

/ CARACTÉRISATION DE L'HUILE DE COUVERTURE ET DE L'HUILE DE FRITURE DANS LES CONSERVES DE POISSON */*

par GUSTAVE HINARD

Chef du Service des Recherches Techniques de l'Office des Pêches

et MAURICE BOURY

Ingénieur agronome, Chef du Laboratoire de Chimie
et d'Essais Techniques de Paris

Le présent travail fut conçu en commun. C'était donc un légitime hommage à rendre au savant et technicien disparu de placer son nom à la tête de cet article. C'est aussi pour moi un sujet de fierté et d'émotion d'être encore une fois collaborateur de Gustave HINARD.

M. B.

INTRODUCTION

/ Le problème que nous évoquons ici a déjà donné lieu à plusieurs publications, tant en France qu'à l'étranger. Il nous fut posé à nouveau, voici tantôt deux ans, par le Syndicat national des fabricants de conserves de sardines et autres poissons, désireux d'éviter à ses adhérents des poursuites injustifiées et néanmoins de voir réprimer la fraude sur la nature des huiles de conserves, au cas où elle s'exercerait.

La question était limitée aux conserves de sardine et de thon préparées à l'huile d'olive ou prétendues telles.

Dans le cas de la sardine, viennent en considération l'huile de couverture proprement dite, c'est-à-dire l'huile de remplissage des boîtes et l'huile de friture ou de cuisson, qui n'est pas obligatoirement la même que la première (1).

Dans le cas du thon, l'huile de friture n'intervient pas, ce poisson étant toujours cuit dans une saumure. */*

En France, les deux huiles exclusivement employées jusqu'à présent dans la

(1) La cuisson à l'huile n'est d'ailleurs pas le seul procédé employé. Beaucoup de conserves étrangères sont préparées par cuisson de la sardine au four ou à la vapeur. Ce mode de fabrication ne s'est pas encore implanté chez nous, sauf exception, mais il se pourrait qu'on y vint, en raison de ses avantages économiques.

fabrication des conserves de poisson sont l'huile d'olive et l'huile d'arachide. Le problème posé se réduisait donc pratiquement à la recherche de la seconde. Dans cette simplicité apparente, il présentait encore une sérieuse difficulté, à cause de la diffusion dans l'huile végétale d'une quantité variable d'huile de poisson qui vient en modifier les caractères. On a cru pouvoir en conclure à l'impossibilité d'identifier sûrement la nature des huiles de conserves.

Nous pensons démontrer par les résultats de notre étude que le problème n'est pas insoluble dans tous les cas et qu'en particulier il est possible de découvrir l'introduction d'huile d'arachide, en proportion relativement peu élevée, dans une huile de couverture et même, jusqu'à un certain point, de reconnaître en quelle huile, olive ou arachide, les sardines ont été cuites.



Le premier travail important, touchant à la question qui nous occupe, fut effectué en 1918 par COUDURES [1].

Cet auteur, en faisant état des indices physiques ou chimiques usuels et de réactions colorées, estime pouvoir identifier les huiles de couverture. Mais l'application de sa méthode nécessite la connaissance préalable du quantum d'huile naturelle du poisson mis en boîtes et des caractères de celle-ci. Ce sont des données qu'on ne peut pas se procurer après coup, lorsqu'une conserve plus ou moins âgée vient pour examen au laboratoire.

G. HINARD [2], en 1930, a l'occasion d'examiner une conserve étrangère de sprats frits, à titre d'essai, avec une huile de paraffine dite « alimentaire », puis couverts par de l'huile d'olive. Il en profite pour évaluer le pourcentage d'huile de friture passé dans l'huile de couverture.

WEWERS [3] note que l'huile d'olive recouvrant des sardines est susceptible de présenter un indice d'iode anormalement élevé, qu'on ne peut pas attribuer à une adultération de l'huile végétale employée, parce que celle-ci a extrait du poisson des matières grasses ayant un indice très élevé.

C. FACHINI et G. DORTA [4] ont analysé l'huile contenue dans des boîtes de conserves de sardine à l'huile d'olive. Ils remarquent que les valeurs élevées (85,5 à 106) trouvées pour l'indice d'iode proviennent de la matière grasse cédée par les poissons à l'huile de couverture, car celle-ci renferme une bonne proportion d'acide clupanodonique. Ils observent en outre que l'huile de couverture des boîtes absorbe plus d'huile de sardine que l'huile végétale servant à des opérations de cuisson répétées; ce qui montre qu'en immergeant les sardines dans l'huile chaude il se produit une coagulation rapide des matières albuminoïdes qui rend les tissus du poisson partiellement imperméables à l'huile. Puis l'imperméabilité cesse progressivement et des échanges d'huile sont capables de s'effectuer; le passage à l'autoclave peut les favoriser.

Ch. LEPIERRE et A. DE CARVALHO [5] ont présenté au XI^e Congrès de Chimie Industrielle (Paris, 1931) un travail très long et très documenté, résultat de deux années d'expériences. Les données numériques y abondent, relatives à des conserves de sardine, de chinchard, de thon, préparées avec de l'huile d'olive, d'arachide, de soja et des mélanges de ces huiles entre elles, les déterminations analytiques étant faites

aussitôt après la préparation des conserves, puis à divers stades de conservation. Les observations ont porté aussi sur l'influence du mode de fabrication, de la qualité du poisson, de l'époque de pêche. Dans chaque cas, c'est-à-dire sur chaque huile de conserve, il fut déterminé : la densité, l'indice de réfraction, l'acidité, l'indice d'iode, et exécuté les réactions spéciales de caractérisation des huiles de sésame, d'arachide, de coton, de poisson (TORTELLI-JAFFE) ainsi que l'essai BELLIER pour l'huile d'arachide. L'examen des huiles à la lumière de WOOD fut également pratiqué.

Voici les conclusions de ce long mémoire :

1° L'huile d'olive (ou toute autre huile végétale employée : arachide, soja) ne garde pas dans les boîtes les caractères physiques et chimiques fondamentaux qui servent à la distinguer. Les corps gras du poisson se mélangent toujours plus ou moins, et dès le début de la fabrication, avec l'huile de couverture ou de cuisson, et modifient profondément les constantes de celle-ci. Cette diffusion dépend : a) du procédé de fabrication; b) de la qualité du poisson; c) de l'époque de l'année où le poisson est pêché; d) du temps qui s'écoule depuis la fabrication jusqu'à l'ouverture des boîtes. Cette diffusion est inévitable.

2° Les constantes des huiles initiales sont modifiées à tel point que l'on pourrait conclure à la présence, *au début*, non d'huiles pures, mais des mélanges les plus divers.

3° D'une manière générale, l'huile existant dans les boîtes de conserves présente des caractères différents de ceux de l'huile employée comme assaisonnement.

4° Le chimiste chargé du contrôle de l'huile d'assaisonnement doit se rappeler, pour éviter des erreurs d'interprétation et des condamnations injustes, que les huiles de poissons diffusent dans l'huile extérieure.

5° En l'état actuel de l'analyse, il est presque toujours impossible d'affirmer, par l'examen de l'huile des boîtes, quelles ont été au début les huiles pures (olive, arachide, soja) ou le mélange de ces huiles, employés dans la fabrication.

L. ZANCHI et L. CINI [6] établissent une table indiquant les indices de l'huile d'olive pure par rapport à ceux de l'huile prélevée dans des boîtes de sardines. Ils en tirent des observations comparables à celles des auteurs précédents.

Essais préliminaires

Nous avons, au laboratoire de l'Office des Pêches Maritimes, essayé la série des déterminations usuelles, sans autre résultat que l'obscurcissement graduel de la question au fur et à mesure que les données expérimentales s'accumulaient.

Il serait sans intérêt de décrire ici tous nos tâtonnements; nous ne relaterons que les principales observations faites.

ESSAIS PHYSIQUES

L'huile d'arachide ne semble pas pouvoir être dépistée dans une conserve par sa fluorescence propre, comme le montrent les résultats des examens en lumière de WOOD rapportés ci-dessous :

NATURE DE L'HUILE	COULEUR DE LA LUMIÈRE FLUORESCÉE
Huile d'olive pure (1).....	blanc bleuté
— d'arachide pure (1).....	bleu violacé
— de sardine (Bretagne, sept. 1931).....	gris jaunâtre
— de thon (Atlantique, sept. 1931).....	gris jaunâtre
— d'olive 95 % + huile d'arachide 5 %....	bleutée
— de couverture d'une conserve de sardine à l'huile d'olive pure.....	bleu grisâtre
— de couverture d'une conserve de sardines frites à l'arachide, couvertes à l'olive	bleu grisâtre

Une remarque analogue à la précédente peut être faite en ce qui concerne le spectre d'absorption de l'huile d'arachide. Nous avons constaté que les deux huiles végétales, qui nous intéressent, absorbent à peu près semblablement dans la zone la plus réfrangible du spectre visible (observation faite sous une épaisseur de 3 cm.).

ESSAIS DE CARACTÉRISATION DE L'ACIDE ARACHIDIQUE

Les acides gras totaux préparés à partir de l'huile d'arachide renferment une certaine proportion d'un acide saturé, concret : l'acide arachidique. Il nous a donc paru expédient de rechercher une méthode par laquelle l'acide arachidique puisse être caractérisé d'une façon telle que les résultats obtenus ne soient pas influencés par la présence d'une quantité plus ou moins grande d'huile de poisson.

A cet effet, il convenait de s'adresser à des procédés de séparation des acides gras.

a) *Procédé de RENARD* (aux sels de plomb [7]). — C'est un procédé de choix pour un travail de nature essentiellement scientifique, mais il fut jugé d'un emploi trop peu pratique pour être appliqué dans des opérations courantes de contrôle.

b) *Procédé de FACHINI et DORTA* [8]. — Basé sur l'insolubilité relative dans l'acétone des sels de potassium des acides gras concrets; il est un peu long, mais d'une exécution plus agréable que la première méthode.

Les résultats obtenus nous ont montré qu'avec l'huile de poisson — comme avec l'huile d'arachide, mais dans une moindre mesure — la température de précipitation des savons de potassium en solution acétonique et celle de cristallisation des acides concrets en solution alcoolique sont plus élevées qu'avec l'huile d'olive seule.

Voici quelques points de cristallisation (ils ont été fournis par les acides concrets

(1) Echantillon prélevé dans une usine bretonne.

séparés à partir de 10 gr. d'acides totaux et mis en solution dans 100 cc. d'alcool à 90°) :

Huile d'olive pure.....	5°
— d'arachide pure	33°
— de sardine	10°
— de couverture de conserves de sardine (118 jours de conservation) :	
Cuisson olive, couverture olive.....	6°
— arachide, —	8°
— — cov. olive mêlée de 5 % d'arachide	10°

c) *Procédé de JAFFE* [9]. — Fondé sur l'insolubilité des sels de lithium des acides saturés dans l'alcool à 70°, froid; il est moins long que la technique précédente et son exécution est relativement pratique.

Dans le cas de l'huile d'olive seule ou mélangée d'huile d'arachide, nous avons eu de bons résultats, conformes aux indications de l'auteur. Mais avec les huiles de couverture, les résultats ne furent point satisfaisants; ils paraissent très sensiblement influencés par la présence d'huile de poisson.

Voici un exemple (A : température de précipitation des savons de lithium dans l'alcool à 70°; B : température de cristallisation dans 30 centimètres cubes d'alcool à 90° des acides concrets provenant de 10 centimètres cubes d'huile).

	A	B
Huile d'olive pure.....	26°	12°
Huile d'olive mélangée de 5 % d'huile d'arachide.....	26°5	15°5
Couverture d'une conserve de sardine à l'olive pure.....	27°	19°

En résumé, les procédés précités, bien qu'ils soient nettement plus compliqués que l'essai de BELLIER — dont il sera longuement question plus loin — ne dispensent pas de tenir compte de la présence d'huile de poisson dans les huiles de couverture où l'on veut rechercher l'huile d'arachide.

Ces méthodes pourraient peut-être mieux répondre au problème posé si l'on ne déterminait, qu'après des purifications suffisamment soigneuses, les caractéristiques (point de fusion notamment) des acides gras concrets qui auraient été séparés. Mais ces purifications allongent beaucoup la durée des opérations et nécessitent, lorsqu'il y a peu d'huile d'arachide dans l'échantillon analysé, une prise d'essai assez importante, qu'on ne peut pas trouver dans une boîte de sardine.

Examen microscopique des cristaux d'acides gras. — L'acide arachidique cristallise en grosses écailles, assez particulières. Dans le cas de l'huile d'arachide pure, ou d'un mélange d'huile d'olive avec une forte proportion d'huile d'arachide, il est possible en effet de préparer des solutions alcooliques où se produisent des cristallisations d'aspect caractéristique.

Nous avons donc examiné au microscope, avec ou sans appareil de polarisation,

les cristaux d'acides gras formés dans des liqueurs alcooliques, suffisamment refroidies, provenant d'essais de FACHINI ou de BELLIER. Mais nous avons constaté l'impossibilité de différencier de cette façon une huile de couverture contenant une petite proportion d'huile d'arachide de celle qui n'en renferme pas.

Application de l'essai de Bellier aux huiles de conserves (1)

Après avoir exécuté le travail préliminaire au sujet duquel nous venons de faire plusieurs remarques, et sur l'avis de confrères qui, dans un laboratoire industriel, étudiaient le même problème depuis plusieurs années (2), nous nous arrêtàmes à la prise en considération de deux indices vraiment significatifs : l'indice d'iode et l'indice de BELLIER (3). Leur détermination conjuguée permettait le tracé d'un graphique, d'une courbe-limite au delà de laquelle l'addition frauduleuse d'huile d'arachide se fût manifestée.

Mais, par la suite, il nous sembla que les variations naturelles de l'indice d'iode des huiles de poisson, variations dont l'amplitude est encore peu connue, seraient de nature à fausser plus ou moins gravement l'interprétation du graphique. Et des essais multiples nous montrèrent que la seule détermination de l'indice de BELLIER, si elle n'autorise pas toujours une conclusion ferme, permet cependant de résoudre la plupart des cas qui peuvent se présenter en pratique, d'établir en d'autres cas une présomption que des éléments d'information complémentaires pourraient changer en certitude.

Nous examinerons successivement dans ce travail les divers constituants des huiles de conserves, à savoir : l'huile d'olive, l'huile de poisson, l'huile de friture, les mélanges de ces huiles entre elles et l'influence qu'exerce sur le produit final la présence d'huile d'arachide en diverses quantités.

HUILE D'OLIVE. — On sait que l'huile d'olive a un indice de BELLIER toujours bas, quelque peu variable toutefois selon son origine. Pour les huiles françaises, on admet qu'il oscille entre 12° et 14° environ. Depuis longtemps déjà, il est connu que certaines huiles algériennes et tunisiennes ont un BELLIER plus élevé, atteignant 16°. Ch. LÉPIERRE et A. DE CARVALHO [10] ont récemment annoncé le même fait pour des huiles espagnoles et portugaises.

(1) Les données et conclusions qui vont suivre firent l'objet d'une communication à la Société des Experts-Chimistes de France, le 1^{er} mars 1933 (*Ann. Falsif.*, 1933, n° 291).

(2) A ces confrères qui, pour des raisons devant lesquelles nous avons dû nous incliner, veulent garder l'incognito, nous adressons ici un cordial témoignage de gratitude pour l'obligeance qu'ils eurent de nous communiquer leurs travaux, puis de nous procurer une part de nos matériaux d'expérience, enfin de se prêter avec une bienveillance tout amicale au contrôle réciproque de nos résultats.

(3) L'indice d'iode exprime le poids d'iode, en grammes, que peuvent fixer par addition 100 gr. d'huile. En fournissant une indication sur la teneur des corps gras en acides non saturés, il est d'un grand intérêt pour leur classification technique.

L'indice de BELLIER donne la température de précipitation dans l'alcool à 70° des acides gras constitutifs de l'huile examinée. Par suite de son degré exceptionnellement élevé pour l'huile d'arachide, il représente un élément essentiel pour la recherche de celle-ci.

Nous donnons ci-dessous, à titre d'exemples, les résultats obtenus par nous avec des huiles françaises et tunisiennes, de provenance authentique et de pureté garantie, propres à la fabrication des conserves et qui nous ont servi dans nos expériences (1) :

	INDICE DE BELLIER	INDICE D'IODE (WIJS)
	—	—
Huile vierge, Marseille.....	13°	83,2
» vierge, Nice.....	13°	—
» raffinée, Nice.....	16°2	80,6
» première pression, Tunis.....	13°8	—
» extra, Tunis.....	14°	—
» extra, Sfax.....	15°	85,7
» extra, Sousse.....	15°	—
» de Tunisie, procédé Acapulco.....	14°	93

Notons qu'une huile tunisienne de deuxième pression nous a donné un Bellier de 22°; même nombre pour une huile de grignons extraite au trichloréthylène. Dans ces deux cas, du reste, la détermination de l'indice était difficile et ne permettait guère qu'une approximation.

On remarquera l'indice d'iode élevé de l'huile extraite par le procédé ACAPULCO. Un autre échantillon de même désignation nous a donné le même nombre. Cela ne tient aucunement, semble-t-il, au procédé d'extraction, combinaison de moyens mécaniques, mais à l'origine régionale de l'huile. P. DUMAS [11] signale, en effet, que les huiles du Nord tunisien, à une réaction de Bellier négative, ont un indice d'iode variant normalement entre 87 et 92, maximum à 96.

HUILES DE POISSON. — Les huiles de sardine essayées par nous avaient été extraites, par cuisson dans l'eau bouillante, de poissons préalablement étêtés, étripés, saumurés et séchés, c'est-à-dire prêts pour la friture.

L'huile de thon fut prélevée dans une bassine de cuisson ou bien extraite du poisson déjà cuit, prêt à la mise en boîtes.

	INDICE DE BELLIER	INDICE D'IODE (WIJS)
	—	—
A. — Huile de sardine :		
Bretagne, septembre 1931.....	19°5	190
» août 1932 (2).....	19°	199,8
» septembre 1932 (2).....	19°4	192
» octobre 1932.....	18°8	192

(1) Les huiles tunisiennes nous furent gracieusement fournies par l'Huilerie Expérimentale de Tunis ou sous les auspices de l'Office de l'Huile d'olive de la Régence, grâce à la confraternelle entremise de M. MARCILLE, le très distingué directeur du Laboratoire des Services administratifs et de la répression des fraudes à Tunis.

(2) Echantillon préparé par M. DESBROSSES, Chef du Laboratoire de l'Office des Pêches à Lorient,

B. — Huile de thon :

Atlantique, septembre 1931 :

Prise dans bassine de cuisson.....	20°6	—
Extraite du poisson cuit.....	21°	190

On voit que les indices de Bellier des huiles de sardine sont assez proches les uns des autres; de même ceux des huiles de thon. Ils sont beaucoup moins éloignés des indices trouvés pour l'huile d'olive, même les plus bas, que de l'indice de l'huile d'arachide, qui varie peu autour de 40°.

L'indice d'iode, dans ces échantillons, n'a pas accusé d'amples variations. Mais on trouve dans la littérature spéciale des nombres bien différents. Ainsi, dans VILLAVECCHIA [7], l'indice d'iode de l'huile de sardine serait compris entre 160 et 193, celui de l'huile de thon entre 156 et 199 (1). Les nombres obtenus par nous sont donc relativement élevés; il n'est pas sans intérêt de le noter.

MÉLANGES D'HUILE D'OLIVE ET D'HUILE DE POISSON. — Une huile de sardine ayant un BELLIER de 19°5 (indice d'iode 190) fut mélangée en diverses proportions avec deux huiles d'olive : l'une à BELLIER = 16° (B 1), l'autre à BELLIER = 13° (B 2). Les indices obtenus furent les suivants :

				INDICE DE BELLIER		INDICE
				B 1	B 2	D'IODE (WIJS)
H. olive	90 %	+ H. sardine	10 %	16°2	14°2	95,5
»	80 %	+ »	20 %	16°5	15°2	106
»	70 %	+ »	30 %	17°	16°	116,5
»	60 %	+ »	40 %	17°4	16°8	127
»	40 %	+ »	60 %	18°3	—	148
»	30 %	+ »	70 %	—	18°4	158,5
»	20 %	+ »	80 %	19°	—	169

(Indice d'iode calculé en comptant l'huile d'olive pour 85 et l'huile de poisson pour 190).

Le mélange d'huile d'olive avec de l'huile de thon récoltée dans une bassine de cuisson nous a donné :

				INDICE DE BELLIER		INDICE
				B 1	B 2	D'IODE (WIJS)
H. olive	90 %	+ H. thon	10 %	16°2	14°4	95,5
»	75 %	+ »	25 %	16°8	15°8	111

L'addition d'huile de poisson à l'huile d'olive augmente donc bien l'indice de

(1) De forts écarts peuvent avoir pour cause la différence de technique dans la détermination de cet indice. La méthode de WIJS, par exemple, fournit pour les huiles de poisson des nombres très supérieurs à ceux qu'on obtient en suivant la méthode de HÜBL, même en milieu acidifié et en prolongeant le contact.

BELLIER, comme il avait été indiqué avant nous, mais dans une mesure assez faible et qui, par conséquent, ne rend pas impossible la recherche d'une addition frauduleuse d'huile d'arachide en quantité un peu élevée.

HUILE DE FRITURE DE LA SARDINE. — Voici les indices de BELLIER trouvés pour des huiles de friture (olive) prises en fabrication :

Huile avant friture	16°
La même, encore peu usagée	16°4
Huile (autre que ci-dessus) très usagée, ayant servi à frire des sardines relativement grasses	15°2

Eu égard à celui de l'huile initiale, l'indice de BELLIER ne semble donc pas fortement modifié par le chauffage du bain de friture ni par son enrichissement graduel en huile de poisson, même quand d'autres caractères de l'huile sont profondément changés.

Diffusion de l'huile de poisson dans l'huile de couverture

A) *Sardine*. — En septembre 1931, une conserve fut préparée, en présence de l'un de nous, dans une fabrique bretonne, avec un lot de sardines dont échantillon avait été prélevé pour examen de la matière grasse. Les données ci-après permettront d'évaluer le pourcentage d'huile de sardine susceptible de figurer dans l'huile totale de la conserve :

Teneur en matière grasse des sardines frites, prêtes à la mise en boîtes..	12,4 %
Teneur approximative en huile de poisson de la matière grasse totale contenue dans lesdites sardines (calculée d'après l'indice d'iode).....	80 %
Poids moyen d'huile végétale de couverture utilisée pour 100 gr. de poisson..	48 gr.

Le calcul montre que l'équilibre entre les corps gras étant supposé parfaitement atteint, il y aurait environ 10 grammes d'huile de poisson dans 60 grammes d'huile totale, soit 17 %.

C'est la proportion indiquée, treize mois après la préparation, par l'indice d'iode (103) de l'huile de couverture de cette conserve. A ce moment l'équilibre était donc réalisé. D'ailleurs, l'huile *extraite des sardines* d'une boîte âgée de quinze mois avait un indice d'iode (105) sensiblement égal au précédent.

Ajoutons que la conserve en question fut préparée à une époque où d'ordinaire la sardine est particulièrement grasse. Dans ces conditions, on le voit, la proportion d'huile de poisson dans l'huile de couverture n'atteint pas 20 %; et si l'on veut bien se reporter au tableau relatif aux mélanges d'huile d'olive et d'huile de sardine, on constatera qu'une telle proportion n'a pas une influence considérable sur l'indice de BELLIER.

Comme il faut tenir compte des cas extrêmes et se garder une « marge de sécurité », nous admettons que la proportion d'huile de poisson peut monter jusqu'à 30 %. D'après les valeurs de l'indice d'iode, il ne semble pas que dans les conserves de sardines françaises, provenant de diverses usines, examinées à l'Office des Pêches

Maritimes, cette proportion ait été jamais dépassée, ni même atteinte; des observations faites par ailleurs, sur des conserves de fabrication dûment contrôlée, confirment pleinement les nôtres.

B) *Thon*. — Une expérience semblable à la précédente fut exécutée pour la conserve de thon. Voici les nombres significatifs :

Teneur en matière grasse du poisson cuit, séché, prêt à la mise en boîtes..	4 à 9 %
Poids moyen d'huile végétale pour 100 grammes de poisson.....	34 gr.
D'où, proportion possible d'huile de poisson dans l'huile totale de la conserve	10 à 21 %

Au bout de quatorze mois et demi, l'huile retirée des boîtes avait un indice d'iode variant de 90,5 à 97, correspondant seulement à des pourcentages d'huile de poisson compris entre 5 et 12. L'échange des corps gras se fit donc ici beaucoup plus lentement que dans la conserve de sardine. La vitesse peut d'ailleurs en être fortement influencée par la grosseur des tronçons de poisson, variable elle-même avec le format des boîtes.

Pour tabler largement, nous admettrons encore, comme pour la sardine, que la proportion d'huile de thon puisse atteindre 30 % — et cela, dans ce cas aussi, n'influence pas grandement l'indice de BELLIER.

Diffusion de l'huile de friture dans l'huile de couverture de la conserve de sardine

Nous avons vu plus haut que la matière grasse totale des sardines frites contenait environ 80 % d'huile de poisson, soit 20 % d'huile végétale de friture. Il en résulte que cette dernière, une fois l'équilibre réalisé, entraine dans l'huile totale de la conserve pour 4 à 5 %. C'est aussi ce qu'indique approximativement l'indice de BELLIER de conserves préparées, sous le contrôle de l'un de nous, par friture à l'huile d'arachide et couverture à l'huile d'olive.

Or, l'huile de friture même très usagée n'a pas un indice de BELLIER très différent de celui de l'huile initiale, avant usage. Sa diffusion dans l'huile de couverture, pour ce qui est de l'huile de poisson plus ou moins altérée qu'elle peut contenir, n'a donc qu'une influence pratiquement négligeable.

On pouvait se demander s'il n'y aurait pas avantage à examiner, au lieu de l'huile retirée de la boîte, l'huile extraite du poisson égoutté. L'exemple suivant montre qu'il n'en est rien, du moins s'il s'agit de conserves assez anciennes, où la diffusion s'est opérée. D'ailleurs, l'huile de friture recouvre le poisson, elle ne doit pas le pénétrer pendant la cuisson, si l'opération est bien conduite.

	Sardines frites dans l'huile d'olive, couvertes à l'huile d'olive (13 mois)		Sardines frites dans l'huile d'arachide, couvertes à l'huile d'olive (15 mois)	
	HUILE DE COUVERTURE	HUILE DES SARDINES	HUILE DE COUVERTURE	HUILE DES SARDINES
Ind. Iode	102,5	103	103	105
Ind. Bellier	16°4	16°6	17°3	17°6

Application à la recherche de l'huile d'arachide dans les conserves

A) *Sardine*. — Nous avons établi que l'huile d'une conserve de sardine « finie » contient au maximum 30 % d'huile de poisson. Un mélange de 70 % d'huile d'olive à BELLIER élevé (16°) et de 30 % d'huile de sardine (19°5) nous a fourni un BELLIER de 17°. Nous pourrions en conclure qu'un indice supérieur à 17° dénotera la présence d'huile d'arachide. Pour plus de sûreté, et tenant compte de ce que la détermination de l'indice de BELLIER ne se prête pas à une précision rigoureuse, au dixième de degré près, nous élèverons d'un degré la limite et proposerons de considérer comme renfermant de l'huile d'arachide toute huile de conserve ayant un indice de BELLIER supérieur à 18°.

Une huile d'olive à BELLIER bas (13°) additionnée d'huile d'arachide nous donne les indices suivants :

Avec 5 % d'huile d'arachide.....	15°3
Avec 10 % d'huile d'arachide.....	18°6

(On trouve dans VILLAVECCHIA : 19°-20° pour 10 % d'huile d'arachide).

Il s'ensuit que, sans renseignement sur la provenance de l'huile d'olive utilisée, on pourra y déceler sûrement la présence d'huile d'arachide ajoutée en proportion égale ou supérieure à 10 %. Conclusion assez flottante, dira-t-on peut-être. Mais la fraude ne se fait point généralement par dilettantisme, c'est le profit qui la motive. Or, la substitution, *par un fabricant de conserves*, de l'huile d'arachide à l'huile d'olive dans une proportion inférieure au dixième ne semble pas être assez profitable pour qu'on s'y risque.

D'ailleurs, nous avons fixé l'indice limite à 18° en tablant sur une huile d'olive à BELLIER élevé. Il faudrait l'abaisser si l'huile utilisée était à indice faible, *et qu'on pût en avoir un échantillon authentique* ou qu'une information en fit connaître avec certitude l'origine.

En somme, un indice de 18° permettant d'affirmer la présence d'huile d'arachide, un indice compris entre 18° et 16° (nombre fourni par une huile d'olive à bas indice, mêlée de 30 % d'huile de sardine) autorise la suspicion, que pourra confirmer ou infirmer une information ultérieure.

D'après la réglementation en vigueur (Décret du 15 avril 1912, article 18), les conserves de sardines dites « à l'huile d'olive pure » doivent contenir des poissons cuits et couverts avec cette huile. Les conserves dites « à l'huile d'olive » peuvent contenir des poissons cuits dans une autre huile végétale — huile d'arachide, en l'espèce.

Dans une fabrication bien conduite, si le bain d'huile est suffisamment chaud (120°-130°) pour coaguler instantanément et rendre imperméable (pour un certain temps) les albuminoïdes externes, déjà rendus moins pénétrables par la dessiccation partielle, et si le poisson est convenablement égoutté, le pourcentage d'huile de friture dans l'huile de remplissage sera très bas, de l'ordre de 5 %. La simple friture à l'huile d'arachide (avec couverture à l'olive) ne pourra donc, en général, être révélée par le seul examen de l'huile retirée d'une boîte, si l'origine de l'huile d'olive est inconnue. Mais nous estimons qu'en ce cas, un indice de BELLIER

supérieur à 20° dénote avec certitude l'addition d'huile d'arachide à l'huile de remplissage; en effet, un mélange contenant 10 % d'huile d'arachide, 30 % d'huile de sardine et 60 % d'huile d'olive à BELLIER élevé a donné un indice de 20°. Ici encore, la question pourra être serrée de beaucoup plus près, si l'on peut avoir en sa possession un échantillon de l'huile d'olive employée, en tenant compte de ce que l'huile totale peut renfermer jusqu'à 30 % d'huile de poisson.

Dans les cas douteux, il y aura intérêt à déterminer l'indice d'iode, celui-ci fixant les idées sur la proportion réelle d'huile de poisson et permettant donc d'éliminer les cas singuliers.

B) *Thon*. — Nos conclusions pour la conserve de thon seront les mêmes que pour la conserve de sardine : présence certaine d'huile d'arachide si l'indice de BELLIER dépasse 18°; doute (à éclaircir s'il se peut) quand il est compris entre 18° et 16°.

Dans le cas du thon, la seule dénomination « à l'huile d'olive » implique l'absence de toute autre huile végétale, puisque la cuisson à l'huile n'intervient pas.

Voici, pour terminer, quelques exemples d'examen de conserves de fabrication connue. Nous indiquons en *Ba* l'indice de BELLIER de l'huile de remplissage primitive, quand nous en eûmes un échantillon à notre disposition; en *Bb* celui de l'huile retirée des boîtes. On y trouvera la justification de ce qui précède.

NATURE DE LA CONSERVE	ÉPOQUE DE FABRICATION	INDICE DE BELLIER		INDICE D'IODE (huile de conserve)
		B _a	B _b	
A. — CONSERVES DE SARDINES				
Friture olive, couverture olive.....	Septembre (1)	16°	16°4	102,5
— arachide — —	Septembre (1)	16°	17°3	103
— — — — addition- née de 5 % d'arachide.....	Septembre (1)	16°	18°6	101,4
Friture arachide, couverture olive.....	—	—	16°4	115
— — — —	Juin (2)	—	17°6	95
B. — CONSERVES DE THON				
Couverture olive pure.....	Septembre (1)	16°	16°1	94,6
Couvert. olive 87,5 % + arachide 12,5 %.	Septembre (1)	16°	21°6	90,5
Couverture olive pure.....	—	—	14°	94,3

NOTE. — Il est évidemment très important d'exécuter l'essai de BELLIER dans des conditions bien définies et toujours identiques. C'est pourquoi nous croyons utile de décrire en détail la technique suivie par nous. Conformément aux indications de LUERS, confirmées par SHELLEY [12], nous avons soin d'ajouter à la solution alcoolique

(1) Analysée au bout de 13 mois.

(2) Analysée au bout de 2 ans.

trois gouttes d'acide acétique cristallisable. Ainsi que ces auteurs l'ont constaté pour les huiles d'olive à indice élevé, nous avons observé que ce léger excédent d'acide abaisse très légèrement l'indice des huiles de poisson ou des mélanges de ces huiles avec l'huile d'olive.

RÉACTIFS

1° Alcool à 90° et alcool à 70°.

2° Potasse alcoolique : dissoudre 8 grammes de potasse à l'alcool dans 8 centimètres cubes d'eau; compléter à 100 centimètres cubes avec de l'alcool à 90°.

3° Acide acétique dilué : étendre 1 volume d'acide acétique cristallisable avec 2 volumes d'eau.

TECHNIQUE

Préparation de la solution alcoolique d'acides gras. — Dans une fiole de 100 centimètres cubes, introduire à la pipette 1 centimètre cube ou peser 0 gr. 92 d'huile; ajouter 5 centimètres cubes de potasse alcoolique, mettre sur la fiole un bouchon de caoutchouc muni d'un long tube de reflux, chauffer au B.M. bouillant, en agitant, jusqu'à saponification complète (4-5 minutes).

Refroidir jusqu'à 25° environ; ajouter 1 centimètre cube et demi d'acide acétique dilué, plus 3 gouttes d'acide acétique cristallisable, puis 50 centimètres cubes d'alcool à 70°. Fermer la fiole avec un bouchon traversé par un thermomètre. Agiter. S'il reste des matières concrètes, chauffer au B.M. en agitant, jusqu'à dissolution (ne pas dépasser 60°).

Même par chauffage, on n'obtient pas une solution bien claire dans le cas des huiles de conserves. A la solution suffisamment chaude, mêler une légère pincée de talc, puis filtrer dans une petite fiole, munie ensuite d'un bouchon avec thermomètre gradué en cinquième de degré.

Enfin, la solution alcoolique limpide est refroidie convenablement pour la détermination du point de trouble.

Définition du point de trouble. — Le point de trouble correspond à la température à laquelle apparaît un trouble cristallin — et non un louche opalescent — grenu, assez faible, mais qui devient bien marqué quand la solution est maintenue pendant quelques minutes à la même température.

Mode d'éclairage. — Deux modes d'éclairage sont particulièrement propices et donnent des résultats comparables.

1° Eclairage naturel. — Se placer devant une fenêtre non ensoleillée. L'ombre projetée par les barreaux de la fenêtre permet d'observer le point de trouble de la meilleure façon.

2° Eclairage artificiel. — La fiole est amenée très près d'une lampe, qui l'éclaire latéralement par rapport à l'observateur. Une garniture empêche les rayons lumineux de frapper directement les yeux de l'observateur ainsi que le fond clair — mur par exemple — devant lequel se fait l'examen.

Conditions du refroidissement. — 1° Le poisson mis en conserve a été frit dans de l'huile d'arachide, mais a dû être couvert avec de l'huile d'olive (cas des « Sardines à l'huile d'olive »).

La solution est amenée, puis maintenue pendant cinq minutes à 20° C. En principe, le trouble ne doit pas se manifester à cette température.

2° Le poisson a dû être frit et couvert avec de l'huile d'olive (cas des « Sardines à l'huile d'olive pure »).

La solution est d'abord gardée durant cinq minutes à 18°, puis, s'il n'y a pas eu de trouble à cette température, pendant cinq autres minutes à 16°.

Si le trouble ne se manifeste pas encore à 16°, on ne peut pas soupçonner la présence d'huile d'arachide. S'il se produit déjà à 18°, la conserve ne peut pas être dénommée : « à l'huile d'olive pure ».

Remarques. — Dans tous les cas, pour connaître exactement le point de trouble, après réchauffage s'il y a lieu, la solution est mise à refroidir très lentement (à raison de 0°5 par 5 minutes environ) à partir d'une température suffisamment élevée. Dès que l'on croit discerner la naissance du trouble, on maintient la fiole pendant quelques minutes à température constante pour se rendre compte si le point de trouble est atteint ou s'il est nécessaire de poursuivre le refroidissement.

Pour plus d'assurance, on peut répéter la détermination, après réchauffage.

Mars 1933.
