambiante et dans l'obscurité (env. 1,5 h). L'excès d'iode est titré en retour par le thiosulfate en présence d'amidon (iodométrie classique). L'un des défauts de cette méthode est de recourir à des réactions non stoechiométriques (le domaine de proportionnalité: «iode consommé/lactose oxydé» est fort restreint), très dépendantes des conditions de travail. Les produits d'oxydation du lactose sont mal connus. Il semblerait même que cette méthode puisse donner parfois des valeurs inexactes, trop faibles, sans raisons apparentes (134).

Méthodes recourant à la réduction d'autres halogènes de degrés d'oxydation plus élevés

D'autres halogènes ont également été essayés à des degrés d'oxydation plus élevés, notamment l'acide hypobromeux (généralisé en solution par hydrolyse acide de la N-bromosuccinimide (135)), et surtout l'acide periodique (ou le periodate) (136—139), en utilisant différentes techniques de mesure (titrage au thiosulfate, photométrie dans l'UV, électrochimie, etc.). Aucun de ces travaux ne semble pourtant avoir été appliqué à des analyses de routine.

Méthode(s) recourant à la réduction du Cu(II)

La réduction à chaud du Cu(II) en Cu(I) en milieu alcalin est utilisée depuis fort longtemps pour le dosage des sucres réducteurs tant dans le lait que dans

* cf. page 490 et la référence (19).

d'autres liquides biologiques. Cette méthode a fait l'objet d'un grand nombre de variantes* (177). On peut citer celles selon *Lane-Eynon* (140), selon *Munson-Walker* (141), selon *Ofner*, selon *Meissl-Hiller*, selon *Quisumbin-Thomas*, selon l'Institut de Berlin, selon *Folin et Wu*, selon *Potterat-Eschmann* (142), selon *Fehling* (143), selon *Stiles-Peterson* et *Fred*, selon *Tompsett*, etc. Toutes ces variantes ont été abordées succinctement dans un travail bibliographique consacré récemment à cette méthode (144), travail qui, d'ailleurs, en propose encore une autre version: la réduction du Cu(II) par le lactose en un précipité de Cu₂O qui est ensuite réoxydé (et redissous) par l'acide nitrique, puis la mesure colorimétrique du complexe bleu cupritétramine formé par alcalinisation à l'ammoniaque.

Pour rendre aussi exhaustif que possible cet inventaire des diverses variantes recourant à la réduction du Cu(II), il faudrait encore en citer cinq importantes: celles selon *Luff-Schoorl*, selon *Bertrand* (145—149), selon *Brown* (150), selon *Somogyi* et selon *Somogyi-Nelson* (151—153) utilisées plutôt en chimie clinique. Outre ces cinq variantes supplémentaires, il en est apparu encore d'autres, notamment par complexométrie (à l'EDTA) (154), par potentiométrie (155) et même par absorption atomique (141).

L'un des principaux inconvénients que présentent, de manière générale, toutes ces méthodes est de recourir à une réaction d'oxydoréduction qui n'est pas stoechiométrique. On doit en effet faire appel à des tables de conversion, différentes pour chaque sucre. De plus, la spécificité de ces méthodes n'est pas comparable à celle que l'on obtient avec les méthodes enzymatiques. En outre, toutes ces variantes exigent une défécation complète du lait, opération longue et fastidieuse. En revanche, la plupart d'entre elles présentent l'avantage de ne nécessiter aucun appareillage coûteux, ce qui est particulièrement intéressant pour les petits laboratoires, à budget restreint. Ces différentes méthodes ne semblent pas avoir fait l'objet d'automatisation.

Méthodes recourant à la réduction d'autres oxydants inorganiques

Bien d'autres réactions rédox ont été appliquées au dosage des glucides. La réduction en milieu alcalin et à chaud du ferricyanure (156—158, 161—165) ou de systèmes analogues (ferricyanure/molybdato-arsénate (139, 159), ferricyanure/acide molybdato-phosphorique (160), ferricyanure/Fe(III) ou bleu Prusse (175)) a été suivie par photométrie (139, 156—162) ou par potentiométrie (163—165) tant manuellement (139, 156—160) qu'en flux continu (160—165). On peut encore citer la réduction à chaud et en milieu alcalin du Hg(II)-EDTA suivie par une titration potentiométrique (166), celle de l'acide molybdato-silicique (167) ou molybdato-phosphorique (168), etc. La cériométrie des glucides (étude bibliographique, bases théoriques, essai d'application manuelle puis en flux

* Vu le grand nombre de variantes existant, il n'a pas été possible de faire figurer dans le présent travail le principe, la description et les références originales de chacune d'entre elles. Pour obtenir ces informations, on se rapportera aux travaux cités dans le texte.

continu) a déjà fait l'objet d'une étude approfondie publiée séparément (169). Comme celles au Cu(II), toutes ces méthodes nécessitent une élimination des protéines (défécation ou dialyse).

Méthodes chromatographiques

Les différentes techniques chromatographiques actuelles servent avant tout à séparer, à isoler et à identifier les divers composants d'un mélange, par exemple de glucides (170). Elles n'entrent donc pas dans le cadre assigné au présent travail. Si les glucides isolés par chromatographie doivent ensuite être dosés, on recourt généralement à l'une des méthodes décrites dans les paragraphes précédents.

La chromatographie en phase gazeuse peut néanmoins être utilisée comme méthode de dosage si l'on prend soin de stabiliser les glucides, par exemple sous forme de dérivés triméthylsilyliques et d'utiliser des détecteurs adéquats. Cette méthode permet de différencier les formes α et β du lactose (171—174).

Travaux comparant différentes méthodes de dosage

A quelques rares exceptions près, toutes les publications mentionnées jusqu'ici ne traitent en principe que d'une seule méthode d'analyse à la fois. Si une seconde méthode est mentionnée, c'est en tant que méthode de référence. Par contre, un certain nombre de publications comparent entre elles diverses méthodes de dosage (134, 139, 152, 175—186). Pour de tels travaux, le système de classification (par méthodes) adopté précédemment est inadéquat, puisqu'il fait perdre de vue le but recherché par l'auteur et qu'il contraint à de nombreuses répétitions de citations. Le recours à un tableau synoptique (cf. tableau 1) pour la présentation de tels travaux — ceux-ci formant du reste une catégorie logique distincte — évite ces inconvénients.

NB.: Le dosage du lactose a parfois été utilisé comme méthode de détection de mammites (103, 104, 187—193). Il existe en effet une corrélation assez étroite entre les teneurs du lait en leucocytes, en lactose et en chlorure.

Tableau 1

Répertoire des publications permettant de comparer entre elles différentes méthodes de dosage du lactose (resp. du glucose ou/et du galactose)

Méthodes mentionnées :	Enzymatiques (GOD, HK, etc)	Formation HMF (anthrone/H ₂ SO ₄) (phénol/H ₂ SO ₄)	o-toluidine	Formation osazones	Polarimétrie	Réfractométrie	Réduction chloramine T ou IO ₄ ⁻	Réduction Cu (II) (variantes)	Réduction [Fe(CN)6] ³⁻ (variantes)
Enzymatiques (GOD, HK, etc.)	(176*; 178)*	(184)	(176)*	(184)	—	—	(184)	(176*; 178)*	(176*; 178)*
Formation HMF (anthrone/H ₂ SO ₄) (phénol/H ₂ SO ₄)	—	—	—	(184)	—	—	(184)	(182)	—
o-toluidine	—	—	—	—	—	—	—	(176)*	(176)*
Formation osazones	—	—	—	—	(134)	—	(184)	—	—
Polarimétrie	—	—	—	—	—	(183)	(180)	(177)	—
Réfractométrie	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Réduction chloramine T ou IO ₄ ⁻	—	—	—	—	—	—	—	(179; 181)	(139)
Réduction Cu (II) (variantes)	—	—	—	—	—	—	—	(146; 175*; 177; 179; 181; 185; 186)	(175*; 176*; 178*)
Réduction [Fe(CN)6] ³⁻ (variantes)	—	—	—	—	—	—	—	—	(175)*

NB.: 1. Les travaux repérés par un astérisque (*) ont été effectués avec un analyseur automatique.

2. Les travaux situés sur la diagonale principale (c. a. d. à l'intersection «horizontalement/verticalement» de la même méthode) se rapportent à la comparaison de variantes différentes de la même méthode.

Résumé

Cette deuxième bibliographie (193 références) passe en revue le plus exhaustivement possible tous les travaux parus pendant la période s'étendant de 1964 à 1974, qui concernent le dosage du lactose et de ses produits d'hydrolyse (glucose et galactose) dans le lait et dans quelques produits laitiers (laites en poudre, laités condensés, fromages, etc.). Un accent tout particulier est porté sur les appareils commercialisés disponibles, notamment sur les analyseurs automatiques en continu ou en discontinu. Après une courte introduction qui rappelle les quelques travaux bibliographiques qui ont déjà parus dans ce domaine, les diverses publications parues sont ordonnées par méthodes d'analyse: enzymatiques (HK, AGT, G-6-P-DH, GOD, Gal-DH, Gal-OD); photométriques recourant au caractère glucidique du lactose (formation et révélation du 5-hydroxyméthylfurfural, réactions avec amines aliphatiques ou aromatiques, formation d'osazones, etc.); spectrophotométriques dans l'infrarouge; polarimétriques; réfractométriques; par réduction de composés organiques (polynitrés, sels de tétrazolium, chloramine T, etc.), de ions ou de complexes inorganiques (Cu(II), (Fe(III)(CN)₆)³⁻, Hg(II), Ce(IV), Br(I), I(VII), etc.) et chromatographiques. Les avantages et inconvénients de chaque méthode y sont brièvement traités, de même que les diverses variantes, modification ou améliorations apportées ultérieurement à chacune d'elles. Un paragraphe complémentaire est consacré aux travaux qui ont pour objet la comparaison de différentes méthodes d'analyse entre elles.

Zusammenfassung

Mit dieser zweiten Bibliographie wurde versucht, einen möglichst umfassenden Ueberblick über die im Zeitraum von 1964 bis 1974 publizierten Arbeiten zum Thema der quantitativen Bestimmung der Lactose sowie deren Hydrolyseprodukten (Glucose und Galaktose) in Milch und in einigen Milchprodukten (Milchpulver, Kondensmilch, Käse usw.) zu geben (193 Literaturhinweise). Besondere Beachtung wurde dabei denjenigen Arbeiten geschenkt, die sich mit kommerziell erhältlichen voll- oder halbautomatischen Analysengeräten befassen. Nach der kurzen Einleitung, in der die schon publizierten Bibliographien zu diesem Thema erwähnt werden, ist die gesammelte Literatur nach folgenden Analysenverfahren geordnet: enzymatische Methoden (HK, AGT, G-6-P-DH, GOD, Gal-DH, Gal-OD); Photometrie von Zuckerderivaten (5-Hydroxymethylfurfural, Produkten aus Reaktionen mit aliphatischen oder aromatischen Aminen, Osazonen, usw.); Infrarot-Spektroskopie; Polarimetrie; Refraktometrie; Methoden beruhend auf Redoxreaktionen mit organischen Substanzen (mehrfach nitrierten Verbindungen, Tétrazoliumsalzen, Chloramin T, usw.), mit anorganischen Ionen oder Komplexen (Cu(II), (Fe(III)(CN)₆)³⁻, Hg(II), Ce(IV), Br(I), I(VII), usw.) und Chromatographie. Vor- und Nachteile jedes dieser Analysenverfahren werden eingehend besprochen. In der Besprechung werden auch verschiedene veröffentlichte Veränderungs- oder Verbesserungsvorschläge zu den Standardmethoden erwähnt. Ein ergänzender Abschnitt ist denjenigen Arbeiten gewidmet, die sich mit dem Vergleich der verschiedenen Analysenverfahren unter sich befassen.

Summary

This second bibliography (193 references) deals as exhaustively as possible with publications appeared between 1964 and 1974, which refer to the quantitative determi-

nation of lactose and of its hydrolytic products (glucose and galactose) in milk and in some milk products (powdered milk, condensed milk, cheese, etc.). Special importance is given to the available commercial apparatus, particularly to semi- and fully automatic analysers (i. e. continuous or discontinuous flow). After a brief introduction which covers reviews in this field, each publication is classified under the corresponding method: enzymatic (HK, AGT, G-6-P-DH, GOD, Gal-DH, Gal-OD); photometric relying on the carbohydrate character of lactose (formation and revelation of 5-hydroxymethylfurfural, reactions with aliphatic and aromatic amines, formation of osazones, etc.); spectrophotometric in the infrared; polarimetric, refractometric; by reduction of organic products (polynitrated compounds, tetrazolium salts, chloramine T, etc.) of inorganic ions or complexes (Cu(II), (Fe(III)(CN)₆)³⁻, Hg(II), Ce(IV), Br(I), I(VII), etc.) and chromatographic. The advantages and inconveniences of each method are briefly discussed, as well as the different variants, modifications or improvements published for each of them. A complementary paragraph is given over to works which compare different methods of analysis.

Bibliographie

Bibliographie générale

1. *Sloman, K. G. and Borker, E.*: Food (carbohydrates). *Anal. Chem.* **37** (5), 72R—73R (1965).
Borker, E., Sloman, K. G. and Foltz, A. K.: Dito **39** (5), 77R—78R (1967).
Sloman, K. G., Foltz, A. K. and Yeransian, J. A.: Dito **41** (5), 66R—67R (1969).
Foltz, A. K., Yeransian, J. A. and Sloman, K. G.: Dito **43** (5), 73R—75R (1971).
Yeransian, J. A., Sloman, K. G. and Foltz, A. K.: Dito **45** (5), 82R—84R (1973).
Sloman, K. G., Foltz, A. K. and Yeransian, J. A.: Dito **47** (5), 61R—62R (1975).
2. *Kingsley, G. R.*: Clinical chemistry (carbohydrates). *Anal. Chem.* **37** (5), 24R (1965); **39** (5), 26R (1967); **41** (5), 19R (1969); **43** (5), 17R—18R, 22R (1971).
Gochman, N. and Young, D. S.: Clinical chemistry (carbohydrates). *Anal. Chem.* **45** (5), 15R (1973); **47** (5), 19R—20R (1975).

Méthodes enzymatiques

3. *Kurz, G. und Wallenfels, K.*: Lactose und andere β-D-Galactoside. In: Bergmeyer, H. U.: Methoden der enzymatischen Analyse. Bd. II, 3. Aufl., S. 1225—1229. Verlag Chemie, Weinheim 1974.
4. *Bergmeyer, H. U., Bernt, E., Schmidt, F. und Stork, H.*: (D-Glucose) Bestimmung mit Hexokinase und Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase. Dito S. 1241—1246.
5. *Lachenicht, R. und Bernt, E.*: (D-Glucose) Fluorimetrische Bestimmung im Blut mit Analysen-Automaten. Dito S. 1246—1250.
6. *Bergmeyer, H. U. und Bernt, E.*: (D-Glucose) Bestimmung mit Glucose-Oxydase und Peroxydase. Dito S. 1250—1259.
7. *Bernt, E. und Lachenicht, R.*: (D-Glucose) Bestimmung in Blut, Serum oder Plasma mit Analysenautomaten (GOD-PERID-Methode). Dito S. 1260—1266.
8. *Bergmeyer, H. U. und Moellering, H.*: (D-Glucose) Bestimmung mit Acylphosphat: D-Glucose-6-phosphotransferase. Dito S. 1267—1272.
9. *Kurz, G. und Wallenfels, K.*: (D-Galactose) UV-Test mit Galactose-Dehydrogenase. Dito S. 1324—1327.

10. *Hjelm, M. und de Verdier, C. H.*: (D-Galactose) Bestimmung mit Galactose-Oxydase. Dito S. 1328—1333.
11. *Haeckel, R.*: Rasche enzymatische Bestimmung von Glucose in Hämolysaten. Z. klin. Chem. **8**, 480—482 (1970). Cité d'après: Z. anal. Chem. **257**, 411 (1971).
12. *Richterich, R. und Dawwalder, H.*: Zur Bestimmung der Plasmaglukosekonzentration mit der Hexokinase/Glucose-6-Phosphat-Dehydrogenase-Methode. Schweiz. med. Wochschr. **101**, 615—618 (1971).
13. *Widdowson, G. M. and Penton, J. R.*: Determination of serum or plasma glucose on the Auto-Analyser II by use of the hexokinase reaction. Clin. Chem. **18**, 299—300 (1972).
14. *Neeley, W.*: Simple automated determination of serum or plasma glucose by a hexokinase-glucose-6-phosphate-dehydrogenase method. Clin. Chem. **18**, 509—515 (1972). Cité d'après: Anal. Abstr. **24**, no 2928 (1973).
15. *Coburn, H. J. and Carroll, J. J.*: Improved manual and automated colorimetric determination of serum glucose, with use of hexokinase and glucose-6-phosphate-dehydrogenase. Clin. Chem. **19**, 127—130 (1973). Cité d'après: Anal. Abstr. **272**, no 242 (1974).
16. *Yee, H. Y.*: Automated hexokinase procedure for assaying glucose in urine, serum or plasma. Clin. Chem. **18**, 1416—1419 (1972). Cité d'après: Anal. Abstr. **25**, no 1036 (1973).
17. *Babl, R. K.*: An enzymic method for the determination of skimmed milk powder in raw sausages. Analyst (Lond.) **96** (1138), 88—92 (1971).
18. *Babl, R. K.*: An enzymic method for the determination of lactose in milk including human milk. Analyst (Lond.) **97** (1156), 559—561 (1972).
19. FIL-IDF: Determination of lactose in the presence of other reducing sugars. (Draft produced as a result of the meeting of Group E6 on 28 February 1974).
20. *Gochman, N. and Schmitz, J. M.*: Application of a new peroxide indicator reaction to the specific automated determination of glucose with glucose oxidase. Clin. Chem. **18**, 943—950 (1972). Cité d'après: Anal. Abstr. **25**, no 1034 (1973).
21. *Blaedel, W. J. and Hicks, G. P.*: Continuous analysis by measurement of the rate of enzyme catalyzed reactions. Anal. Chem. **34**, 388—394 (1962).
22. *Guilbault, G. G.,* Brignac, P. and Zimmer, M.*: Homovanillic acid as a fluorometric substrate for oxidative enzymes. Analytical application of the peroxidase, glucose oxidase and xanthine oxidase systems. Anal. Chem. **40**, 190—196 (1968).
23. *Dobrick, L. A.*: Screening method for glucose of blood serum utilizing glucose oxidase and an indophenol indicator. J. Biol. Chem. **231**, 403—409 (1958).
24. *Hill, J. B.*: A method for measuring deviations from equilibrium of the glucose anomers in blood. J. Appl. Physiol. **20**, 749—754 (1965).
25. *Müller, H.*: Enzymic determination of D-glucose with glucose oxidase: replacement of o-dianisidine by potassium ferrocyanide, and automation of the method. Stärke **23**, 314—319 (1971). Cité d'après: Anal. Abstr. **25**, no 1186 (1973).
26. *Hornby, W. E.*, Filippusson, H. and McDonald, A.*: The preparation of glucose oxidase chemically attached to polystyrene and its use in the automated analyses of glucose. FEBS Lett. **9**, 8—10 (1970).
27. *Inman, D. J. and Hornby, W. E.**: The immobilization of enzymes on nylon structures and their use in automated analysis. Biochem. J. **129**, 255—262 (1972).

* Voir aussi travaux antérieurs.

28. *Inman, D. J. and Hornby, W. E.**: Preparation of some immobilized linked enzyme systems and their use in the automated determination of disaccharides. *Biochem. J.* **137**, 25—32 (1974).
29. *Campbell, J., Hornby, W. E.* and Morris, D. L.*: The preparation of several new nylon tube. Glucose-oxidase derivatives and their incorporation into the «reagentless» automated analysis of glucose. *Biochim. Biophys. Acta*, **384**, 307—316 (1975).
30. *Miah, A. H., Hammond, E. G., Vedamuthu, E. R. and Reinbold, G. W.*: Sensitive enzymatic method for determination of lactose, glucose and galactose in cheese. *J. Dairy Sci.* **51**, 940 (1968).
31. *Hettinga, D. H., Miah, A. H., Hammond, E. G. and Reinbold, G. W.*: Sensitive enzymatic method for determination of glucose, galactose, and lactose in Cheddar-Cheese. *J. Dairy Sci.* **53**, 1377—1380 (1970).
32. *Nagy, G., von Storp, L. H. and Guilbault, G. G.**: Enzyme electrode for glucose based on an iodide membrane sensor. *Anal. Chim. Acta* **66**, 443—455 (1973).
33. *Llenado, R. A. and Rechnitz, G. A.**: Ion-electrode based Autoanalysis system for enzymes. *Anal. Chem.* **45**, 826—833 (1973).
34. *Llenado, R. A. and Rechnitz, G. A.**: Ion-electrode based automatic glucose analysis system. *Anal. Chem.* **45**, 2165—2170 (1973).
35. *Malmstadt, H. V. and Pardue, H. L.*: Quantitative analysis by an automatic potentiometric reaction rate method. Specific enzymatic determination of glucose. *Anal. Chem.* **33**, 1040—1047 (1961).
36. *Stevens, J. F.*: Determination of glucose by an automatic analyser. *Clin. Chim. Acta* **32**, 199—201 (1971).
37. *Beckman Inst. Inc.*: Addendum to Beckman instructions 83544-B, in «Glucose analyzer service manual». Fullerton, February 1971.
38. *Jemmali, M. and Rodriguez-Kabana, R.*: A polarographic method for the rapid determination of glucose with glucose oxidase. *Anal. Biochem.* **37**, 253—258 (1970).
39. *Jemmali, M. and Rodriguez-Kabana, R.*: Studies on conditions for the polarographic determination of glucose with glucose oxidase. *Clin. Chim. Acta* **42**, 153—159 (1972). Cité d'après: *Anal. Abstr.* **25**, no 1035 (1973).
40. *Trop, M. and Grossman, Sh.*: Determination of starch by glucose oxidase and polarographic measurement. *J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists* **55**, 1191—1193 (1972).
41. *Guilbault, G. G.* and Lubrano, G. J.*: Enzyme electrode for glucose. *Anal. Chim. Acta* **60**, 254—256 (1972).
42. *Guilbault, G. G. and Lubrano, G. J.*: Enzyme electrode for the amperometric determination of glucose. *Anal. Chim. Acta* **64**, 439—455 (1973).
43. *Bleadel, W. J. and Olson, C.*: Continuous analysis by the amperometric measurement of reaction rate. *Anal. Chem.* **36**, 343—347 (1964).
44. *Williams, D. L., Doig, A.-R. Jr. and Korosi, A.*: Electrochemicalenzymatic analysis of blood glucose and lactate. *Anal. Chem.* **42**, 118—121 (1970).
45. *Malmstadt, H. V. and Piepmeier, E. H.*: pH-stat with digital readout for quantitative chemical determinations. *Anal. Chem.* **37**, 34—44 (1965).
46. *Coffey, R. G. and Reithel, F. J.*: An enzymic determination of lactose. *Anal. Biochem.* **32**, 229—232 (1969).
47. *Kruse-Jarres, J. D. and Klingmüller, V.*: Discontinuous and continuous enzymatic analysis of galactose by means of an Auto-Analyzer. *Clin. Chim. Acta* **29**, 139—143 (1970). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **32**, no 4403 (1970).

* Voir aussi travaux antérieurs.

48. *Pardue, H. L. and Frings, C. S.*: An automatic amperometric method for the specific enzymatic determination of galactose. *J. Electroanal. Chem.* **7**, 398—402 (1964). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **26**, no 3381 (1964).
49. *Mosbach, K.*: Matrix-bound enzymes. I. The use of different acrylic copolymers as matrices. *Acta Chem. Scand.* **24**, 2084-2092 (1970).
Mosbach, K. and Mattiasson, B.: II. Studies on a matrix-bound two-enzyme-system. *Acta Chem. Scand.* **24**, 2093—2100 (1970).
Mattiasson, B. and Mosbach, K.: III. Studies on a matrix-bound three-enzyme-system. *Biochim. Biophys. Acta* **235**, 253—257 (1971).
50. *Updike, S. J. and Hicks, G. P.*: The enzyme electrode. *Nature* **214**, 986—988 (1967).
51. *Manecke, G.*: Immobilisierte Enzyme. *Chimia* **28**, 467—474 (1974).
52. *Hornby, W. E., Inman, D. J. and Mc Donald, A.*: The preparation of some immobilised dehydrogenases and their use in automated analysis. *FEBS Lett.* **23**, 114—116 (1972).
53. *Melrose, G. J. H.*: Insolubilized enzymes; Biochemical applications of synthetic polymers. *Rev. Pure Appl. Chem.* **21**, 83—119 (1971).

Méthodes photométriques recourant au caractère glucidique du lactose

54. *Feather, M. S. and Harris, J. F.*: On the mechanism of conversion of hexoses into 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde and metasaccharinic acid. *Carbohydrate Res.* **15**, 304—309 (1970).
55. *Samuelsson, E.G. and Nielsen, P.*: Formation of hydroxymethylfurfural caused by heat-treatment of milk. *Milchwissenschaft* **25**, 541—543 (1970) and XVIII Int. Dairy Congr. **1E**, 185 (1970).
56. *Nosticzius, A.*: Neue Methode zur spektrophotometrischen Bestimmung von Kohlenhydraten. *Magy. chem. Foly.* **73**, 329—332 (1967). Cité d'après: *Z. Anal. Chem.* **248**, 209 (1969).
57. *Smoczkiwiczowa, A. and Bachmann, R. C.*: Verwendung von Absorptionsspektren im UV-Bereich in konzentrierter Schwefelsäure zur Identifizierung und Bestimmung von Zuckern. *Chem. Anal. (Warsaw)* **14**, 275—284 (1969). Cité d'après: *Z. Anal. Chem.* **253**, 61 (1971)
58. *Katz, S. and Thacker, L. H.*: New sensitive ultraviolet detection system for carbohydrates eluted during column chromatography. *J. Chromatog.* **64**, 247—252 (1972). Cité d'après: *Anal. Abstr.* **23**, no 2642 (1972).
59. *Pesez, M. et Poirier, P.*: Méthodes et réactions de l'analyse organique. Vol. III, pp. 145—188. Masson, Paris 1954.
60. *Pesez, M., Poirier, P. et Bartos, J.*: Oses et dérivés. Dans: *Pratique de l'analyse organique colorimétrique*, pp. 209—235. Masson, Paris 1966.
61. *Lawrence, A. J.*: The determination of lactose in milk products. *Australian J. Dairy Technol.* **23**, 103 (1968).
62. *Lieske, B.*: Kolorimetrische Schnellbestimmung von Lactose in flüssigen und getrockneten Milcherzeugnissen. *Milchforschung-Milchpraxis* **14**, 21—24 (1972).
63. *Maksimenko, O. A., Zyukova, L. A., Andreev, N. S. and Fedorovich, R. M.*: Simultaneous determination of various monosaccharides in biological materials. *Zh. anal. khim.* **26**, 2467—2471 (1971). Cité d'après: *Anal. Abstr.* **24**, no 3617 (1973).
64. *Nowak, E. and Laskowski, K.*: Micromethod for determination of lactose in cheese. *Roczn. Inst. Przem. mlecz.* **14**, 45—58 (1972). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **35**, no 678 (1972).

65. *Shetlar, M. R. and Masters, Y.*: Use of thymol-sulfuric acid reaction for determination of carbohydrates in biological material. *Anal. Chem.* **29**, 402—405 (1957).
66. *Bitman, J.*: Determination of lactose in mammary gland and in milk. *J. Dairy Sci.* **48**, 1396—1398 (1965).
67. *Negishi, T., Nakano, M. and Fujino, Y.*: Colorimetric estimation of lactose in milk using anthrone. *Res. Bull. Obihiro Zootech. Univ.* **4**, 231—238 (1965). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **29**, no 1683 (1967).
68. *Ustimenko, L.*: Anthrone method for lactose determination in milk. *Sbornik dkladov mezhvuzovskoi konferentsii po molochnomu delui*, pp. 327—440 (1971). Cité d'après: *Food. Sci. Technol. Abstr.* **4**, no P1315 (1972).
69. *Mittwoch, A.*: Anthrone as a reagent for determining carbohydrate in rats' milk and related materials. *Analyst (Lond.)* **90** (1077), 759—762 (1965). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **28**, no 1013 (1966).
70. *Zagrodzki, S. and Krol, B. W.*: Colorimetric determination of ketoses using anthrone. *Roczn. Technol. Chem. Zywn.* **22**, 25—37 (1972). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **34**, no 4361 (1972).
71. *Halboul, M. N. and Kleinberg, I.*: Differential determination of glucose and fructose, and glucose- and fructose-yielding substances with anthrone. *Anal. Biochem.* **50**, 337—343 (1972).
72. *Caldes, G. and Prescott, B.*: A comparative study of certain aniline salts used in the determination of carbohydrates by spot elution chromatography. *J. Chromatog.* **84**, 220—223 (1973).
73. *Kunovits, G.*: 2,2,5,5-Tetrakis-(carboxymethylthio)-p-dithian, ein neues Nachweisreagens für Kohlenhydrate und aromatische Aldehyde. *Anal. Chim. Acta* **70**, 213—216 (1974).
74. *Buchta, K.*: Bestimmung von Zucker in dem Auto-Analyzer. *Z. anal. Chem.* **228**, 17—23 (1967).
75. *Sawicki, E. und Engel, C. R.*: Kolorimetrische Bestimmung von Furfural und furfuralbildenden Zuckern mit Azulen. *Anal. Chim. Acta* **38**, 315—320 (1967).
76. *Pokorny, J., Tai, P.-T. and Janicek, G.*: Nonenzymic browning. Part IV. Browning reaction of 2-furfuraldehyde with protein. *Z. Lebensm. Untersuch. -Forsch.* **151**, 36—40 (1973).
77. *Rammell, C. G. and Croft, C. P.*: Determination of reducing sugars in acid casein by colour of the heated sample. *N. Z. J. Dairy Technol.* **4**, 176—178 (1969). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **32**, no 2684 (1970).
78. *Rammell, C. G. and Croft, C. P.*: The reducing sugar content of acid casein and its relationship to the colour of the heated sample. *N. Z. J. Dairy Technol.* **5**, 20—21 (1970). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **32**, no 4384 (1970).
79. *Zadow, J. G.*: Studies on the ultra heat treatment of milk. Part 2. Measurement of the products of browning reactions as influenced by processing and storage. *Australian J. Dairy Technol.* **25**, 123—126 (1970). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **33**, no 1114 (1971).
80. *Yee, H. Y. and Goodwin, J. F.*: Evaluation of some factors influencing to o-toluidine reaction with glucose. *Anal. Chem.* **45**, 2162—2165 (1973).
81. *Haertel, A., Helger, R. and Lang, H.*: Blood-sugar-determination by the o-toluidine method without anhydrous acetic method. *Z. klin. Chem. klin. Biochem.* **7**, 14—17 (1969). Cité d'après: *Anal. Abstr.* **20**, no 1864 (1971).
82. *Pasquare, N. J. and Sotorres, A. M.*: o-toluidine-benzylalcohol method for glucose determination. *Clin. chim. Acta* **49**, 325—328 (1973). Cité d'après: *Anal. Abstr.* **27**, no 2078 (1974).

83. *Ceriotti, G.*: Blood glucose determination without deproteinisation, with use of o-toluidine in acetic acid. *Clin. Chem.* **17**, 440—441 (1971). Cité d'après: *Anal. Abstr.* **22**, no 1709 (1972).
84. *Wenk, R. E., Creno, R. J., Loock, V. and Henry, J. B.*: Automated micro-measurement of glucose by means of o-toluidine. *Clin. Chem.* **15**, 1162—1170 (1969). Cité d'après: *Anal. Abstr.* **20**, no 362 (1971).
85. *Yee, H. Y., Jenest, E. S. and Bowels, F. R.*: Modified manual or automated o-toluidine system for determining glucose in serum with an improved aqueous reagent. *Clin. Chem.* **17**, 103—107 (1971). Cité d'après: *Anal. Abstr.* **21**, no 4246 (1971).
86. *Sommer, R. und Herbinger, W.*: Zuverlässigkeitsprüfung der Blutzuckerbestimmung mit der o-Toluidin-Methode im Auto-Analyzer. *Aerzt. Lab.* **16**, 337—343 (1970). Cité d'après: *Z. anal. Chem.* **257**, 411 (1971).
87. *Desmasion, A.-M., Breton, J.-C., Tixier, M. and Chatelut, J.*: Colorimetric determination of lactose in milk. *Bull. soc. pharm. Bordeaux* **109**, 118—131 (1970). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **33**, no 5352 (1971).
88. *Steiger, M. und Schulz, J.*: Eine Methode zur Bestimmung des Lactosegehaltes der Milch. *Arch. Tierernähr.* **20**, 297—304 (1970). Cité d'après: *Milchwissenschaft* **27**, 442 (1972).
89. *Malpress, F. A. and Morison, A. B.*: The semi-micro estimation of lactose alone and in the presence of other sugars. *Biochem. J.* **45**, 455—459 (1949).
90. *Hoshi, A. and Ugami, S.*: A modified method for semi-micro determination of lactose in the presence of glucose (Malpress method). *J. Pharm. Soc. Japan* **84**, 350—354 (1964). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **26**, no 3380 (1964).
91. *Karasz, A. B., Gantenbein, W. M. and Bokus, L.*: Determination of added lactose (nonfat dry milk) in meat products. I. Colorimetric method. *J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists* **54**, 1436—1438 (1971). II. Automated method*. *J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists* **54**, 1439—1443 (1971).
92. *Horowitz, M. G., Davidson, H. M., Howard, F. D. and Reithel, F. J.*: Determination of lactose in biological materials. *Anal. Chem.* **23**, 375—377 (1951).
93. *Adachi, S.*: Spectrophotometric determination of lactulose with methylamine. *Anal. Chem.* **37**, 896—898 (1965).
94. *Bosset, J. O., Blanc, B. et Plattner, E.*: (en préparation).
95. *Guarinieri, E. and Seganti, V.*: Spectrophotometric determination of lactose in milk. *Attiv. Stud. Azienda comunale Cent. Latte, Rome* **1969**, 33—37 (1970). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **33**, no 3192 (1971).
96. *Wahba, N.*: A simple micro colorimetric method for the determination of lactose in milk. *Analyst (Lond.)* **90** (1072), 432—434 (1965). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **27**, no 3295 (1965).
97. *Lever, M.*: New reaction for colorimetric determination of carbohydrates. *Anal. Biochem.* **47**, 273—279 (1972). Cité d'après: *Anal. Abstr.* **23**, no 4754 (1972).
98. *Fingerhut, B.*: Automated method for serum glucose with 4-hydrobenzohydrazide. *Clin. Chem.* **19**, 1022—1026 (1973). Cité d'après: *Anal. Abstr.* **27**, no 2081 (1974).
99. *Angyal, S. J. and Davies, K. P.*: Complexing of sugars with metal ions. *J. Chem. Soc. (D)* 500—501 (1971).
100. *Talipov, Sh. T., Nadirov, N. K., Freze, N. A. and Abdilaev, B.*: Determination of glycerol in binary mixtures. *Nauch. Trudy tashkent. Univ.* (419), 108—113 (1972). Determination of xylitol and sorbitol present together. *Ibid.* (419), 114—119 (1972). Cités d'après: *Anal. Abstr.* **25**, no 2319 et 2320 (1973).

* Ordre des deux premiers auteurs inversé.

Méthode spectrophotométrique par absorption dans l'infrarouge

101. Grappin, R. et Collin, J. C.: Influence de la teneur en matière grasse du lait sur la précision des dosages de lactose avec l'appareil IRMA. *Lait* **55** (541—542), 51—56 (1975).
102. Goulden, J. D. S.: A proposed method for the rapid determination of lactose in separated milk and condensed whey by infra-red absorption. *J. Dairy Research* **26**, 151—156 (1959).
103. Renner, E.: Möglichkeit der Feststellung von Eutererkrankungen mit dem Infrarot-Milchanalysator (IRMA). *Deut. Molkerei-Ztg.* **93**, 71—77 (1972).
104. Renner, E.: Vergleichende Untersuchungen über die Zellzahl- und Lactosebestimmung in der Milch zur Feststellung von Eutererkrankungen. *Deut. Molkerei-Ztg.* **94**, 296—303 (1973).

Méthode polarimétrique

105. Buma, T. J. and van der Veen, H. K. C.: Accurate specific optical rotations of lactose, and their dependence on temperature. *Neth. Milk. Dairy J.* **28**, 175—185 (1974).
106. Roetman, K. and Buma, T. J.: Temperature dependence of the equilibrium β/α ratio of lactose in aqueous solution. *Neth. Milk. Dairy J.* **28**, 155—165 (1974).
107. Haase, G. and Nickerson, T. A.: Kinetic reactions of alpha and beta lactose. I. Mutarotation. *J. Dairy Sci.* **49**, 127—132 (1966).
108. Nickerson, T. A.: Lactose. In: *Fundamentals of dairy chemistry*. Edited by B. H. Webb and A. H. Johnson, pp. 228—236. Avi. Publ. Inc., Westport 1965.
109. Fluegge, J.: Optische Polarimetrie. In: *Handbuch der Lebensmittelchemie*. Bd. II, Teil 1, S. 454—484. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1965.
110. Vizhintaite, G.: Effect of clarifying agents on the determination of carbohydrates content in milk by a polarimetric method. *Trudy lit. Filial. vses. nauchno-issled. Inst. maslodel'n. syrodol'n. Prom.*, 225—234 (1967). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **32**, no 897 (1970).
111. Vizhintaite, G.: Polarimetric determination of lactose in milk. *Dito*, 235—237 (1967). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **31**, no 3983 (1969).
112. Vizhintaite, G.: Determination of sucrose in dairy products in the presence of reducing carbohydrates. *Dito* 205—208 (1968). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **32**, no 2251 (1970).
113. Vizhintaite, G. and Namayunaite, D.: Polarimetric determination of sucrose in sweetened condensed milk. *Dito* 341—344 (1970). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **33**, no 3194 (1971).
114. Kacherauskene, G. and Namayunaite, D.: Replacement of the Bertrand method by a polarimetric technique. *Dito* 199—200 (1971). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **34**, no 2852 (1972).
115. D'Achenko, P. F. and Vizhintaite, G.: Polarimetric determination of lactose in milk, whey and crude lactose. *Trudy vses. nauchno-issled. Inst. moloch. Prom.* **27**, 26—31 (1970). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **33**, 81—82 (1970).
116. Vizhintaite, G. and Namayunaite, D.: The determination of sugars in milk and dairy products by polarimetry. *XVIII Int. Dairy Congr.* **1E**, 98 (1970).
117. Abbott, C. W. and Stiles, M. E.: A comparison of the polarimetric and difference methods for the determination of lactose in milk. *S. African J. Agric. Sci.* **8**, 303—309 (1965). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **28**, no 328 (1966).

118. *Biggs, D. A. and Szijarto, L.*: Method for routine determination of lactose in milk. *J. Dairy Sci.* **46**, 1196—1200 (1963).
119. Official methods of analysis of the AOAC, 11th. ed.: no 16.049 — 16.050. AOAC Publ., Washington, D. C. 1970.
120. Verband deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten: Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik: Methodenbuch, Bd. VI (Chemische, physikalische und bakteriologische Untersuchungsverfahren für Milch, Milcherzeugnisse und Molkereihilfsstoffe). 3. Aufl., S. 46—47. Neumann Verlag 1970.
121. *Stanley, R. F.*: Modern developments in polarimetry and saccharimetry. *Int. Sugar J.* **74**, 68—71 (1972). Cité d'après: *Anal. Abstr.* **23**, no 3496 (1972).
122. *Helbing, A. R. and Duifs, R.*: Flow-through device for urine polarimetry. *Clin. Chim. Acta* **31**, 492—499 (1971). Cité d'après: *Anal. Abstr.* **21**, 4247 (1971).

Méthode refractométrique

123. *Dozet, N.*: Study of the refraction of milk serum and refractometry study of lactose in individual cows. *Mljekarstvo* **18**, 98—101 (1968). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **30**, no 3236 (1968).

Méthodes recourant aux propriétés réductrices du lactose ou de ses produits d'hydrolyse

124. *Momose, T., Yano, Y. and Itakura, Y.*: Improved deproteinizing agent for determination of sugars in milk and milk products. *Japan Analyst* **14**, 240—243 (1965). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **28**, no 661 (1966).
125. *Momose, T. and Mukai, Y.*: Organic analysis. XXVII. Rapid determination of lactose in milk and dried milk, and of lactose and sucrose in condensed milk with 3,6-dinitrophthalic acid. *J. Pharm. Soc. Japan* **81**, 227—230 (1961). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **28**, no 660 (1966).
126. *Tokita, F. and Nishimura, Y.*: Examination of the picric acid method for the determination of lactose in milk. *Japan. J. Dairy Sci.* **14**, A 143—152 (1965). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **29**, no 1684 (1967).
127. *McCready, R. M., Ducay, E. D., Gauger, M. A.*: Automated analyses of sugar, starch and amylose in potatoes by measuring sugar-dinitrosalicylate and amylose-iodine colour reaction. *J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists* **57**, 336—340 (1974).
128. *Oborn, R. E., Libby, R. A., Ernst, J. M. and Henderson, J. C.*: Automated determination of reducing sugar and sucrose in food products. *Cereal Chem.* **48**, 270—275 (1971). Cité d'après: *Anal. Abstr.* **22**, no 2671 (1972).
129. *Karba, D. and Stalc, A.*: Ultra-micro determination of glucose in aqueous solution with p-anisyl-tetrazolium blue. *Farmaceutski Vest.* **20**, 277—282 (1969). Cité d'après: *Anal. Abstr.* **20**, no 363 (1971).
130. *Kachalova, M. F., Kulikov, Y. M. and Kozlov, V. V.*: Colorimetric determination of carbohydrates by use of aromatic diazo compounds. *Izv. vyssh. uceb. Zaved., Pishch. Tékhrol.* 154—157 (1971). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **35**, no 2008 (1973).
131. *Honda, S., Kakimoto, K., Sudo, K., Kakehi, K. and Takeiura, K.*: Fluorimetric determination of reducing sugars with ethylenediamine sulfate. *Anal. Chim. Acta* **70**, 133—139 (1974).

132. FIL-IDF 28 (1964): Determination of the lactose content of milk.
133. U. K., Ministry of agriculture, fisheries and food (London, U. K., H. M. Stationary Office): The analysis of agricultural materials. Technical Bulletin, Ministry of agriculture, fisheries and food, no 27 (S. B. N. 11—240887—7 1973). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. **36**, no 4812 (1974).
134. Wilson, A. G., Sweetsur, A. W. M. and White, J. C. D.: The determination of lactose content of milk. XIX Int. Dairy Congr. **1E**, 455—456 (1974).
135. Mazzuchin, A., Thibert, R. J., Walton, R. J. and Pedley, E. C.: Titrimetric determination of glucose, galactose and xylose with N-bromosuccimide. Mikrochim. Acta, 285—289 (1971).
136. Franzke, Cl., Grunert, K. S. und Obrikat, H.: Perjodatoxydation von Kohlenhydraten. I. Zur quantitativen Bestimmung von Monosacchariden. II. Zur quantitativen Bestimmung von Di- und Trisacchariden. Z. Lebensm. Untersuch. -Forsch. **136**, 261—271; 324—335 (1968).
137. Babor, K., Kalac, V. and Tihlarik, K.: Periodate oxidation of saccharides: I. Iodimetric determination of small amounts of formic acid with amperometric indication. II. Oxidation of maltose and determination of total amount of formic acid. III. Comparison of methods for determining consumption of sodium periodate and the amount of formic acid formed. Chemické Zvesti **18**, 913—917 (1964); **20**, 595—599; **27**, 676—680 (1973). Cités d'après: Anal. Abstr. **13**, no 1802 (1966); **14**, no 6878 (1967) et **27**, no 153 (1974).
138. Krause, E., Schmidt, L. and Toedt, F.: Rapid reductimetric determination of invert sugar in sucrose-invert sugar mixtures: electrochemical measurement of the oxidation of polyhydroxy-compounds, particularly saccharides, by periodic acid. Z. Zucker Ind. **22**, 367—376 (1972). Cité d'après: Anal. Abstr. **25**, no 1908 (1973).
139. Flood, A. E. and Priestley, C. A.: Two improved methods for the determination of soluble carbohydrates. J. Sci. Food Agric. **24**, 945—955 (1973).
140. House, M. A. and Pim, F. B.: The estimation of lactose in milk and milk products. XVII. Int. Dairy Congr. **B** (2), 211—216 (1966).
141. Simmons, R. E., Brewer, T. E. and Muck, G. A.: Determination of lactose by atomic absorption spectrophotometry. J. Dairy Sci. **52**, 881—882 (1969).
142. Schweiz. Lebensmittelbuch. Methode 1/24: Bestimmung des Milchzuckers (Lactose-Anhydrid) [nach Potterat und Eschmann]. Bd. II, 5. Aufl., S. 25. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1967.
143. Narasaraju, T. S. B., Rao, V. L. N. and Singh, R. P.: Indirect titrimetric determination of glucose using Fehling's solution and E. D. T. A. Z. anal. Chem. **253**, 37—38 (1971).
144. Lunder, T. L.: Spectrophotometric determination of sugars by a method based on reduction of copper sulphate solution. Industrie aliment. Pinerolo **9**, 84—92 (1970).
145. Association française de normalisation: Détermination de la teneur en lactose (lait). Norme française homologuée: NF V 04—213 (1971).
146. Saito, Z., Igarashi, Y. and Yaegashi, G.: Quality of raw milk in Aomori Prefecture. II. Seasonal variation of milk composition and accuracy of lactose determination. Bull. Fac. Agric., Hirosaki Univ. (15), 11—16 (1969). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. **31**, no 3910 (1969).
147. Laskowski, K. and Jamiolkowska, J.: Determination of lactose, sucrose and starch in milk formulae for infants. Roczn. Inst. Przem.mfecz. **12**, 35—45 (1970). Cité d'après: Dairy Sci. Abstr. **33**, no 5353 (1971).

148. *Gillet, R.*: Determination of lactose in ice creams after fermentation. *Rev. fermentations ind. aliment.* **20**, 5—7 (1965). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **28**, no 1708 (1966).
149. *Gillet, R.*: Determination of lactose in milk chocolate after fermentation. *Ann. fals. expert. chim.* **60** (674), 1—8 (1967). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **29**, no 3711 (1967).
150. *Brown, M. E.* and *Boston, M. S.*: Ultra-micro sugar determinations using 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline hydrochloride (neocuproine). *Diabetes*, **10**, 60—62 (1961).
151. *Goldenberg, S.* and *Frankel, S.*: Carbohydrates. In: *Gradwohl's clinical laboratory methods and diagnosis*. Vol. 1, 7th, ed., pp. 77—89. C. V. Mosby Co., Saint Louis 1970.
152. *Ainciburu, H. A.*: Lactose determination in milk. Adaption of the Somogyi-Nelson colorimetric method. *Revta Fac. Agron., Univ. nac. La Plata*, **44**, 65—72 (1968). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **32**, no 2250 (1970).
153. *Ainciburu, H. A.*: Lactose determination in milk. Adaption to the Somogyi-Nelson colorimetric method. *Industria lechera* **51** (605), 303—305 + 316 (1969). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **32**, no 3128 (1970).
154. *Miyake, S.* and *Kobayshi, H.*: Neue Methode zur Titration reduzierender Zucker mit Cu(II)-ADTA. *Japan Analyst* **11**, 1359—1364 (1969). Cité d'après: *Z. anal. Chem.* **251**, 74 (1970).
155. *Galat, B. F.* and *Dimitrovskii, Yu. D.*: Modified method for the simultaneous determination of lactose and chloride in a milk filtrate. *Vop. Pitan.* **24**, 74—75 (1965). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **28**, no 327 (1966).
156. *Kacherauskene, G.* and *Margelite, Yu.*: Photometric determination of the carbohydrate content of infant milk products. XIX. *Int. Dairy Congr.* **1E**, 525 (1974).
157. *Friedmann, T. E.*, *Weber, C. W.* and *Witt, N. F.*: Determination of reducing sugars by oxidation in alkaline ferricyanid solution. *Anal. Biochem.* **4**, 358—377 (1952).
158. *Kidby, D. K.* and *Davidson, D. J.*: Convenient ferricyanid estimation of reducing sugars in the nanomole range. *Anal. Biochem.* **55**, 321—325 (1973).
159. *Moll, A.*: Simultaneous determination of glucose and fructose in potato extracts by the method of Ting. *Nahrung* **15**, 57—63 (1971). Cité d'après: *Anal. Abstr.* **21**, no 4402 (1971).
160. *Sawyer, R.* and *Dixon, E. J.*: The automatic determination of original gravity of beer. I. Introduction and determination of reducing sugar after hydrolysis. *Analyst (Lond.)* **93**, 669—679 (1968).
161. *Conneta, A.*, *Stookey, L.* and *Zehnder, H.*: An automated system for the determination of milkfat, protein and lactose in milk. *Technicon International Congress 1970. Adv. in automated analysis*. Vol. II, pp. 81—85. Mediad Inc., N. Y. C. 1971.
162. *Bret, G.*: Die Verwendung des Auto-Analyzers in der Käseindustrie. *Int. Technicon Symp., Automation in analytical chemistry*, pp. 23—32. Technicon GmbH, Frankfurt 1964.
163. *Sawyer, R.*: Use of a redox detector in the automated determination of reducing sugars. *Technicon Symp. 1967, Automatisations in analytical chemistry*. Vol. I, pp. 227—231. Mediad Inc., N. Y. C. 1968.
164. *Porter, D. G.* and *Sawyer, R.*: The automatic determination of sugars in foodstuffs by a continuous flow technique with a redox detector. *Analyst (Lond.)* **97**, 569—575 (1972).
165. *Buckee, G. K.*: The automatic estimation of total carbohydrate using a reduction-oxidation electrode. *J. Inst. Brewing* **78**, 222—224 (1972).

166. *Abou el Kheir, A. and Abdel Kader, S. A.*: Potentiometric titration of reducing carbohydrates. III. Using mercury (II)-ADTA complex in alkaline medium. *Z. Lebensm. Untersuch. -Forsch.* **155**, 29—33 (1974).
167. *Chrustaleva, V. N., Kacalova, M. F. und Kozlov, V. V.*: Reaktion löslicher Kohlenhydrate mit Molybdatokieselsäure. *Izv. vyssh. ucheb. Zaved., Pishch. Technol.* 38—41 (1968). Cité d'après: *Chem. Zentralblatt*, no 1691 (1969).
168. *Mittal, S. B. and Roy, N. K.*: Rapid detection of urea, ammonium sulphate and glucose used as adulterants in milk. *XIX Int. Dairy Congr.* **1E**, 472—473 (1974).
169. *Bosset, J. O., Blanc, B. et Plattner, E.*: Nouvelle méthode de dosage automatique de substances oxydantes ou réductrices par potentiométrie différentielle. I. Etude théorique. *Anal. Chim. Acta* **67**, 403—413 (1973). II. Mise au point manuelle du dosage du lactose. *Anal. Chim. Acta* **68**, 161—175 (1973). III. Application à l'analyse en flux continu (lactose par cériométrie). *Anal. Chim. Acta* **77**, 171—182 (1975).

Méthodes chromatographiques

170. *Hobbs, J. S. and Lawrence, J. G.*: Determination of carbohydrates by liquid chromatography: lactose in milk. *J. Sci. Food. Agric.* **23**, 45—51 (1972).
171. *Jaynes, H. O. and Asan, T.*: Determination of lactose in milk by gas liquid chromatography. *J. Milk Food. Technol.* **36**, 333—336 (1973). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **36**, no 300 (1975).
172. *Larson, P. A., Hobbs, W. E. and Honold, G. R.*: Gas chromatography separation of lactose and sucrose as the trimethylsilyl derivatives. *Instrumentation in the food and beverage industry* 1—4 (1972). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **36**, no 1714 (1974).
173. *Zürcher, K., Hadorn, H. und Strack, Ch.*: Gaschromatographische Zuckerbestimmung. Herstellung und gaschromatographische Trennung der Zucker-oxim-silylderivate. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **66**, 92—116 (1975).
174. *Reineccius, G. A., Kavanagh, T. E. and Keeney, P. G.*: Identification and quantitation of free neutral carbohydrates in milk products by gas-liquid chromatography and mass spectrometry. *J. Dairy Sci.* **53**, 1018—1022 (1970).

Travaux comparant différentes méthodes de dosage

175. *Fuller, K. W.*: Automated determination of sugars. *Technicon Symposium 1966, Automation in analytical chemistry, Vol. II*, pp. 57—61. *Mediad Inc., N. Y. C.* 1967.
176. *Pennock, C. A., Murphy, D., Sellers, J. and Longdon, K. J.*: Comparison of Auto-Analyzer methods for estimation of glucose in blood. *Clin. Chim. Acta*, **48**, 193—201 (1973). Cité d'après: *Anal. Abstr.* **27**, no 1528 (1974).
177. *Krauze, S., Miskiewicz, W. und Tomicka, E.*: Untersuchungen über die Zuckerbestimmung. I. Vergleich der hauptsächlichsten zur Bestimmung von Zucker in Lebensmitteln angewandten Methoden. II. Zuckerbestimmung in ausgewählten Lebensmitteln. *Roczniki PZH* **17**, 49—54; 179—182 (1966). Cités d'après: *Milchwissenschaft* **22**, 644—645 (1967).
178. *Stevens, J. F.*: Determination of glucose by automatic analyser. *Clin. Chim. Acta*, **32**, 199—201 (1971). Cité d'après: *Anal. Abstr.* **22**, no 988 (1972).
179. *Mumm, H.*: Comparison of some methods of lactose determination in milk. *Molkerei- u. Käserei-Ztg.* **15**, 464—466 (1964). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **26**, no 1783 (1964).

180. *Madrid Vicente, A.*: Loss of lactose during inbottle sterilisation of milk. Comparison of reduction and polarimetric methods. *Revta esp. Lech.* (86), 211—230 (1972). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **35**, no 2636 (1973).
181. *Tsugo, T., Yamauchi, K., Taniguchi, K., Yoshino, U. and Tanaka, S.*: Comparison of Japanese official Lane-Eynon method for the determination of lactose in milk with chloramine T method. *J. Food. Hyg. Soc. Japan* **8**, 447—450 (1967). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **30**, no 4284 (1968).
182. *Colvin, H. W., Atteberg, J. T. and Ivy, J. T.*: Comparison of the anthrone reagent and a copper-reduction method for determining blood sugar in calves. *J. Dairy Sci.* **44**, 2081—2088 (1961).
183. *Vukov, K.*: Determination of carbohydrates with rapid optical method. *Elelm. Ipar*, **21**, 114—118 (1967). Cité d'après: *Chem. Abstr. (B)*, **67**, 72467 p (1967).
184. *Yoshino, U., Nisizawa, S., Yamauchi, K. and Tsugo, T.*: Methods for determining lactose in cheese and the lactose content in different types of cheese. *Japan. J. Zootech. Sci.* **39**, 85—88 (1968). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **30**, no 2887 (1968).
185. *Spanyar, P., Nedelkovits, J., Ravasz, L. und Törley, D.*: Vergleichende Untersuchungen zur Wertung verschiedener Zuckerbestimmungen. II. *Elelmiszerv. Közl.* **11**, 170—177 (1965). Cité d'après: *Z. Lebensm. Untersuch. -Forsch.* **133**, 40 (1966).
186. *Bayonove, C.*: Etude de trois méthodes de dosage des sucres réducteurs. *Ann. Technol. agric.* **15**, 139—147 (1966). Cité d'après: *Z. Lebensm. Untersuch. -Forsch.* **135**, 281—282 (1968).
187. *Renner, E.*: Der Lactosegehalt der Milch als Indikator für Eutererkrankungen. *Arch. Lebensmittelhyg.* **23**, 25—29 (1972). Cité d'après: *Milchwissenschaft.* **27**, 650 (1972)
188. *Stahlhuth-Klipp, H.*: Beziehungen zwischen der Anzahl somatischer Zellen und dem Lactosegehalt in Viertelgemelken. Kurzfassung eines Vortrages auf der Arbeitstagung 1973 der deutschen Gesellschaft für Milchwissenschaft vom 10.—11. 4. 1973. München. Cité d'après: *Milchwissenschaft* **28**, 584 (1973).
189. *Fleet, I. R., Linzell, J. L. and Peaker, M.*: The use of an auto-analyzer for the rapid analysis of milk constituents affected by subclinical mastitis. *Brit. Vet. J.* **128**, 297—300 (1972).
190. *Walsh, J. P. and Neave, F. K.*: Udder infection and the chemical composition of milk in eight dairy herds. *Ir. J. Agric. Research* **7**, 81—91 (1968). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **30**, no 2784 (1968).
191. *Natzke, R. P.*: Physiological factors affecting mastitis screening tests and milk composition. *Diss. Abstr., Sect. B*, **28**, 405 (1967). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **30**, no 2789 (1968).
192. *Lampo, P.*: Milkability tests. III. The effect of subclinical mastitis caused by staphylococci on milk yield and milk composition. *Vlaams Diergeneeskundig Tijdschrift* **42**, 61—66 (1973). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **35**, no 3230 (1973).
193. *Ingr, I., Pleva, J., Rysanek, D., Jankova, B. and Renda, V.*: Changes in the composition of cows milk which may be used in the diagnosis of subclinical mastitis. *Veterinari Medicina* **18**, 153—164 (1973). Cité d'après: *Dairy Sci. Abstr.* **35**, no 4716 (1973).

Prof. Dr E. Plattner
 Institut de génie chimique
 de l'École 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-Berne