

RECHERCHES TECHNIQUES

/ TRAITEMENT DES DÉCHETS DE POISSON ET UTILISATION DES SOUS-PRODUITS⁽¹⁾ /

par Gustave HINARD

Chimiste-conseil de l'Office des pêches maritimes

II. — LES HUILES DE POISSON

/ Dans une étude précédente, j'ai examiné les principales sortes de déchets de poisson que les industriels français ont à traiter et exposé les divers modes opératoires qui s'offrent à eux pour la préparation de farine ou d'engrais.

Il sera question dans les pages qui vont suivre des huiles que contiennent ces déchets et que l'on peut en extraire. Je ne m'attacherai donc pas à décrire toutes les huiles d'animaux marins (ou seulement de poissons) connues jusqu'à présent. Beaucoup d'entre elles n'ont aucun intérêt pratique, d'autres n'intéressent que les industriels des pays étrangers où les animaux producteurs sont capturés. Si, chemin faisant, il est parlé d'huiles qu'on ne prépare pas en France et qui vraisemblablement n'y seront jamais préparées, ce n'est qu'à titre d'exemple, pour éclairer tel ou tel point relatif à la constitution des huiles en général, à leurs propriétés ou à leurs usages. D'ailleurs tout se tient en ce domaine et il est possible qu'un progrès accompli dans l'extraction ou dans le raffinage de l'huile de menhaden, je suppose, ait un jour d'heureuses conséquences dans la fabrication de l'huile de hareng ou de thon . /

Les huiles de poisson prennent en technologie et dans le commerce une place de plus en plus grande. On peut bien dire que certaines d'entre elles sont connues et utilisées de tout temps. Mais de nos jours leur importance s'est grandement accrue, grâce à l'intensification de la pêche maritime mondiale, au perfectionnement de la technique en vue du rendement maximum dans la production et de l'amélioration en qualité. En outre le marché des corps gras est devenu de plus en plus exigeant, il en réclame et absorbe des quantités toujours croissantes. Quoique, d'une manière générale, les huiles de poisson industrielles soient situées assez bas sur l'échelle des matières grasses, à cause de leurs sérieux désavantages en beaucoup de cas, elles trouvent cependant

(1) V. *Rev. Trav. Off. pêches mar.*, t. II, fasc. 4.

preneur et rien n'indique, à l'heure actuelle, qu'il y ait inconvénient à en augmenter encore la production, particulièrement en France, où les importations annuelles atteignent un chiffre élevé. Je fais abstraction de certaines « crises » que connaît le négoce de tous les produits naturels ou fabriqués et dont la cause est souvent artificielle.

Beaucoup de travaux scientifiques sont publiés chaque année sur ces huiles, dont la première étude systématique est due à notre grand CHEVREUL. Il semble à première vue que les recherches purement théoriques faites dans cette voie ne puissent en aucune manière intéresser le fabricant. Ce serait erreur que de le croire. Non seulement l'étude scientifique des huiles de poisson a permis d'établir pour leur préparation quelques règles utiles, mais encore, ainsi que l'a fort bien fait ressortir Em. ANDRÉ dans l'une de ses remarquables conférences au Collège de France (1), ce n'est que grâce à une telle étude qu'on peut espérer en modifier les caractères, pour les rendre aptes à des usages où par nature elles sont impropres ou médiocres.

Il conviendrait donc, dans un travail documentaire complet sur les huiles de poisson, de faire une grande place à la relation de ces recherches ou expériences. Mais la matière est extrêmement abondante et il ne s'agit ici, rappelons-le, que d'une monographie technique. Je me bornerai donc à prélever dans la bibliographie scientifique les éléments d'intérêt immédiat pour nos industriels, les données qu'il leur est nécessaire ou vraiment utile de posséder, laissant de côté tout ce qui n'est intelligible ou précieux à connaître qu'aux hommes de laboratoire. Il faudra bien pourtant faire une petite incursion dans le domaine de la chimie des corps gras, faute de quoi certains points de technique demeureraient dans une opaque obscurité. Cela est vrai surtout pour ce qui concerne la conservation des huiles, leur raffinage et leur transformation en vue de différents emplois.

Quant aux procédés techniques eux-mêmes, qui sont nombreux si l'on en considère toutes les variantes, mais qu'on peut aisément ramener à quelques types, je me suis efforcé d'en simplifier l'exposé en élaguant les détails superflus de construction ou de conduite des appareils, qu'on se procurera aisément dans les notices des constructeurs. Au surplus, une partie du matériel employé dans la fabrication ou le traitement des huiles de poisson est bien connu, étant d'un usage courant dans l'industrie des corps gras.

Enfin j'ai passé absolument sous silence l'analyse de ces huiles, pour laquelle, d'ailleurs, on s'adresse aux méthodes générales d'analyse des matières grasses. Ce n'est pas l'affaire de l'industriel, mais du chimiste. Mais je n'ai pas cru pouvoir m'abstenir de quelques considérations sur les indices que l'on détermine couramment et que le praticien doit savoir interpréter.

Une remarque, à propos de la documentation. Elle est, sur les huiles de poisson, très touffue. Les données en sont souvent discordantes. Il suffit, pour s'en rendre compte, de compulsier les tableaux de « constantes » dressés, au prix d'un labour énorme et auquel je rends sincèrement hommage, par MARCELET dans son ouvrage sur *Les huiles d'animaux marins*. Pour les huiles le plus fréquemment examinées, c'est un véritable fatras qui déconcerte le chercheur. Dans la majorité des cas, quand il s'agit d'huiles fabriquées industriellement, on ne possède sur elles aucune information précise, on ne saurait même affirmer qu'il s'agit d'huiles authentiques, on ignore tout de leur mode de préparation, des traitements qu'elles ont subis, de leur âge, etc., souvent

(1) Conférences faites au Collège de France, laboratoire de M. le Professeur Ch. MOUREU, les 3 et 10 février 1923. — V. du même auteur: Production et usages des huiles d'animaux marins, *Chimie et Industrie*, 1923, t. 10, n° 3.

même des méthodes appliquées à leur analyse (et qui peuvent, pour certains *indices*, fournir des résultats très différents). Il est difficile, dans ces conditions, de s'appuyer utilement sur des nombres. Une bonne part de ces soi-disant documents serait à évincer comme sans valeur. En tout cas n'y faut-il recourir qu'avec une extrême circonspection et ne doit-on pas tenir pour « normaux » ou « moyens » des indices observés une fois et qui précisément furent insérés dans une publication à cause de leur caractère exceptionnel.

On a coutume de dire que les usages des huiles de poisson sont limités. C'est exact. Mais on pourrait en dire autant de beaucoup de corps gras d'autre origine. Et certains d'entre eux, aujourd'hui d'une importance industrielle considérable, ne furent-ils pas tenus pendant longtemps pour inutilisables ? Le coprah en est un exemple frappant. Au fur et à mesure que la technique progresse, la gamme des matières premières usinables s'allonge. Inversement, quand une matière première vraiment intéressante, c'est-à-dire abondante et à un prix avantageux, est offerte à une industrie, celle-ci finit toujours par trouver le moyen de l'utiliser. Voyez la résine en savonnerie, les huiles durcies dans l'alimentation ; bien d'autres exemples seraient à citer.

Sur ces emplois des huiles de poisson je me suis borné à des généralités. Sinon il eût fallu composer un véritable traité. Peut-être par la suite reviendra-t-on avec plus de détails sur tel ou tel usage, comme celui des huiles de poisson en peinture, en savonnerie ou dans l'industrie du cuir. Il ne s'agit présentement que de faire connaître ou de rappeler aux fabricants d'huile dans quelles directions ils peuvent proposer leurs produits et, dans chacune de ces directions, quels caractères fondamentaux on en exige.

Constitution chimique et propriétés

GLYCÉRIDES

Comme les autres huiles ou graisses d'origine animale ou végétale, la plupart des huiles d'animaux marins sont constituées par des éthers glycériques d'acides gras, qui en forment la quasi-totalité.

Ces corps sont aussi dénommés triglycérides, parce qu'ils résultent de la combinaison d'une molécule de glycérine et de trois molécules d'acide. Toutes les affinités chimiques des substances combinées y sont satisfaites : de là le nom de corps gras *neutres* donné à ces combinaisons ou à leurs mélanges.

La diversité de caractères des corps gras neutres tient d'une part à la nature des acides gras combinés à la glycérine et d'autre part à la différence des proportions relatives des mêmes glycérides entrant dans leur constitution. Certains de ces glycérides sont solides (ou *concrets*) à la température ordinaire ; d'autres sont liquides. Suivant que les uns ou les autres domineront, nous aurons une graisse plus ou moins dure, ou une huile plus ou moins fluide.

La glycérine est une espèce chimique définie. Elle est la même, quel que soit le corps gras d'où on l'ait extraite.

Chimiquement, et pour ce qui touche à notre sujet, les acides gras se distinguent entre eux par leur poids moléculaire et par leur degré de *saturation*.

Les acides de la série grasse à poids moléculaire très bas sont liquides à la température

ordinaire et fournissent avec la glycérine des éthers-sels (esters) pareillement liquides. Au fur et à mesure qu'on monte dans la série, d'un homologue à l'autre, le point de solidification ou de fusion s'élève. Ainsi :

- l'acide butyrique, $C^4H^8O^2$, p.m. 88, est liquide et se solidifie à -19° ;
- l'acide caprylique, $C^8H^{16}O^2$, p.m. 144, est liquide et se solidifie à $+12^\circ$;
- l'acide palmitique, $C^{16}H^{32}O^2$, p.m. 256, est solide et fond à $+62^\circ$;
- l'acide stéarique, $C^{18}H^{36}O^2$, p.m. 284, est solide et fond à $+69^\circ$.

Les triglycérides (butyrine, capryline, palmitine, stéarine, etc.) participent des propriétés physiques de leurs acides gras. Mais leurs points de fusion sont beaucoup moins nets, à plus forte raison ceux de leurs mélanges, et c'est pourquoi dans les transactions commerciales, quand le point de fusion doit déterminer la valeur de la marchandise, c'est celui des acides gras (titre) qui est visé.

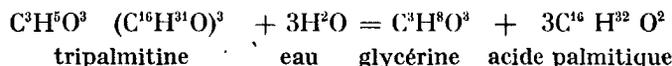
L'acide palmitique, l'acide stéarique, qui se rencontrent dans tous les corps gras d'origine animale ou végétale, sont des acides gras saturés, de formule générale $C^nH^{2n}O^2$. L'acide oléique qui les accompagne toujours, est un acide non saturé, de formule $C^{18}H^{34}O^2$, soit $C^nH^{2n-2}O^2$, dans la molécule duquel deux atomes de carbone voisins se trouvent réunis par une *double liaison* ou *liaison éthylénique* (1) :



Quoique son poids moléculaire (282) soit presque égal à celui de l'acide stéarique, il est liquide à la température ordinaire et ne se solidifie qu'à $+4^\circ$, pour fondre ensuite vers 14° . En règle générale, à poids moléculaire égal, la présence d'une double liaison dans la molécule abaisse notablement le point de solidification ou de fusion.

D'autres acides gras, appartenant aux séries dites linoléique et linolénique, possèdent deux et trois de ces doubles liaisons. Dans les huiles de poisson existent des acides à 4 et 5 doubles liaisons. On les dit *fortement non saturés* et leur présence est caractéristique de ces huiles. La découverte du premier de ces acides est due au savant TSUJIMOTO qui l'isola de la sardine du Japon (*Clupanodon melanostictus*) et lui donna le nom d'acide clupanodonique ; sa formule est $C^{22}H^{34}O^2$ (soit $C^nH^{2n-10}O^2$). Malgré son poids moléculaire de 330, il constitue à l'état de pureté un liquide non solidifié à -40° , s'épaississant à -50° , prenant à -78° la consistance de la vaseline. Il a une forte odeur de poisson et c'est d'ailleurs aux acides de cette série que TSUJIMOTO et d'autres savants après lui ont attribué l'odeur *sui generis* des huiles d'animaux marins. TSUJIMOTO a pu extraire de certaines algues marines des acides gras ayant le même caractère.

Sous diverses influences la molécule du glycéride peut se scinder, avec fixation d'une molécule d'eau, et régénérer ses deux constituants, glycérine et acide gras, à l'état libre.



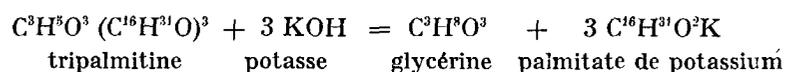
Il en résulte une acidification du corps gras (la glycérine étant elle-même un alcool, chimiquement neutre). Ce phénomène d'*hydrolyse* auquel tous les corps gras neutres sont soumis

(1) Ainsi nommée parce que l'hydrocarbure le plus simple renfermant une double liaison dans sa molécule est l'éthylène, $H^2C = CH^2$.

dans les conditions habituelles de conservation, s'accomplit par voie physico-chimique (action de la lumière, de l'oxygène et de l'humidité de l'air, chauffage sous pression en présence d'eau) ou par voie fermentative (action des lipases, diastases sécrétées par certains organes des animaux supérieurs, notamment des poissons eux-mêmes, et par des microbes ou des moisissures).

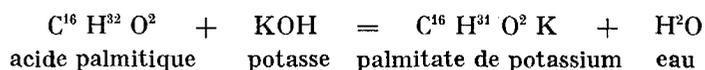
Il s'ensuit immédiatement que la bonne conservation d'une huile exige qu'elle soit mise à l'abri de la lumière et de l'air et qu'elle soit parfaitement débarrassée des éléments organiques, en suspension ou dissous dans l'eau, propres à lui apporter des lipases ou des microbes qui en produisent. Cela est particulièrement important pour les huiles de poisson, qui s'acidifient avec beaucoup plus de facilité que la plupart des autres corps gras naturels.

Si l'on traite à chaud une matière grasse neutre par un hydrate métallique énergique (potasse, soude, ammoniaque, chaux) la molécule grasse est scindée, comme dans le cas de l'hydrolyse simple, mais alors le métal de l'hydrate métallique se combine avec l'acide gras libéré pour former un sel, un savon. Cela constitue la *saponification*. Le même nom est donné quelquefois au dédoublement du corps gras par hydrolyse.



Les savons de potasse, de soude, d'ammoniaque sont solubles dans l'eau ; ceux de chaux, de magnésie et tous autres sont insolubles.

Dans le cas d'une huile acidifiée, les acides gras libres se combinent directement avec le métal de l'hydrate métallique. Il en résulte la *neutralisation* des huiles.



Cette neutralisation peut être effectuée, dans certaines conditions de concentration et de température, avec les carbonates alcalins ; elle s'accompagne alors d'un dégagement de gaz carbonique.

L'existence d'une double liaison dans une molécule grasse la rend apte à fixer, par addition pure et simple, deux atomes d'un élément chimique monovalent (hydrogène, iode, brome, chlore, etc.) ou un atome d'élément bivalent (oxygène en particulier).

— C = C — donnera par addition d'hydrogène — HC — CH — ou par addition d'oxygène — C — O — C —, composés saturés, ne possédant plus que des liaisons simples. Chaque double liaison jouissant de la même propriété, plus elles seront nombreuses dans la molécule, plus grande sera l'aptitude de celle-ci à l'absorption d'atomes étrangers. Ainsi, la molécule d'acide oléique pourra fixer deux atomes d'hydrogène, la molécule d'acide linoléique quatre, la molécule d'acide clupanodonique dix.

Cette propriété des acides gras non saturés est couramment utilisée en analyse pour la recherche ou l'identification de certains corps gras (indice d'iode, de brome) et dans l'industrie, à cause des propriétés particulières de certains composés d'addition (huiles hydrogénées, oxydées, sulfonées). Les huiles de poisson, dans la constitution desquelles entrent des acides gras fortement non saturés, présentent à un très haut degré la faculté de donner naissance à de tels composés. Cela explique entre autre choses leur facilité d'oxydation.

Il est possible aussi que sous certaines influences physiques les doubles liaisons s'ouvrent pour donner lieu à de nouveaux arrangements moléculaires, d'où résulte notamment la formation

de produits *polymérisés*, dont les molécules constituantes proviennent de l'agrégation de plusieurs molécules primitives. Or, plus la molécule est lourde, plus le point de fusion ou de solidification est élevé ou, pour les températures auxquelles le corps reste liquide, plus sa viscosité augmente. C'est ce qui arrive pour les huiles polymérisées.

Les phénomènes sont parfois complexes. Ainsi, on admet aujourd'hui, comme conclusion au moins temporaire des recherches faites en ces dernières années sur les huiles siccatives, que la *dessiccation* de ces huiles (auxquelles peuvent être rattachées les huiles de poisson) c'est-à-dire la formation d'une pellicule solide, procède d'une oxydation accompagnée de polymérisation.

MATIÈRES INSAPONIFIABLES

A côté des glycérides d'acides gras, les huiles de poisson renferment d'autres corps qui, la plupart du temps, n'y figurent qu'en minime proportion et que l'on trouve dans la partie *insaponifiable* de ces huiles.

Citons tout d'abord le *cholestérol* (autrefois nommé la cholestérine) que l'on rencontre dans tous les corps gras d'origine animale. C'est un alcool, de formule $C^{26}H^{44}O$, dont les caractères sont très voisins de ceux du phytostérol qui existe dans les huiles et graisses végétales. A dire vrai, on suppose depuis longtemps qu'il n'y a pas un seul cholestérol (ni un phytostérol unique) mais une grande variété de *stérols*, ayant la même formule moléculaire brute, mais isomères les uns les autres et, par suite, doués de certains caractères distinctifs. Des travaux récents, provoqués par les propriétés singulières du cholestérol irradié, ont justifié cette supposition. Il semble maintenant probable, sinon acquis, que chaque corps gras, animal ou végétal, renferme un stérol spécifique.

On trouve dans les huiles d'animaux marins, en combinaison avec des acides, d'autres alcools supérieurs et des glycols (corps possédant deux ou plusieurs fois la fonction alcoolique, comme la glycérine ou glycérol) mais c'est surtout dans les huiles de squalés ou de cétacés.

Dans l'huile de certains squalés se trouve à haute dose un hydrocarbure, le squalène, soupçonné en 1913-1914 par le chimiste français H. MARCELET, isolé et décrit simultanément en 1916 par CHAPMAN, en Angleterre et par TSUJIMOTO, au Japon. L'huile de *squalus mitsukurii* Jordan et Snyder en renferme environ 85 %, sur 90 % d'insaponifiable total. Le squalène, de formule $C^{30}H^{50}$ (TSUJIMOTO) ou $C^{29}H^{48}$ (CHAPMAN) (1), soit C^nH^{2n-10} , possède six doubles liaisons, la formule générale des hydrocarbures saturés de la série grasse étant C^nH^{2n+2} . Ainsi que les acides gras non saturés, il peut fixer de l'hydrogène, de l'iode, du brome, de l'oxygène, etc. et il est susceptible de polymérisation. On ne le trouve pas, ou bien il n'existe qu'à l'état de traces, chez les poissons ou dans les déchets qu'ont ordinairement à traiter les industriels français.

Pour résumer ces considérations théoriques sur la constitution des huiles de poisson, je reproduis ici un tableau dressé par Em. ANDRÉ (*loc. cit.*). L'auteur y a réuni les corps dont l'existence dans les huiles d'animaux marins peut être tenue pour démontrée et qui ne se trouvent que dans ces huiles, ce qui ne veut pas dire dans toutes. Si l'on considère qu'à côté de ceux-ci on trouve,

(1) TSUJIMOTO dénomma squalène le corps isolé par lui; CHAPMAN donna le nom de spinacène à l'hydrocarbure qu'il avait découvert. Em. ANDRÉ et H. CANAL concluent d'une étude faite par eux à ce sujet (en 1925) que squalène et spinacène sont tous deux un mélange de deux hydrocarbures qui auraient, d'après leurs analyses, une condensation variant entre C^{28} et C^{31} . La question n'étant pas absolument tranchée, j'appellerai squalène cet hydrocarbure ou ce mélange et m'en tiendrai à la formule de Tsujimoto, en C^{30} .

en proportions variables, les autres constituants généraux des corps gras, on reconnaîtra que la faune marine doit nous fournir une très riche variété de produits et que sous la dénomination générique d'huiles de poisson figurent des corps ayant, certes, beaucoup de propriétés communes, mais aussi bien des caractères distincts et qui, par conséquent, sont susceptibles de différentes applications techniques.

CONSTITUANTS PARTICULIERS DES HUILES D'ANIMAUX MARINS
(d'après Em. ANDRÉ)

ACIDES GRAS :

a) Saturé	Acide phocénique	$C^5 H^{10} O$
b) Faiblement non saturés....	Acide physétoléique	$C^{16} H^{30} O^2$
	— zoomarinique.....	$C^{16} H^{30} O^2$
	— gadoléique.....	$C^{20} H^{38} O^2$
c) Fortement non saturés....	Acide thérapeque..	$C^{18} H^{28} O^2$
	— arachidonique.....	$C^{20} H^{32} O^2$
	— clupanodonique.....	$C^{22} H^{34} O^2$

ALCOOLS :

a) Saturés.....	Alcool hexadécylique	$C^{16} H^{34} O$
	— octodécylique (éthyl).....	$C^{18} H^{38} O$
b) Non saturé ..	Alcool oléylique	$C^{18} H^{36} O$
c) Glycols	Glycol batylique (saturé).....	$C^{20} H^{42} O^3$
	— sélachylique (non saturé).....	$C^{20} H^{40} O^3$
d) Alcools résineux fortement non saturés (huile de <i>stereolepsis ischigani</i> , Hilgendorf)		

CARBURES D'HYDROGÈNE :

Fortement non saturé	Squalène
Saturé	Iso-octodécane

Il faudrait ajouter à cette liste plusieurs autres corps, découverts depuis qu'elle fut dressée. C'est ainsi que MARCELET a isolé de l'huile d'un dauphin, *Dorosoma nasus* Bloch, un acide gras pour lequel il a proposé le nom d'acide dorosomique; que TOYAMA et TSUCHIYA ont découvert dans l'huile de sardine du Japon un nouvel acide fortement non saturé, nommé par eux acide hiragonique; que TSUJIMOTO, dans l'huile de crabe du Japon, a trouvé un nouvel alcool non saturé; qu'un autre alcool non saturé (alcool érucénylique) fut isolé par Mlle FRANÇOIS de l'huile de spermaceti; etc. Je m'abstiendrai d'entrer dans plus de détails à ce sujet, quel qu'en soit l'intérêt scientifique, pour ne pas allonger outre mesure ces considérations générales.

INDICES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

S'il est utile, indispensable même que les savants poursuivent des études comme celles dont il vient d'être parlé, afin que nous connaissions de mieux en mieux la constitution intime des huiles que nous aurons à travailler, il n'en reste pas moins que pratiquement l'examen d'une huile quelconque, au laboratoire, peut se borner à la mesure de certains indices physiques ou chimiques, souvent et bien improprement dénommés « constantes ». Dans la plupart des cas, la nature de l'huile étant connue ou supposée, ces mesures suffisent au technicien pour se rendre

compte de la valeur de l'huile qu'il vient d'extraire, qu'on lui propose ou qu'il va employer. La description des méthodes de laboratoire ne saurait évidemment trouver place ici. Mais il n'est sans doute pas inutile de rappeler la signification des indices les plus courants, ne serait-ce que pour faire prendre garde à certaines erreurs d'interprétation.

Densité ou poids spécifique.

C'est une détermination que l'on fait couramment, en vertu d'une vieille habitude, et qui le plus souvent ne sert pas à grand'chose. En effet, les huiles de toute origine ont des densités très voisines les unes des autres ; chaque sorte d'huile n'a pas toujours exactement la même densité ; en définitive, le mélange de deux huiles d'origine différente pourra fort bien avoir une densité normale pour l'une ou l'autre considérée seule. Sauf si l'on constate de grands écarts, ce qui est plutôt rare, la mesure de la densité ne peut renseigner à elle seule sur la véritable nature d'une huile. Elle peut avoir néanmoins son utilité pour s'assurer, en dehors de toute analyse chimique, de la régularité d'une fourniture. Et c'est une détermination facile à faire, à l'atelier ou au bureau de réception.

La densité varie avec la température, diminuant quand celle-ci monte et inversement. On la détermine ordinairement à 15°C. Sinon la température de l'essai doit être indiquée.

Indice de réfraction.

Cette mesure a déjà plus de valeur, car il y a des écarts sensibles entre certaines huiles qui pourraient être frauduleusement mélangées. On se servait autrefois pour cela, en France, de l'oléoréfractomètre Amagat et Jean, en Allemagne, du butyroréfractomètre de Zeiss, gradués arbitrairement d'après une huile type. Leur usage n'est pas entièrement aboli, mais ils tendent de plus en plus à être remplacés, même dans les laboratoires commerciaux ou industriels, par d'autres instruments, le réfractomètre d'Abbe ou celui de Féry (celui-ci plus employé en France). La notation des premiers instruments et des deux autres n'est pas la même : c'est pourquoi je m'arrête à ce détail. De plus, tandis qu'avec l'oléoréfractomètre on mesurait l'indice des corps gras liquides à la température de 22°C., l'usage s'établit, en se servant des derniers instruments, d'opérer à 40° ; mais ce n'est pas toujours le cas. Or l'indice de réfraction est pour une part fonction de la température. Il convient donc, lorsqu'on compare entre eux des indices de réfraction, de s'assurer qu'ils ont bien été pris à la même température, laquelle doit toujours être indiquée sur le bulletin d'analyse.

Indice de saponification (ou de Kœttstorfer).

C'est le poids, en milligrammes, de potasse caustique (KOH) nécessaire pour transformer en savon neutre les acides gras totaux contenus dans 1 gramme d'huile.

L'indice de saponification varie notablement suivant les différentes espèces de corps gras. Pour les huiles *ne contenant pas de doses importantes d'insaponifiable*, les variations sont pourtant de peu d'ampleur, comme il est facile de se l'expliquer. En effet, cet indice est fonction du poids moléculaire des acides gras en présence. Or, par exemple, 1 gr. d'acide palmitique (p. m. 256) nécessite pour la formation d'un savon neutre 218 mgr. de potasse ; l'acide stéarique (p. m. 284) en nécessite 197 mgr ; l'acide oléique (p. m. 282) 198 mgr. Comme les glycérides de ces acides figurent pour la part la plus importante dans la composition des huiles, et dans des proportions

relatives assez peu différentes, il en résulte un indice de saponification global qui, pour une huile de même sorte ou d'une huile à une autre, n'éprouve pas de grands changements. Notons cependant que 1 gr. d'acide clupanodonique (p. m. 442) n'exige que 136 mgr. de potasse. L'existence dans les huiles de poisson de cet acide et d'autres à poids moléculaire très élevé aura donc pour effet d'en abaisser l'indice de saponification.

La détermination de cet indice permet, sinon d'identifier une huile, du moins de la classer. S'il est anormalement bas, c'est que l'huile en cause renferme une quantité abondante de substances insaponifiables. On y soupçonnera donc la présence d'une huile minérale — à moins qu'il ne s'agisse d'une huile riche en squalène, pure ou mêlée à une huile de poisson (1).

Il est à peine besoin de dire quel intérêt présente pour le savonnier l'indice de saponification de l'huile qu'il va mettre en œuvre, puisque le rendement de sa fabrication en dépend.

Indice d'acide ; acidité.

L'indice d'acide exprime le poids, en milligrammes, de potasse caustique (KOH) nécessaire pour neutraliser les *acides libres* contenus dans 1 gramme d'huile.

C'est une notion assez récente. Elle n'a pas supplanté, dans les usages commerciaux et industriels, l'ancienne notion de l'acidité, qui se définit ainsi : poids, en grammes, d'acides gras libres, exprimés en acide oléique, pour 100 gr. d'huile.

On passe facilement par le calcul de l'une à l'autre. Le poids moléculaire de l'acide oléique est de 282 ; celui de la potasse, de 56. Chaque milligramme de potasse équivaut donc sensiblement à 5 mgr. d'acide oléique ; inversement, 1 mgr. d'acide oléique équivaut à 0,2 mgr. de potasse. Il s'ensuit que le nombre exprimant l'indice d'acide est le double du nombre exprimant l'acidité pour 100.

Cette détermination est souvent importante en pratique, car le degré d'acidité de l'huile peut influencer sa valeur marchande, surtout lorsqu'il s'agit d'huiles médicinales ou même vétérinaires. Les huiles de foie très pures, fraîchement préparées avec des matières premières en bon état de conservation, ont une acidité très faible, ordinairement inférieure à 0,5 %. On peut admettre, quoiqu'il n'y ait rien de nettement fixé à cet égard — du moins par la pharmacopée française — qu'une huile médicinale ne devrait pas avoir une acidité supérieure à 1 %, limite généralement admise pour les huiles comestibles de bonne qualité. Dans l'industrie, la teneur des huiles en acides libres a plus ou moins d'importance suivant l'usage auquel on les destine.

Indice d'iode.

Celui-ci exprime le poids d'iode, en grammes, que peuvent fixer par addition 100 gr. d'huile (indice externe) ou d'acides gras extraits de l'huile (indice interne). Le plus généralement on se borne à déterminer l'indice d'iode de l'huile, du moins lorsque celle-ci ne contient qu'une quantité négligeable de substances insaponifiables.

De tous les indices chimiques des corps gras, c'est assurément l'indice d'iode qui a donné lieu aux plus nombreuses recherches et aux plus doctes discussions. L'ère n'en est point close.

(1) C'est d'ailleurs à l'anomalie de l'indice de saponification de certaines huiles qu'on doit la découverte du squalène, leur authenticité n'étant pas douteuse. Mais auparavant on avait tenu pour falsifiées (par addition d'huile minérale) des huiles de squalés livrées au commerce, conclusion contre laquelle les fournisseurs avaient bruyamment protesté. La science n'est infallible que progressivement.

Il existe en effet plusieurs méthodes pour la détermination de cet indice (méthode de HUBL, la première en date, de WIJS, de HANUS, de MARGOSCHES, etc.) et chacune fait l'objet de variantes plus ou moins heureuses, ordinairement destinées à régulariser et abréger l'opération. Les chimistes, toujours soucieux d'exactitude mais aussi de commodité pour leurs travaux courants, et qui sont quelquefois un peu têtus, n'ont pas encore pu se mettre d'accord sur une méthode unique. Mésestante regrettable en l'espèce, car chaque mode opératoire usité donne un résultat quelque peu différent des autres, principalement pour les huiles à indice d'iode élevé, ce qui est le cas des huiles de poisson. On s'en tire, sans élégance peut-être mais avec probité, en indiquant chaque fois quelle méthode on a employée. D'ailleurs, un opérateur exercé obtient avec l'une ou l'autre méthode des résultats qui, sans être concordants, ne s'écartent pas tellement qu'ils conduisent à des conclusions vraiment divergentes sur la nature d'une huile ou sur ses caractères. Qu'une huile de foie de poisson, par exemple, ait un indice d'iode de 150 ou de 155, c'est, techniquement parlant, bonnet blanc et blanc bonnet. Lorsqu'il s'agit d'identifier rigoureusement une huile donnée et que l'indice d'iode est « limite », une différence de quelques unités peut être de grande conséquence.

Plus l'indice d'iode est élevé, plus forte est dans l'huile la proportion des constituants non saturés. Les acides palmitique et stéarique, corps saturés, ont un indice d'iode nul. L'indice d'iode théorique de l'acide oléique est de 90 ; celui de l'acide clupanodonique, 384 ; celui du squalène, 372.

Quand on les refroidit suffisamment, les huiles de poisson vraies (constituées par des glycérides d'acides gras) se troublent et laissent déposer à la longue une fraction *concrète*, c'est-à-dire solide, formée de glycérides d'acides gras saturés et qu'on appelle stéarine, margarine ou suif de poisson. Si on élimine cette fraction, opération industrielle courante, l'indice d'iode de l'huile s'en trouve augmenté. Pour une huile de type connu, la détermination de l'indice d'iode permet donc de se faire une idée de sa teneur en glycérides concrets.

Elle a une grande importance technique, puisqu'elle rend compte du nombre de doubles liaisons disponibles et par conséquent du plus ou moins d'aptitude de l'huile à subir certaines transformations.

Dérivés bromés

Toutefois l'indice d'iode ne fournit encore qu'un renseignement global, pas toujours suffisant pour éclairer le technicien sur la nature intime de l'huile. On pousse plus loin la caractérisation en étudiant les dérivés solides que peuvent fournir les acides gras non saturés par fixation de brome. Ceux de la série clupanodonique sont insolubles dans les solvants organiques, y compris le benzène. Du poids de ces dérivés, ainsi que de la proportion de brome qu'ils contiennent, on peut déduire la richesse de l'huile en acides gras (ou hydrocarbures) fortement non-saturés. Le même essai peut être utilisé pour déceler les huiles de poisson dans d'autres huiles. A cet égard il a beaucoup plus de valeur que les réactions colorées.

Indice d'acétyle ; oxyacides.

L'oxydation des huiles a pour conséquence la formation d'acides gras *hydroxylés*, renfermant dans leur molécule la fonction alcoolique, ou hydroxyle (représentée par le symbole OH). L'indice d'acétyle rend compte de la teneur d'une huile, ou de ses acides gras, en groupes OH ;

il mesure donc, si l'on opère sur l'huile, la somme des alcools et des acides hydroxylés ou oxyacides qu'elle contient ; si l'on opère sur les acides gras séparés, il mesure seulement les oxyacides.

Numériquement, l'indice d'acétyle exprime la quantité de potasse (KOH), en milligrammes, correspondant à la quantité d'acétyle (radical de l'acide acétique) qui peut être fixée par 1 gr. de la substance examinée. Toutes les huiles, même fraîchement préparées, donnent un indice d'acétyle positif ; ce n'est que l'ascension de cet indice qui caractérise les huiles véritablement oxydées, au sens technique du mot.

Un autre procédé d'évaluation des oxyacides, dû à FAHRION, consiste à les isoler, en utilisant leur insolubilité (ou leur très faible solubilité) dans l'éther de pétrole, et à les peser ; le poids est rapporté à 100 gr. d'huile. Ce procédé fournit des résultats dont l'expression numérique est certainement plus significative que celle de l'indice d'acétyle ; mais ils sont moins constants. On indique encore souvent les deux nombres conjointement. Et d'ailleurs il n'est pas certain que les oxyacides dosés par la méthode de FAHRION représentent la totalité des acides oxydés ou hydroxylés de l'huile.

Indice de Hehner. Insaponifiable.

Tous les corps gras naturels renferment une fraction de glycérides d'acides gras de poids moléculaire bas ou peu élevé (acides butyrique, valérique, caproïque, caprylique, etc.) solubles dans l'eau. Ces acides ne participent pas des propriétés spéciales aux acides gras supérieurs ; leurs sels alcalins, par exemple, n'ont pas le caractère de savons. Il est donc important, au moins lorsqu'il s'agit d'une huile que l'on n'a pas encore travaillée, de connaître avec précision sa teneur en acides gras *vrais*, ou acides fixes. On les extrait par saponification alcaline et décomposition du savon au moyen d'un acide ; leur somme, rapportée à 100 gr. d'huile, constitue l'indice de HEHNER ou indice d'acides gras fixes.

Pour la détermination de cet indice il faut évidemment séparer des acides gras les substances insaponifiables, ce que l'on fait ordinairement après saponification potassique et reprise par l'eau : les substances non saponifiées restent insolubles dans ce liquide. Toutefois, les indices d'acides fixes qu'on trouve dans la bibliographie comprennent souvent l'insaponifiable. La plupart des huiles renferment environ 95 pour 100 d'acides fixes.

Le dosage direct des substances insaponifiables présente un véritable intérêt dès qu'elles atteignent une certaine proportion. Les ayant isolées, il est possible d'en déterminer la constitution (hydrocarbures, alcools supérieurs).

Point de fusion et de solidification des acides gras

Cette détermination a moins pour objet d'éclairer sur la constitution de l'huile que de fournir une indication technique. Ainsi en savonnerie on obtient des produits d'autant plus fermes que le point de fusion ou de solidification des acides gras mis en œuvre est plus élevé. Toutefois, cette donnée n'est généralement exigée que pour les corps gras solides ou pâteux, non pour les huiles.

On pousse quelquefois l'étude technique jusqu'au dosage direct des acides gras solides et des acides gras liquides, par des procédés dont l'exactitude, en l'état actuel des choses, n'est encore que relative. On y ajoute l'indice d'iodé des acides liquides séparés.

Eau ou humidité, impuretés solides

Tous les indices dont il vient d'être question s'appliquent à l'huile pure, c'est-à-dire parfaitement exempte d'eau et débarrassée par filtration, s'il y a lieu, de ses impuretés solides (débris de tissus animaux principalement). Quand on a affaire à une huile trouble, il est intéressant de connaître sa teneur en eau et en impuretés ; on procède donc à leur dosage, en comptant comme impureté tout ce qui est insoluble dans l'un des solvants usuels des corps gras.

Stéarine de poisson

J'ai dit tout à l'heure qu'il existe des moyens de doser, au moins approximativement, les acides gras solides renfermés dans une huile. Le procédé est long et d'exécution pénible. En pratique, ce dosage est rarement demandé. Mais il y a souvent intérêt à connaître quelle proportion de *stéarine* (mélange de glycérides concrets, stéarine et palmitine) se séparera de l'huile à une température donnée. Il n'est guère possible, d'ailleurs, que d'en faire une évaluation assez grossière car les glycérides concrets déposés sont naturellement imprégnés de glycérides liquides.

Ordinairement on se borne à déterminer la température à laquelle l'huile commence à se figer ; quelquefois on note son comportement à des températures décroissantes (trouble, épaissement, prise en masse). Le plus souvent encore, compte tenu de l'emploi auquel l'huile est destinée, on la maintient pendant le temps suffisant à une température convenue et l'on indique si elle est demeurée limpide, si elle s'est troublée ou figée, etc.

Réactions colorées

Plusieurs auteurs ont proposé des réactions colorées soit pour identifier les huiles de poisson, en particulier les huiles de foie, soit pour les déceler dans leurs mélanges avec d'autres huiles. Presque toutes sont fort critiquables, en ce sens qu'il est difficile de leur assigner un caractère rigoureusement spécifique. Elles peuvent, au reste, être fortement contrariées ou complètement faussées par certaines opérations de raffinage, blanchiment ou désodorisation, ce qui a donné à penser qu'elles ne seraient pas dues aux huiles mêmes, mais à des impuretés que celles-ci renferment habituellement.

CARACTÈRES ORGANOLEPTIQUES

Abstraction faite de l'eau et des impuretés solides qu'elles peuvent contenir, les huiles de poisson se distinguent des autres et entre elles par leurs caractères organoleptiques.

Le plus important de beaucoup est leur *odeur*, tellement spéciale, pénétrante et persistante qu'elle en limite considérablement l'emploi. Cette odeur a été attribuée, je l'ai déjà dit, à l'acide clupanodonique et aux acides gras de la même série, qu'on ne trouve en effet que dans les huiles de poisson (1). Un fait d'observation confirme cette attribution : c'est que les acides gras fortement non saturés, isolés des huiles (et même des végétaux marins) possèdent à un très haut degré l'odeur de poisson et que l'odeur des huiles s'accroît au fur et à mesure qu'elles s'acidifient (les glycérides possédant une odeur moins forte que les acides dont ils proviennent, ce que l'on constate par ailleurs : l'oléine, par exemple, sent beaucoup moins mauvais que l'acide oléique) D'autre part, l'hydrogénation, la polymérisation, en général tous les moyens par lesquels on supprime ou réduit les doubles liaisons des molécules grasses, pour faire des acides saturés ou se

(1) Et d'autres animaux marins. Mais cette étude n'a trait qu'aux huiles de poisson proprement dites et on voudra bien m'excuser si j'englobe parfois sous ce nom générique les corps gras extraits d'autres espèces animales.

rapprochant de la saturation, on un effet désodorisant marqué. L'hydrogénation très poussée, aboutissant à la production de graisses solides, fournit des produits complètement inodores.

Cependant il y a lieu de noter que la désodorisation, au moins temporaire, s'obtient par d'autres procédés qui ne semblent pas affecter la constitution moléculaire des acides gras : traitement par la vapeur sous vide profond, par exemple. Et dans une étude sur l'huile de sprat et l'huile de foie de morue, L. SERVAIS (1) impute l'odeur non pas aux acides gras, mais à des aldéhydes volatiles, produits d'oxydation.

Quand les huiles de poisson sont fraîchement préparées, chacune d'elles possède une odeur propre, qui permet de la distinguer des autres. L'oxydation, l'acidification altèrent fortement l'odeur primitive et par là contribuent à donner à tous les produits de cette origine une odeur-type, d'ailleurs extrêmement désagréable, on ne le sait que trop bien.

La *saveur* ne vient en considération que dans le cas des huiles médicinales. On n'y attachait pas autrefois grande importance, pas plus qu'à leur odeur et à leur couleur ; on avait même une tendance excessive à faire ingurgiter aux enfants, pour leur bien, les huiles les plus... savoureuses que l'on pût trouver chez le pharmacien. Une meilleure connaissance de la nature chimique de ces huiles a fait de cette pratique un souvenir nauséabond, mais lointain. On s'efforce aujourd'hui de fournir à la pharmacie, qui d'ailleurs l'exige, des huiles de goût très atténué, dont l'absorption ne constitue pas, à coup sûr, un régal de gastronome, mais qui peuvent cependant être avalées par les enfants et les malades sans une excessive répugnance.

La *couleur*, ou plutôt l'intensité de coloration, influence beaucoup, au contraire, la valeur marchande des huiles dites industrielles. Elle est due pour une grande part aux oxyacides formés dans l'huile soit avant sa préparation, si les matières premières sont mal conservées, soit pendant la préparation même (et ici, nous le verrons, le mode d'extraction joue un grand rôle), soit enfin après la préparation, si l'huile n'est pas préservée de l'oxydation, et il est impossible pratiquement de l'en préserver tout à fait. Je noterai ici pour mémoire que les huiles de poisson même les plus altérables, conservées en ballons scellés, gardent presque indéfiniment leurs caractères organoleptiques initiaux.

On livre au commerce, pour les emplois techniques, des huiles dont la coloration va du jaune pâle jusqu'au brun rougeâtre foncé. Le prix de vente décroît au fur et à mesure que la coloration augmente. Voici, par exemple, quelques prix extraits d'une mercuriale concernant ces huiles :

Huile de poisson extra filtrée.....	410 Fr.
— — blonde claire filtrée.....	405 —
— — rouge claire filtrée.....	400 —
— — foncée.....	285 —

Il existe plusieurs procédés de *blanchiment* (on en a même proposé un grand nombre), mais ils ne sont guère appliqués, et applicables économiquement, qu'aux huiles de coloration faible ou moyenne. Ce qu'il ne faut pas oublier, c'est qu'une huile décolorée se recoloré avec le temps et même parfois très vite si les circonstances sont favorables à son oxydation. Dans le

(1) Station de recherches d'Ostende, 1901.

travail déjà cité L. SERVAIS rend compte que les aldéhydes isolées par lui se transforment avec une extrême facilité en produits résineux très colorés. Ce sont peut-être les oxyacides de FAHRION.

COMPOSITION DE DIFFÉRENTES HUILES

Voici d'abord, d'après VILLAVECCHIA (1) les principaux indices de quelques huiles d'animaux marins. J'y ai ajouté, pour comparaison, les mêmes indices d'autres huiles (V. p. 431).

On trouvera, je le rappelle, dans l'ouvrage de H. MARCELET (2) un très grand nombre de données sur ces huiles, soit provenant d'espèces communes, pêchées en différents pays, soit provenant d'animaux de collection. J'ai fait au début de cette étude les réserves que je croyais convenables sur ces documents bibliographiques et sur d'autres du même ordre, ce qui ne revient pas à en nier la véracité ni l'utilité.

Pour fixer les idées sur ce que peut être l'examen *technique* d'une huile, je reproduirai ici une analyse de J. PÉRARD et GRIMAUD (3), concernant une huile de thon blanc, *Thynnus Pelamys* dont ils se sont servis pour des expériences de siccativité :

Couleur jaune orange foncé.
Odeur de poisson.
Densité à 15° C : 0,9338.
Viscosité : 6°37 Engler à 20° C.
Indice de réfraction à 20° C : 1,4825.

INDICES

Acides libres : 1 gramme d'huile est neutralisé par 2,69 mgr. de potasse, soit en acide oléique et p. 100 gr. d'huile : 1,354.
Indice de saponification : 183.
Indice de Hehner : 94,8.
Acides solubles, en acide butyrique : 0,58 %.
Indice de Reichert-Meissl-Volny (acides volatils solubles) : 0,77.
Indice d'iode : 174,83.
Indice d'acétyle : 13,7.
Insaponifiable : 0,58 %.

ACIDES GRAS SÉPARÉS

Indice de neutralisation des acides gras mélangés : la neutralisation de 1 gr. d'acides gras nécessite 178 mgr. de KOH.
Poids moléculaire moyen : 314,48.
Indice d'iode des acides gras mélangés : 180,44.
Point de fusion des acides gras mélangés : 29° 8.

SÉPARATION DES ACIDES GRAS SOLIDES ET LIQUIDES

Méthode aux sels de plomb. Acides liquides : 69,5 ; acides solides : 30,5.
Méthode aux sels de potassium. Acides liquides : 69,0 ; acides solides : 31,0.
Acides gras solides. — Indice de neutralisation : 1 gr. nécessite 245 mgr. de KOH Poids moléculaire moyen : 228,31. Indice d'iode : 0,7. Point de fusion : 37°3.
Acides gras liquides. — Indice de neutralisation : 1 gr. nécessite 141 mgr. de KOH. Poids moléculaire moyen : 396,82. Indice d'iode : 187,98. Indice d'acétyle : 88,7.

(1) *Traité de Chimie analytique appliquée*, traduit et annoté par P. NICOLARDOT, t. I, Paris 1919.

(2) *Les huiles d'animaux marins.* (Procédés d'extraction, analyse, documents analytiques) Paris, 1924. V. aussi notamment : LEWKOWITZSCH, *Technologie et analyse chimique des huiles, graisses et cires*, traduction Em. Bontoux ; J. FRITSCH, *Fabrication et raffinage des huiles et graisses d'origine animale*, Paris, 1927 ; D. K. TRESSLER, *Marine products of Commerce*, New-York 1923 ; G.-A. SCHROETER, *Der Tran* (dans *Der Fisch*, t. II, Hambourg 1924).

(3) *Chimie et Industrie*, C. R. du 4° Congrès de Chimie Industrielle, numéro spécial, sept. 1925, p. 424.

INDICES DE QUELQUES HUILES, D'APRÈS VILLAVECCHIA

DÉSIGNATION DES HUILES	POIDS SPÉCIFIQUE		Indice de saponification	Indice d'iode	ACIDES GRAS			Substances insaponifiables
	t°				Point de fusion	Point de solidification	Indice d'acétyle	
HUILES DE POISSONS :								
Alose ou menhaden..... (<i>Alosa menhaden Cuv.</i>)	15	0,927-0,933	188-193	160-179	»	»	»	0,6—2
Hareng..... (<i>Clupea harengus</i>)	15	0,920-0,939	170-194	103-142	30-32	»	»	1—2
Sardine du Japon..... (<i>Clupanodon melanostica T. S.</i>)	15	0,928-0,935	189-196	160-190	35-36	»	»	0,5—2,6
Sardine de l'Inde.....	100	0,875-0,878	193-200	154-159	»	»	»	»
Sardine..... (<i>Clupea sardinus</i>)	15	0,928-0,934	189-196	160-193	30-31	»	21-22	0,5—0,9
Sprat..... (<i>Clupea sprattus</i>)	15	0,927-0,928	194-195	122-142	28	25-26	8-9	1—2
Thon..... (<i>Thynnus vulgare, T. Schlegeli</i>)	15	0,932-0,933	185-186	156-199	31	»	22-29	1—2
HUILES DE FOIE :								
Chien de mer..... (<i>Squalus spec.</i>)	15	0,910-0,929 (0,915-0,917)	146-183 (160)	90-138	»	»	66	10—21
Morue..... (<i>Gadus morrhua</i>)	15	0,920-0,938	171-193 (185-190)	135-182 (150-170)	21-25	13-24	19-51	0,3—8
Raie..... (<i>Raja batis, R. clavata</i>)	15	0,931	185-186	157	»	»	10-11	1
HUILES DE CÉTACÉS :								
Baleine..... (<i>Balæna mysticetus, B. Australis</i>)	15	0,916-0,930	160-202 (180-190)	90-146	14-27	10-24	11-23	1—4
Dauphin (corps)..... (<i>Delphinus globiceps</i>)	15	0,918-0,930	197-231	99-127	»	»	»	2
Phoque..... (<i>Phoca spec.</i>)	15	0,924-0,930	178-196	118-160	14-31	13-26	25-34	0,3—1
AUTRES HUILES :								
Oléomargarine.....	15	0,924-0,930	192-200 (195-198)	42-55 (43-48)	40-43	39-42	»	»
Huile de pied de bœuf.....	15	0,914-0,919	189-200	64-78	28-35	26-27	22	»
— d'arachide.....	15	0,916-0,920	185-197 (193)	83-103 (92-95)	27-33	22-32	3-4	»
— de lin.....	15	0,930-0,937	187-195 (192)	164-194 (170-190)	17-24	13-20	8-9	»
— de ricin.....	15	0,960-0,973	176-186 (180)	82-91 (85)	13	2-3	146-156	»

A titre indicatif, voici les proportions d'acides gras supérieurs fortement non-saturés trouvés dans quelques huiles par TOYAMA et TSUCHIYA (1), d'après une méthode de dosage étudiée par eux ; on trouve en regard l'indice d'iode des acides séparés.

HUILE	ACIDES GRAS fortement non saturés p. 100	INDICE D'IODE
Sardine du Japon	34,1	340
Baleine, Californie.....	26,3	318
Baleine Shiro.....	12,3	308
Rorqual.....	15,3	307
Foie de requin.....	32,0	356
Foie de morue.....	23,4	333

Dans l'huile de hareng « nishin » TSUJIMOTO (2) a trouvé 19 % d'acides saturés, par rapport aux acides gras totaux, et 30 à 40 % d'acides fortement non-saturés, en C²⁰ et C²² vraisemblablement.

Matières premières

Comme il a été dit à propos des poudres de poisson, les industriels français ont rarement à traiter des poissons entiers pour en extraire l'huile (abstraction faite du thon) ; les matières premières dont ils disposent sont presque uniquement des déchets de mareyage, de conserverie, de saurisserie, ou des foies.

Les huiles de foie feront l'objet plus loin d'un chapitre spécial.

La quantité et la qualité de l'huile que peuvent fournir les déchets de poisson sont extrêmement variables. On a vu dans l'étude précédente que certaines catégories de déchets renferment si peu de matière grasse que l'extraction, inutile quant à la valeur commerciale de la poudre, serait une opération déficitaire. D'autres, au contraire, *doivent* être déshuilés, quelle que soit la qualité de l'huile extraite. A cet égard on peut, comme il a été indiqué, classer les déchets de poisson en deux grandes catégories : maigres et gras, mais avec la réserve que si les déchets qualifiés maigres le sont invariablement, les déchets classés comme gras ne répondent pas toujours à cette qualification. Fait établi par une longue expérience industrielle en ce qui concerne spécialement les clupéidés, sardines ou harengs, dont la chair (pour une même race, sur les mêmes lieux de pêche) est à certaines époques saturée d'huile et à d'autres moments n'en contient qu'une minime proportion.

« Les poissons les plus légers, dit Em. ANDRÉ à propos des harengs de Norvège (3) peuvent fournir jusqu'à 17 % d'huile, mais c'est là une teneur exceptionnelle. Les poissons maigres, dont la densité atteint 1.075, ne contiennent pratiquement pas d'huile. »

Même remarque pour le menhaden : « 1.000 poissons (666 livres) peuvent ne donner qu'une pinte, soit moins d'une livre d'huile, mais le rendement peut atteindre et même dépasser 15 gallons

(1) *Les Matières grasses*, 1926, t. 18, p. 7397, d'apr. *Chemische Umschau*, 1925, t. 33, p. 204.

(2) *Chimie et Industrie*, 1928, t. 19, p. 120, d'apr. *J. Soc. Chem. Japan*, 1926, t. 29, p. 41

(3) Production et usages des huiles d'animaux marins, *loc. cit.*

américains (soit 110 livres, c'est-à-dire 17 %). Si nous considérons la production sur toute la côte orientale des Etats-Unis pendant vingt ans, en prenant la moyenne des différents endroits et des saisons, nous arrivons au chiffre moyen de 4,3 gallons ou 31,5 livres, soit juste un peu plus de 5 %. Mais le rendement a été très différent suivant les années : par exemple, pendant plusieurs années le rendement total a été en moyenne de 6,84, 6,81 et 6,38 gallons, tandis que dans d'autres années la moyenne a été de 2,62, 2,79 gallons, etc. » (F. A. NICHOLSON, *Manufacture of Fish oil and Guano, Madras Fisheries Department, 1921* ; v. *Bulletin des Matières grasses, 1924, n° 4*).

Qualitativement, on observe des différences saisonnières parfois assez marquées pour influencer la valeur technique de l'huile. Ainsi, THOR LEXOW rapporte que l'huile de hareng récoltée en Norvège pendant les mois de juillet et août, époque à laquelle les harengs en fournissent le plus, est rouge et possède un indice d'iode élevé (jusqu'à 160) tandis que l'huile récoltée au printemps est jaune clair et possède un indice d'iode relativement faible, s'abaissant jusqu'à 110. La cause de cette différence de caractères est dans la nourriture des poissons qui, en été, trouvent en abondance dans le plancton un petit crustacé rouge, *Calanus finmarkiensis*. Un fait analogue se produit vraisemblablement pour la sardine pêchée sur nos côtes, ce qui expliquerait la coloration rouge de l'huile contenue dans certaines boîtes de conserves (1).

J'ai montré ailleurs, par quelques exemples, que pour une même espèce animale la proportion d'huile peut varier considérablement suivant les parties du corps que l'on aura à traiter. Sa composition n'est pas non plus la même ; on a parfois affaire à des corps gras de nature toute différente. L'huile de cachalot, par exemple, extraite des couches adipeuses du corps, se range à côté des autres huiles animales — quoiqu'elle s'écarte, par certains de ses constituants, des huiles de poisson ; dans le crâne de ce mammifère marin on trouve en abondance le spermaceti, qui a les caractères d'une cire.

H. MARCELET (2) ayant étudié les huiles extraites par lui de trois parties de la tête d'un dauphin (*Delphinus delphis* Linn.) a trouvé les indices suivants :

	MAXILLAIRE	NEZ	TETE
Densité à 15°	0,9206	0,9308	0,9330
Indice de saponification	267	259	212
Indice d'iode (Wijs)	17	56	133
Acides gras concrets %	30.82	19.28	10.08
— fluides %	18.70	43.17	74.04
Insaponifiable %.....	16.20	6.07	1.77

Des recherches analogues sur les poissons feraient vraisemblablement ressortir des différences assez considérables dans les huiles qu'on en extrairait. Pratiquement cela n'aurait qu'un intérêt médiocre, car, suivant le cas, on traitera des poissons entiers en grande masse et il ne saurait

(1) G. HINARD et M. BOURY. Note sur les conserves de sardines à huile rouge, *Rev. Trav. Off. Pêches mar.* 1930, t. III, p. 103.

(2) *Bull. Soc. chim.* 1926 (4^e S.) t. 39, p. 1265.

alors venir en question de fractionner harengs ou sardines, ou bien on traitera des déchets proprement dits et là encore on met en œuvre du tout-venant.

Il y a cependant avantage à sélectionner, quand cela est réellement possible, les matières premières avant traitement, du moins à ne pas mélanger les huiles extraites de divers poissons et qui ne présentent pas toutes les mêmes propriétés. Cela suppose naturellement une exploitation assez grosse, disposant de quantités relativement considérables de déchets appartenant aux diverses espèces.

Le rendement en huile, pour une usine traitant une sorte de déchets déterminée ou dès déchets mélangés, est donc susceptible de fortes variations en cours d'année et même d'une année à l'autre, quoiqu'il se produise assurément, dans la plupart des cas, une sorte d'équilibre.

Je ne reviendrai que pour mémoire sur la question de la bonne conservation des déchets, aussi importante en matière de fabrication d'huile que de fabrication de farine. Voici pourtant, à cet égard, quelques données éloquentes prises dans une étude de D. B. BILL (1) citée à propos des poudres. Il s'agit de la préparation d'huile de sardine.

QUALITÉ DE L'HUILE FOURNIE PAR DES POISSONS ET DES DÉCHETS
A DIVERS STADES DE DÉCOMPOSITION

MATIÈRE TRAITÉE (par cuisson)	CARACTÈRES DE L'HUILE		
	Couleur	Odeur	Acidité
Sardines vieilles de 12 h. ...	Jaune	Plaisante (?)	0.25
— — 36 h. ...	Brune	Déplaisante	1.53
— — 60 h. ...	Brun foncé	id.	1.98
— — 84 h. ...	id.	Mauvaise	1.91
— — 108 h. ...	id.	Infecte	2.69
Déchets vieux de 36 h.	Brune	Déplaisante	1.13
— — 60 h.	Brun foncé	id.	1.59
— — 84 h.	id.	Mauvaise	2.19
— — 108 h.	id.	Infecte	3.09

Comme on le voit, il y a parallélisme entre l'altération des caractères organoleptiques et l'acidification. Cela est facilement explicable.

Il est connu que les constituants spécifiques des huiles de poisson, vis-à-vis des autres corps gras, sont particulièrement instables. Leurs glycérides se dédoublent, s'hydrolysent avec une facilité relative sous diverses influences. Parmi celle-ci, on doit citer certaines diastases organiques (notamment la lipase sanguine) ou microbiennes : ce sont elles qui jouent un rôle dans le cas qui nous occupe. Il se produit donc des acides gras libres, spécialement des acides gras appartenant à la série clupanodonique. Or, on sait quelle est leur remarquable faculté d'oxydation. A peine libérés, et dans des conditions favorables à la fixation d'oxygène, ils donnent naissance à des oxyacides et à des corps aldéhydiques (v. ci-dessus) qui colorent l'huile et en accentuent l'odeur, à laquelle vient s'ajouter celle des matières azotées putréfiées.

(1) *Fishing Gazette*, 1921, annuel review, p. 45.

On peut y pallier par les moyens habituellement employés pour arrêter ou entraver la fermentation des matières animales : réfrigération, addition d'antiseptiques. J'ai dit à propos de la fabrication des poudres de poisson les inconvénients pratiques de ces moyens.

Dans son rapport publié en 1921 par le département des pêches de Madras, NICHOLSON recommande de saler les poissons (sardines de l'Inde) qui ne peuvent pas être travaillés immédiatement et il indique des doses allant, selon les cas, de 6 à 10 % de sel.

Em. ANDRÉ classe comme il suit les huiles livrées au commerce, avec l'indication des pays producteurs. J'ajouterai qu'en France on produit depuis quelque temps d'assez grandes quantités d'huile de foie de merlu (*Merluccius merluccius*) et que déjà sur plusieurs de nos chalutiers faisant la pêche côtière ou hauturière on prépare avec des poissons entiers une poudre dont l'huile pourrait être extraite. Parmi les huiles de déchets il faut compter, pour la France également, l'huile de hareng (déchets de sauriserie). Aux déchets de sardine il convient de joindre ceux de sprat.

HUILES DE POISSONS ENTIERS

CLUPÉIDÉS	Hareng.	<i>Clupea harengus</i>	Norvège, Ecosse, Prusse orientale.
	Menhaden.	<i>Brevoortia tyrannus</i>	Côte est de l'Amérique du Nord.
	Hareng du Japon.	<i>Clupea pallasii</i>	Japon.
	Sardine.	<i>Alosa sardina</i>	(V. huiles de déchets).
	Sardine du Japon.	<i>Clupanodon melanostica</i>	Japon.
	Sardine des Indes. Poissons divers.	<i>Clupea longiceps</i>	Indes anglaises. Indo-Chine.

HUILES DE FOIES

GADIDÉS.....	Morues.	<i>Gadus morrhua</i>	Norvège, Ecosse, Irlande.
	—	<i>Gadus virens</i>	Terre-Neuve, Canada, Etats-Unis.
	—	<i>Gadus aeglefinus</i>	Côte est (Gloucester).
	—	<i>Gadus pollachius</i>	Côte ouest (San-Francisco), Alaska, Côte sibérienne.
	—	<i>Gadus chaulcogramus</i>	Mer d'Ochotsk.
	—	<i>Gadus macrocephalus</i>	Japon.
SÉLACIENS.....	Squales et raies.	<i>Pollachius Brandli</i>	Japon, Etats-Unis.

HUILES DE LARDS

MAMMIFÈRES	Baleines, baleinoptères (rorquals).	} Régions polaires arctiques et antarctiques, Congo et Gabon. Afrique australe, Madagascar, Côte est et ouest de l'Amérique du sud, Californie.
	Physeter, etc.	
	Dauphins et marsouins.	Mer Noire (Trébizonde), Etats-Unis.
	Phoques et morses.	} Régions polaires arctiques et antarctiques, mer Baltique (côte suédoise et finlandaise), mer Caspienne.
	Dugongs et lamantins.	Australie, Madagascar, Etat-Unis.

HUILES DE DÉCHETS

Sardines.	} Espagne, Portugal, France, Japon, Alaska et Côte ouest du Canada, Tunisie, France (Lorient).
Saumons.	
Thons.	

Procédés de fabrication

Nous distinguerons dans la fabrication des huiles plusieurs phases, à savoir :

- 1° L'extraction ;
- 2° L'épuration ;
- 3° Le raffinage.

1° EXTRACTION

Les procédés types d'extraction de l'huile ont été décrits à propos de la fabrication des poudres de poisson. Je puis donc me borner ici à préciser quelques points intéressant plus particulièrement le rendement en huile ou la qualité de celle-ci.

Extraction par cuisson. — Dans ce procédé, qu'il s'agisse de cuisson à l'eau ou de cuisson à la vapeur, les caractères de l'huile se modifient sensiblement au fur et à mesure que l'opération s'accomplit. Quand on traite des poissons ou des déchets très frais, il s'en sépare généralement d'abord une huile peu colorée, peu odorante, très peu acide, fluide. En continuant le chauffage on extrait une huile de plus en plus colorée, d'odeur plus forte, renfermant davantage de « stéarine » et dont l'acidité augmente.

La variation de l'acidité fut étudiée tout spécialement par S. STENE (1), dans la fabrication de l'huile de baleine, en Norvège, par le procédé à la vapeur sous pression. Il a observé que dans ce procédé l'acidité de l'huile diminue d'abord (2), puis reste constante pendant un certain temps et finalement croît sans discontinuité. Les deux premières phases, dit cet auteur, sont influencées par divers facteurs inhérents au procédé et qui ne peuvent être réglés facilement. Pour la troisième, il a réussi à en donner une expression mathématique :

$$\log e \frac{x_2 (100 - x_1)}{x_1 (100 - x_2)} = K (t_2 - t_1)$$

où x_1 et x_2 représentent l'acidité, en acide oléique pour 100, aux temps t_1 et t_2 et K une constante. Et il en conclut que l'ascension de l'acidité au cours de l'extraction n'est pas due à des différences physiologiques entre les différentes fractions de l'huile extraite, mais à un processus *autocatalytique*. On connaît depuis longtemps, en industrie, le procédé de *saponification* des corps gras par la vapeur sous pression, délivrant des acides gras en nature et de la glycérine. C'est ce qui se produit, à très petite échelle ordinairement, dans les procédés d'extraction de l'huile par cuisson.

La libération d'acides gras fortement non-saturés, à haute température, a pour conséquence presque immédiate leur oxydation partielle, d'où la coloration de plus en plus accusée de l'huile.

Il est donc possible, en opérant par cuisson dans des appareils ouverts ou dans des appareils clos mais d'où le produit peut être soutiré en marche, de produire des huiles de différentes catégories. Les appareils autoclaves travaillant sous pression dans une atmosphère pratiquement exempte d'air, donneront en général une huile plus abondante et plus belle.

L'huile recueillie de la sorte n'est jamais complètement limpide. Nous verrons plus loin comment on peut la clarifier. L'intensité du trouble dépend en grande partie de l'état de fraîcheur

(1) *Les Matières grasses*, 1929, t. 21, p. 8574, d'apr. *Tisskr. Kjemi Bergen* et *Brit. Chem. Abstr.* 1929, B. 26-4.

(2) Par suite évidemment de l'élimination d'acides gras solubles, préexistants dans l'huile. Cette première phase doit être très brève.

ou d'altération de la matière première. Les poissons ou déchets corrompus cèdent à l'eau de cuisson (ou à l'eau de condensation de la vapeur) des quantités importantes de substances azotées qui en augmentent la viscosité, favorisent l'émulsion du liquide aqueux et de l'huile (1). En outre l'huile contenue en de tels poissons ou déchets est acide, oxydée et par là même plus facilement émulsionnable qu'une même huile fraîche.

Les dernières fractions recueillies, contenant en général plus de glycérides concrets que les premières, sont moins fluides et se séparent de l'eau avec plus de difficulté, d'autant plus que, comme il vient d'être dit, elles sont aussi acidifiées et oxydées.

Extraction par solvant. — Ce procédé, applicable seulement dans des exploitations ayant à traiter de grosses quantités de déchets gras, fournit en pratique courante des huiles fortement

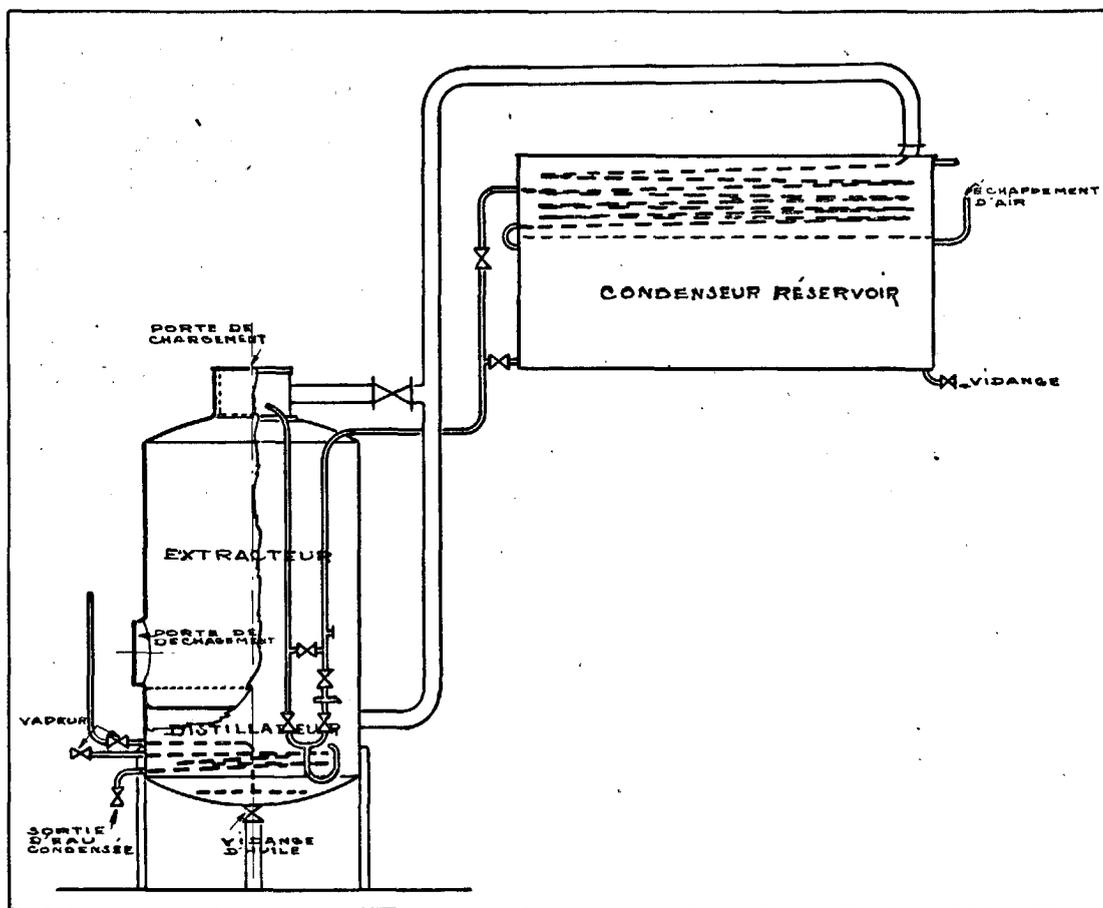


FIG. 1. — Extracteur fixe, système H. Bataille.

colorées, rouge-brun ou brunes et plus ou moins chargées de stéarine. La coloration de l'huile a pour cause principale son oxydation antérieure, au cours de la dessiccation des matières. On y

(1) C'est aussi le cas des poissons ou déchets frais, mais gélatineux. On peut réduire ces inconvénients en cuisant dans une saumure plus ou moins salée, comme il est fait communément pour la cuisson du thon.

obvie, mais toujours incomplètement, en séchant à température modérée, ce qui est maintenant le cas dans les usines consacrées à la fabrication de farine alimentaire.

En décrivant cette fabrication, j'ai été amené à indiquer sur quels principes sont établis les appareils extracteurs. Je ne crois pas utile d'y revenir avec plus de détails. Il convient toutefois de noter que si la conduite de ces appareils ne présente pas de difficultés considérables, une certaine expérience est pourtant nécessaire pour arriver à déshuiler la poudre de poisson au degré voulu, pour la débarrasser du solvant dont elle est imprégnée, comme pour en débarrasser l'huile récoltée. Ces deux dernières opérations se font, on le sait, dans l'extracteur même. Il y a un intérêt économique évident à *recupérer* tout le solvant, dont le prix est toujours élevé. Il y a un intérêt technique et commercial à livrer des produits qui en soient rigoureusement exempts.

La poudre déshuillée en contient toujours quelques traces au sortir de l'appareil. Elles disparaissent au séchage final. Quant à l'huile, s'il est facile et rapide d'en expulser la majeure partie du solvant, les dernières fractions y sont retenues avec plus d'énergie et il faut prolonger l'insufflation de vapeur, convenablement dessaturée, pour qu'elles soient entraînées dans le

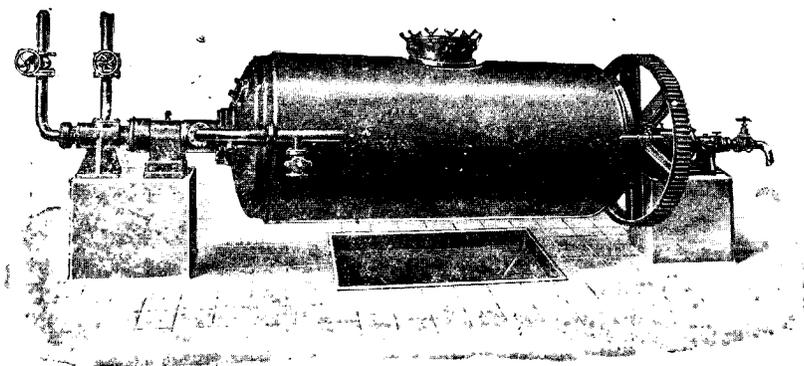


FIG. 2. — Extracteur rotatif, système A. Olier.

condenseur et de là dans le bac de récupération. A cet égard, la tension de vapeur du solvant joue un rôle important et c'est pour une part du moins, ce qui fait que des industriels donnent encore la préférence au benzol, malgré ses dangers, sur le trichloréthylène. Il faut rappeler cependant que les benzols renferment souvent des hydrocarbures lourds, à point d'ébullition élevé, dont l'expulsion se fait beaucoup moins facilement que celle du benzène pur.

Il n'existe pas de moyen prompt et commode de s'assurer, à l'atelier même, que tout le solvant est bien évacué, si ce n'est l'odeur de l'huile soutirée. Les impuretés lourdes des benzols ont une odeur plus forte, plus caractérisée que celle du *tri*, ce qui peut faciliter la détermination du terme de l'opération. Pourtant l'emploi du *tri* continue à se propager.

L'action prolongée de la vapeur sur l'huile n'est pas certainement sans en modifier quelque peu les caractères, mais dans un sens plutôt favorable. Elle a naturellement pour effet le départ de certaines substances volatiles, odorantes ; on verra plus loin que le traitement des huiles par la vapeur est en effet un procédé de désodorisation. L'oxydation n'est pas à craindre, puisque l'huile se trouve dans une atmosphère vide d'air. Mais il peut se produire un commencement de polymérisation, hypothèse qui, à ma connaissance, n'a pas été vérifiée expérimentalement. L'effet

n'en peut être que très limité, pratiquement négligeable, car la polymérisation « massive » exige des températures beaucoup plus hautes que celle qui règne dans l'extracteur. Et même s'il en résultait un léger épaissement de l'huile, cela lui serait plutôt avantageux que nuisible pour la plupart de ses applications.

Vis-à-vis de l'extraction par cuisson à l'eau ou à la vapeur, l'extraction par solvant présente le désavantage de livrer un produit unique, au lieu d'une gamme de produits, dont les premiers de qualité supérieure. Il ne peut donc en être question que pour la production d'huiles industrielles, soit directement utilisables malgré leur couleur soit destinées au raffinage. D'autres raisons, qui seront exposées plus loin, s'opposeraient à son emploi pour la préparation d'huiles médicinales. Le procédé ne permet pas de fractionner l'huile extraite et d'ailleurs, les poissons ou déchets préalablement séchés lâchent dès le début de l'extraction une huile de forte coloration (1).

Mais il va sans dire qu'on peut trouver grand avantage à ne traiter chaque fois dans l'extracteur qu'une espèce de poisson ou une sorte de déchets, les caractères fondamentaux et distinctifs des huiles n'étant pas notablement atteints.

Ce qui vient d'être dit s'applique également au cas où l'on fait usage d'un extracteur rotatif, dans lequel les déchets desséchés sont agités au sein du solvant. L'évaporation de ce dernier s'accomplit alors dans un appareil séparé, mais les mêmes conditions président à son élimination

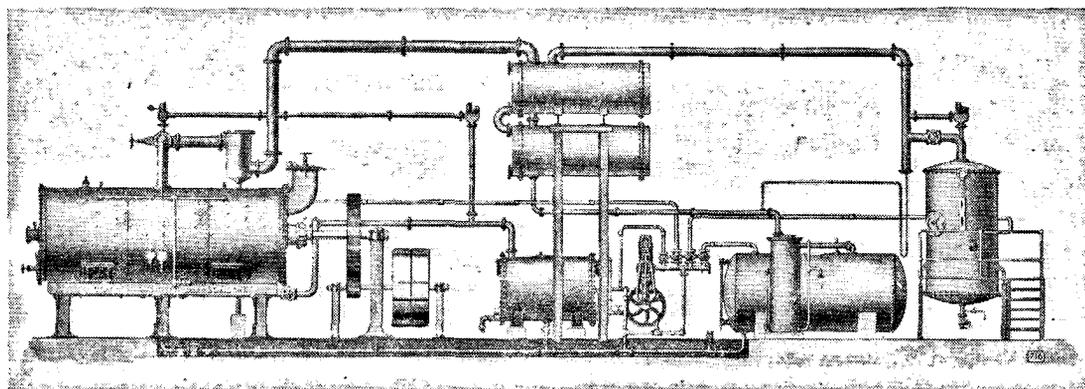


FIG. 3. — Traitement des déchets gras, système Scott.

totale. Les extracteurs rotatifs sont pourvus d'un système filtrant, afin que la solution huileuse entraîne le moins possible de la poudre traitée, dont une partie est à l'état de très fine division.

Il est à observer que ces derniers appareils ne peuvent pas fournir en une seule opération une poudre complètement déshuilée. En effet, quand on évacue le solvant, la poudre en demeure imprégnée et l'évaporation subséquente y laisse un résidu d'huile relativement abondant. L'épuisement rationnel exigerait plusieurs opérations successives, chaque fois avec du solvant frais, ce qui augmenterait à l'excès les dépenses de fabrication. Le procédé d'extraction par solvant permet toutefois d'obtenir des poudres de poisson mieux déshuilées que les procédés par cuisson.

(1) Cela s'observe même au laboratoire, quand on traite dans un appareil à épuisement de Soxhlet une poudre de poisson obtenue par séchage à basse température (40° par exemple). On a, au contraire, une huile propre, peu colorée, si l'on désagrége la matière telle quelle, non séchée, par l'acide chlorhydrique et si l'on fait bouillir le liquide avec du trichloréthylène, qui s'empare de la matière grasse et que l'on évapore ensuite.

Procédé combiné. — Certains appareils effectuent à la fois la cuisson ou la dessiccation des déchets de poisson et l'extraction de l'huile. Ceux du premier type (cuisson) ne semblent pas avoir donné des résultats assez satisfaisants pour que leur extension soit à prévoir. Ceux du second type, au contraire, se prêtent assez bien aux conditions techniques et économiques de l'industrie en cause pour mériter ici une courte description.

Dans le système SCOTT, les déchets tels quels (ou les poissons entiers, fragmentés si leur grosseur l'exige) sont introduits dans un large tambour horizontal à agitateur, chauffé par chemise de vapeur et relié à une pompe à vide. On dessèche partiellement, pendant deux, trois heures ou plus, selon la grosseur des déchets et leur teneur en eau. Il en résulte une désagrégation suffisante pour que l'action ultérieure du solvant puisse s'exercer. On coupe alors la communication avec la pompe à vide, on envoie le solvant dans l'appareil et on procède à l'extraction de l'huile comme dans un extracteur rotatif du type usuel. Elle dure plus ou moins longtemps, mais généralement plusieurs heures. Le solvant chargé d'huile est ensuite évacué dans un évaporateur, on remet la pompe en action et on achève dans le tambour même la dessiccation de la poudre déshuilée.

Le fonctionnement, on le voit, est discontinu, ce qui désigne les appareils de ce genre pour les petites ou moyennes productions. Malgré le vide partiel, la dessiccation des déchets, pour être suffisamment rapide, nécessite une température élevée ; d'autre part, le déshuilage est toujours incomplet, tant parce qu'une part des matières en traitement reste à l'état de fragments trop grossiers pour être bien pénétrés par le solvant, qu'à cause du résidu laissé dans la poudre par la solution huileuse qui l'imprègne (v. ci-dessus). Il s'ensuit que ces appareils doivent trouver leur utilisation principale dans le traitement des déchets de qualité médiocre ou inférieure, propres à la fabrication d'engrais : déchets de sauriserie, par exemple.

2° EPURATION

J'entends par huile pure la matière grasse totale extraite du poisson, y compris ce qu'on est convenu d'appeler stéarine, margarine ou suif de poisson, mais exempte d'eau et d'impuretés solides. Le raffinage de cette matière grasse fait l'objet d'un autre chapitre.

Décantation. — L'huile obtenue par cuisson des déchets dans l'eau ou dans la vapeur et par expression n'est pas limpide. Elle contient de l'eau émulsionnée et des fragments de tissus désintégrés. L'eau même est plus ou moins chargée d'huile en émulsion, de substances organiques et minérales dissoutes ou en suspension. Le procédé usuel de séparation de ces corps est la décantation.

Quand on abandonne au repos l'huile impure ou le mélange d'huile et de jus de cuisson, il s'y forme quatre couches superposées et assez mal délimitées :

- a) Une couche supérieure d'huile claire ou presque claire, ne renfermant que peu d'eau et d'impuretés solides (mais quelquefois surmontée de mousse et de particules flottantes) ;
- b) Immédiatement au-dessous, une couche d'huile fortement souillée par de l'eau et des impuretés ;
- c) Sous celle-ci, une couche aqueuse contenant encore de l'huile émulsionnée et une proportion plus ou moins forte de débris de tissus pulvérulents ou floconneux (farinette) ;
- d) Une couche inférieure de débris de tissus grossiers, gorgés d'eau et qui retiennent une fraction de leur huile constitutive ayant échappé à l'extraction.

A la longue, la couche *b* se scinde en deux parties, dont l'une passe dans la couche *a*, l'autre dans la couche *c*. Scission toujours imparfaite, d'ailleurs : on observe au contact des deux couches, huileuse et aqueuse, une zone d'émulsion opaque, extrêmement tenace, riche en huile.

Dans la couche *c* l'huile se trouve sous forme de fines gouttelettes, soit libres soit supportées par les particules solides. Si la décantation est suffisamment prolongée, une part monte en surface et se répand dans la couche *b*, puis *a*. Mais une autre demeure presque indéfiniment en suspension dans l'eau, ainsi qu'une partie des débris solides, les plus ténus.

La couche *d* diminue peu à peu, conséquence du tassement des matières solides ; mais elle est toujours surmontée d'un liquide épais, abondamment chargé de farinette.

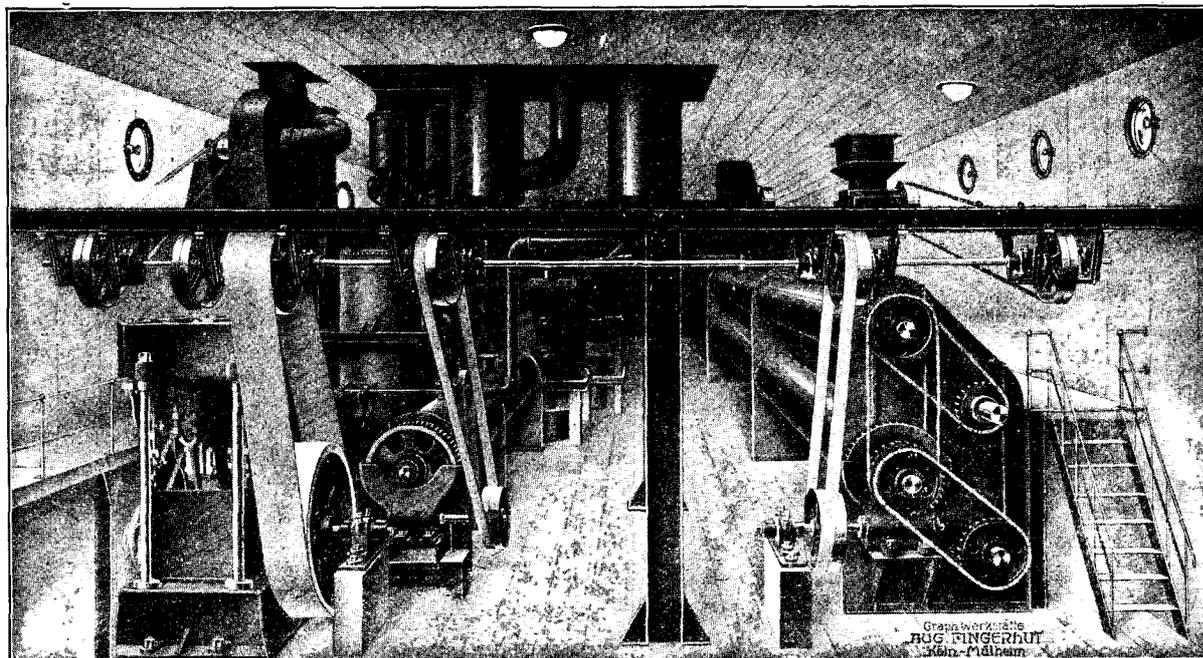


Fig. 4. — Installation à bord pour le traitement des déchets, par séchage et extraction de l'huile, système Schlotterhose.

Donc, la simple décantation ne permet pas une séparation intégrale de l'huile, de l'eau et des débris solides.

Son efficacité finale et sa rapidité dépendent de plusieurs facteurs.

En premier lieu, la densité des corps en présence ou plus précisément l'écart qui existe entre leurs densités respectives et qui détermine, pour un même diamètre, la force d'ascension ou de chute des particules en suspension. A ce point de vue il y a peu de différence entre les diverses huiles de poisson que l'on prépare communément ; et d'ailleurs c'est pour chacune d'elles un caractère qu'on ne peut corriger. Mais on peut augmenter la densité du liquide aqueux par addition d'un sel soluble, en particulier du sel marin, le plus facile à se procurer

et le moins cher (1). Cela se fait industriellement, sinon pour la première décantation des huiles recueillies avec une grande masse d'eau (huiles d'expression ou de presse) du moins pour le lavage des huiles décantées.

Un autre moyen d'accroître quelque peu l'écart de densité est le chauffage, couramment pratiqué. Il est avantageux pour une autre raison : à basse température on doit compter avec une séparation de stéarine qui vient compliquer un problème déjà difficile. La stéarine se dépose lentement, mélangée alors d'impuretés solides avec lesquelles on la recueillera finalement. Il est plus rationnel et préférable, quand on le peut, de maintenir l'huile à une température convenable (40 à 50° C., par exemple) pour éviter tout dépôt de graisse concrète, laquelle sera ensuite séparée de l'huile pure et sera donc elle-même en bonne condition de pureté. On doit éviter une température trop haute, dont la prolongation aurait pour conséquence l'altération de l'huile (oxydation). Pourtant, dans certaines usines américaines, on chauffe l'huile de menhaden à 65° et même au delà, par la vapeur libre, qui a l'avantage d'opérer en se condensant un premier lavage du produit.

Il est important que le chauffage soit fait régulièrement, sans à-coups, pour éviter la production de courants de convection dans les liquides à clarifier.

A côté de la densité, et plus ou moins liée avec elle, il faut considérer la viscosité des liquides mélangés. Ici encore nous ne pouvons pas agir sur l'huile, dont la viscosité dépend essentiellement de sa nature. Le liquide aqueux, suivant les cas, peut se présenter très fluide (abstraction faite des éléments organisés en suspension), moyennement ou fortement visqueux. Plus élevée est sa viscosité, plus difficile est sa séparation d'avec l'huile. Cette viscosité est due principalement à des matières albuminoïdes en pseudo-solution (état colloïdal). On peut la diminuer par dilution avec de l'eau pure. On peut aussi (et c'est un procédé qu'on a préconisé) provoquer la *floculation* des colloïdes par addition de certains sels métalliques (électrolytes) comme le chlorure de calcium. Pratiquement, vu la faible valeur des huiles de poisson communes, ce moyen est peu applicable (1).

Une élévation de température, de même qu'elle augmente l'écart entre les poids spécifiques des liquides à séparer, augmente l'écart entre leurs tensions superficielles et accélère la décantation.

L'état de conservation des matières premières traitées, joue ici un rôle important. La corruption des substances azotées, dont la conséquence chimique est la dégradation des molécules protéiques, élève la proportion des corps solubles ou pseudo-solubles, d'où un accroissement de viscosité du jus de cuisson. On a déjà dit, au surplus, que les huiles oxydées sont plus facilement émulsionnables que les huiles fraîches.

Pour ce qui est des particules solides, elles se déposent d'autant mieux que le milieu liquide est moins dense et moins visqueux.

Il y a intérêt à réduire le plus possible la durée de la décantation. Intérêt économique, évident. Intérêt technique, en ce sens que l'huile ne peut rester longtemps sans s'altérer au contact de matières en fermentation. Si nous reprenons le travail de BILL cité plus haut, nous y trouvons une démonstration très nette de ce fait :

(1) La question est en réalité moins simple qu'il n'y paraît ; les progrès de la chimie colloïdale en ont éclairé plusieurs points que je ne puis même songer à aborder. Je noterai seulement, à titre d'exemple, que pour certaines concentrations moléculaires les sels de sodium favorisent l'émulsion de l'huile dans l'eau, tandis que les sels de calcium favorisent l'émulsion de l'eau dans l'huile. Or ces deux groupes de sels figurent dans les eaux de cuisson.

(2) NICHOLSON parle à ce propos de coagulation des albuminoïdes par la chaleur. Mais les albumines vraies ont été coagulées au cours de la cuisson. Il ne reste dans le bouillon que des protéines dégradées, dont la floculation exige l'intermédiaire d'agents chimiques.

DÉCOMPOSITION DE L'HUILE DE POISSON (SARDINE) MAINTENUE EN CONTACT AVEC LE LIQUIDE
D'EXPRESSION

Période de contact (Température = 60—70°F. soit 15—21°C.)	Caractères de l'huile		
	Couleur	Odeur	Acidité %
24 heures	Jaune	Plaisante	0,47
48 —	id.	id.	0,53
5 jours	Jaune foncé	Déplaisante	0,68
6 —	id.	id.	0,73
8 —	id.	id.	0,82

La cuisson des matières premières détruit les diastases qu'elles renferment et généralement les microbes et leurs spores. Mais le jus de cuisson est éminemment putrescible ; il se réensemence de germes pendant les manipulations, il en trouve d'autres dans les bacs de décantation (c'est une raison pour les tenir aussi propres que possible) et peut donc se mettre rapidement à fermenter. Une température de 35 à 40° C. est particulièrement favorable. A 50°, les espèces microbiennes sont en sommeil ou dépérissent, mais les diastases conservent leur activité.

Dans les usines où l'extraction de l'huile se fait par cuisson et expression et où l'on épure cette huile par décantation, on dispose côte à côte une série de cuves, en ciment ou en métal, de préférence étagées, chacune d'elles correspondant à un certain stade d'épuration ; la première reçoit le mélange brut d'eau et d'huile, la dernière contient l'huile complètement décantée. Ainsi l'huile est soustraite le plus vite possible au contact de la masse aqueuse fermentescible.

Il est avantageux que ces récipients soient couverts, afin de protéger l'huile contre l'oxydation. Leur forme n'est pas sans influence sur la vitesse de décantation. Celle-ci est plus rapide dans des récipients larges et bas. Mais ils présentent des inconvénients pratiques, de telle sorte qu'on utilise généralement des cuves ou bacs plus hauts que larges. Les *pieds* de cuves peuvent retourner à la presse, puis aller de là au séchoir ; le liquide aqueux, chargé de « farinette » dont la récupération serait trop dispendieuse, est évacué au dehors, à moins qu'on ne dispose d'un matériel de centrifugation.

Le maintien prolongé des huiles acides dans des récipients de fer, surtout à chaud, donne lieu à l'attaque du métal et à une certaine coloration des huiles, due à la présence de savons de fer.

L'huile extraite par solvant ne devrait contenir, en principe, que des impuretés solides. Mais elle provient d'une matière qui n'a été que partiellement desséchée ; en fait, elle entraîne toujours un peu d'eau. Son épuration est toutefois beaucoup plus facile que celle de l'huile écoulée des presses. Dans la généralité des cas, elle peut être immédiatement filtrée.

Lavage. — Si l'on veut récolter la totalité de l'huile fournie par le poisson et séparable par décantation, on a finalement un produit qui renferme encore quelque peu du liquide aqueux et de très fines impuretés solides. Le lavage a pour objet de le débarrasser complètement de ces corps. On peut le faire à l'eau, pure ou salée, en agitant énergiquement. Il s'effectue au mieux par la vapeur, que l'on fait barbotter dans l'huile. Par décantation subséquente l'eau de condensation

se dépose, chargée de substances dissoutes et d'autres en suspension. S'il y a lieu, l'opération est répétée plusieurs fois.

Il en résulte une huile encore *humide*, mais dont les impuretés putrescibles ont disparu. Le barbotage de vapeur a pour effet secondaire d'expulser des corps volatils ; l'huile ainsi lavée est donc aussi plus ou moins désodorisée.

Déshydratation. — La subsistance de traces d'eau dans l'huile en altère la limpidité ; elle a aussi pour effet de nuire à sa conservation. On constate, en effet, une hydrolyse lente, c'est-à-dire une acidification beaucoup plus marquée, avec le temps, de l'huile humide que de l'huile parfaitement sèche ou déshydratée.

La déshydratation peut se faire — et se fait aux Etats-Unis — par chauffage de l'huile à une température au moins égale au point d'ébullition de l'eau. Il faut évidemment que cette opération soit brève, sinon les caractères organoleptiques du produit en souffriraient.

Filtration. — La clarification parfaite de l'huile ne peut guère s'obtenir par une simple décantation. Celle-ci est donc suivie d'une filtration. On emploie à cet usage un matériel qu'il serait superflu de décrire : sacs (ou manches) de toile ou de feutre pour les très petites productions, filtres-presses ailleurs. Les huiles riches en stéarine doivent être filtrées à chaud.

Au début, l'huile passe plus ou moins trouble, les pores du tissu filtrant étant incapables de retenir les très fines impuretés. Il faut que le filtre se colmate, ce qui est quelquefois long. On accélère la chose en délayant dans de l'huile du kieselguhr (terre d'infusoires) ou de la terre à foulon, ou encore de l'amiante en poudre ; il se forme alors sur les éléments du filtre-presse un enduit perméable mais compact et qui ne laisse passer que le liquide.

Il ne serait guère praticable de filtrer sans décantation préalable une huile très fortement chargée d'impuretés : d'abord, parce que l'eau traverserait le filtre avec l'huile ou, mouillant le filtre, s'opposerait au passage de celle-ci ; ensuite, parce qu'au bout de peu de temps les débris de tissus animaux, finement désagrégés et abondants, produiraient un colmatage excessif, imperméable, ce qui obligerait à d'incessants démontages du filtre-presse et occasionnerait d'inévitables pertes d'huile. Mais l'emploi du filtre permet d'abrèger notablement la durée de décantation.

Dans le but de produire des huiles remarquablement « brillantes », on a suggéré l'emploi de l'*ultra-filtre* (brevets DUCLAUX) monté en filtre-presse. Le tissu filtrant y est remplacé par une membrane semi-perméable, à base d'éthers cellulosiques, qui arrête non seulement les impuretés dites « mécaniques » les plus fines, mais encore les substances qui se trouvent dans l'huile sous forme colloïdale. Pour diverses raisons, l'ultra-filtration n'a pu être encore appliquée au cas des huiles de poisson industrielles.

Centrifugation. — L'application de la force centrifuge procure en quelques instants l'effet que la décantation spontanée, par gravité, ne donne qu'avec une extrême lenteur. Aussi ce moyen d'épuration prend-il une place de plus en plus grande dans l'industrie des corps gras, spécialement dans les fabriques d'huile de poisson.

Ses avantages peuvent se résumer ainsi : économie de temps et de main-d'œuvre, réduction considérable d'encombrement du matériel, amélioration du rendement en huile et de sa qualité, récupération possible de la farinette.

On est même en droit de s'étonner que la centrifugation, si nettement supérieure à la décantation, ne l'ait pas supplantée depuis longtemps, surtout dans les usines importantes, où

les stocks d'huile en cours d'épuration nécessitent une énorme capacité de récipients. Mais il fallait un appareillage spécialement adapté à ce cas ; il fallait aussi que des industriels, rompant avec les vieux usages, consentissent à en faire l'essai.

Les appareils usités actuellement appartiennent à deux types, reposant sur un même principe mais très différents dans la réalisation mécanique.

Ceux du premier type (séparateur DE LAVAL, hypercentrifuge HIGNETTE) sont construits à la manière des écrémeuses, universellement connues. Ils consistent essentiellement en un *bol*, supporté par un axe tournant vertical. Les mélanges de liquides, ou liquides et solides, introduits dans ce bol tournant à grande vitesse, s'y classent verticalement par ordre de densité : les plus lourds à la périphérie, contre la paroi, les plus légers vers le centre. Un dispositif spécial recueille et dirige au dehors chaque nappe liquide au fur et à mesure de sa séparation. L'efficacité du sys-

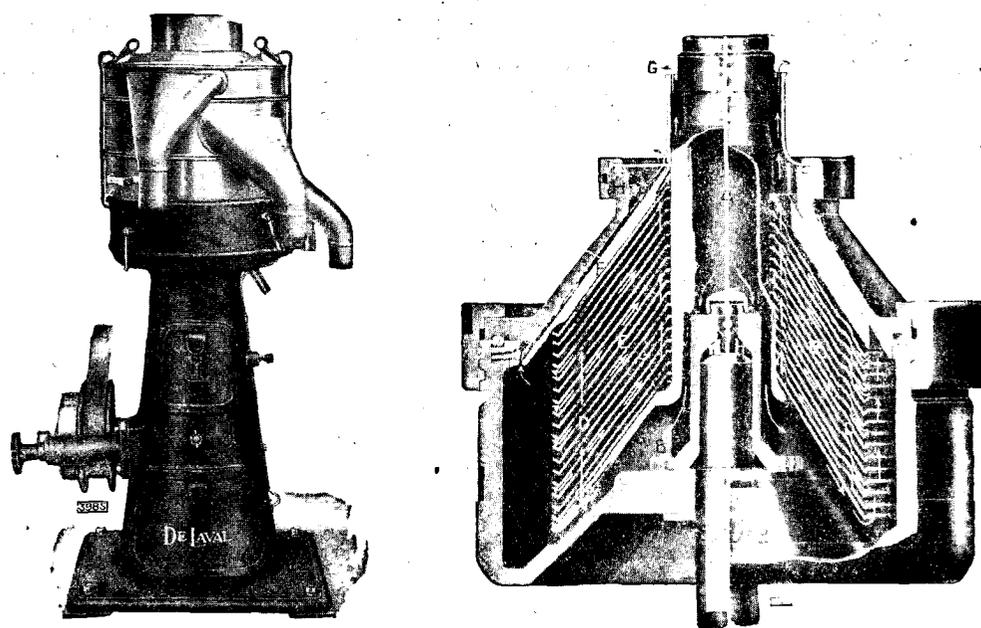


FIG. 5. — Séparateur De Laval : a) vue extérieure ;

b) coupe du bol.

tème est considérablement augmentée par l'adjonction au bol d'un jeu de disques coniques (assiettes) superposés, laissant entre eux des espaces lamellaires où s'accomplit la véritable séparation des liquides, les parties solides plus denses continuant, pour la majeure partie, à se rassembler contre la paroi. Ces intervalles « polarisent » les particules liquides, s'opposent à leur rétrogradation et effectuent ainsi avec une extrême rapidité la séparation intégrale des deux liquides, pourvu que le réglage de l'appareil soit bien fait et qu'on lui délivre un mélange de composition à peu près constante, c'est-à-dire où les densités respectives des constituants ne changent pas sensiblement. Les appareils de ce genre tournent à des vitesses de 5.000 à 10.000 tours-minute environ.

Les appareils du second type mettent en jeu une force centrifuge plus intense, qu'on fait agir le plus longtemps possible sur le mélange liquide à traiter. Le super-centrifuge SHARPLES est constitué principalement par un tube cylindrique vertical, allongé, de petit diamètre, nommé

bol par analogie, tournant à une vitesse angulaire de 15.000 à 20.000 t.-m., la plus haute qui ait été pratiquement réalisée. Le mélange liquide est introduit sous pression par le bas, à travers un tourillon creux, sous forme d'un jet qui est écrasé par un déflecteur solidaire du bol. Il chemine ensuite de bas en haut, tapissant la paroi intérieure d'une couche cylindrique, et subit pendant tout le cheminement l'énorme force centrifuge mise en jeu. A la partie supérieure, les constituants du liquide, séparés par densité, sont collectés dans des réceptacles différents ou goulottes, comme dans le système précédent. Les particules solides se déposent de bas en haut, par ordre de grosseur ou de densité décroissantes. Le temps durant lequel le liquide est soumis à l'action de la force centrifuge étant relativement long, le dépôt de ces particules est complet et les liquides sortent donc parfaitement épurés.

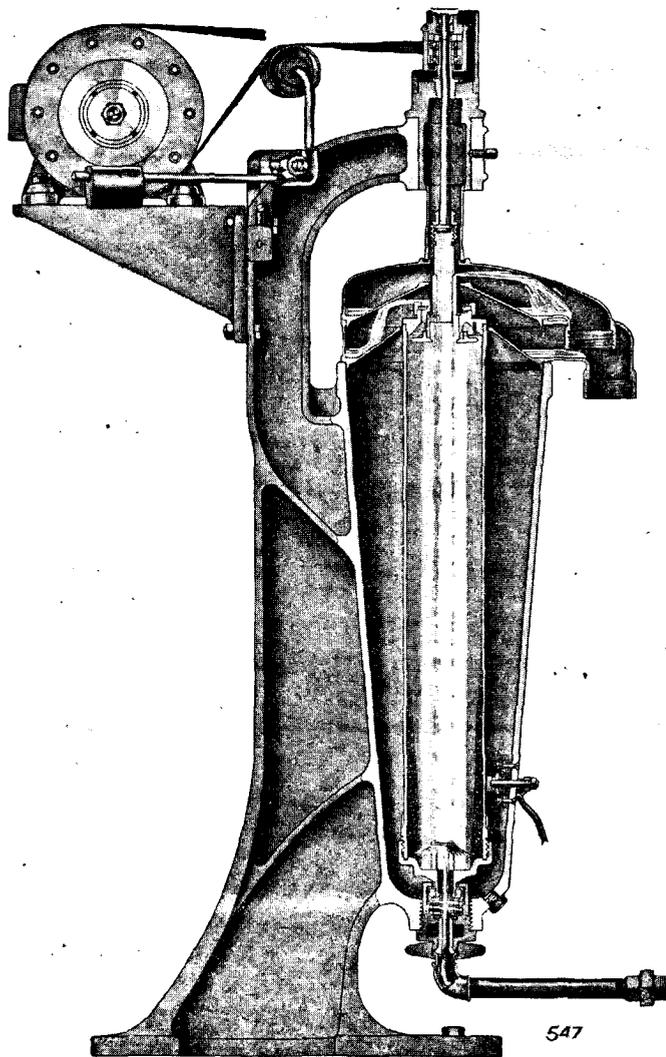


FIG. 6. — Supercentrifuge Sharples, coupe.

Comme on le voit, cet appareil se distingue par la simplicité de sa construction, d'où résulte une grande facilité de conduite et de nettoyage.

Quel qu'en soit le type, les centrifuges peuvent marcher en *clarificateur* (séparation d'un liquide et d'un solide) ou en *séparateur* (séparation de deux liquides entre eux, avec séparation éventuelle d'un solide). Dans le cas qui nous occupe, la partie solide, très compacte, qui tapisse la paroi du bol peut être récupérée et envoyée au séchage.

Le liquide aqueux (jus de presse) est ainsi débarrassé de sa fari-

nette, perdue, comme on l'a dit, à la décantation. Cependant, il est recommandable, surtout avec les appareils à disques, de ne pas envoyer à la centrifugation des mélanges trop chargés d'impuretés solides, ce qui entraînerait fatalement à un arrêt fréquent de l'appareil, pour son démontage.

Ce procédé a sur la filtration, qu'il remplace ainsi que la décantation, l'avantage d'un

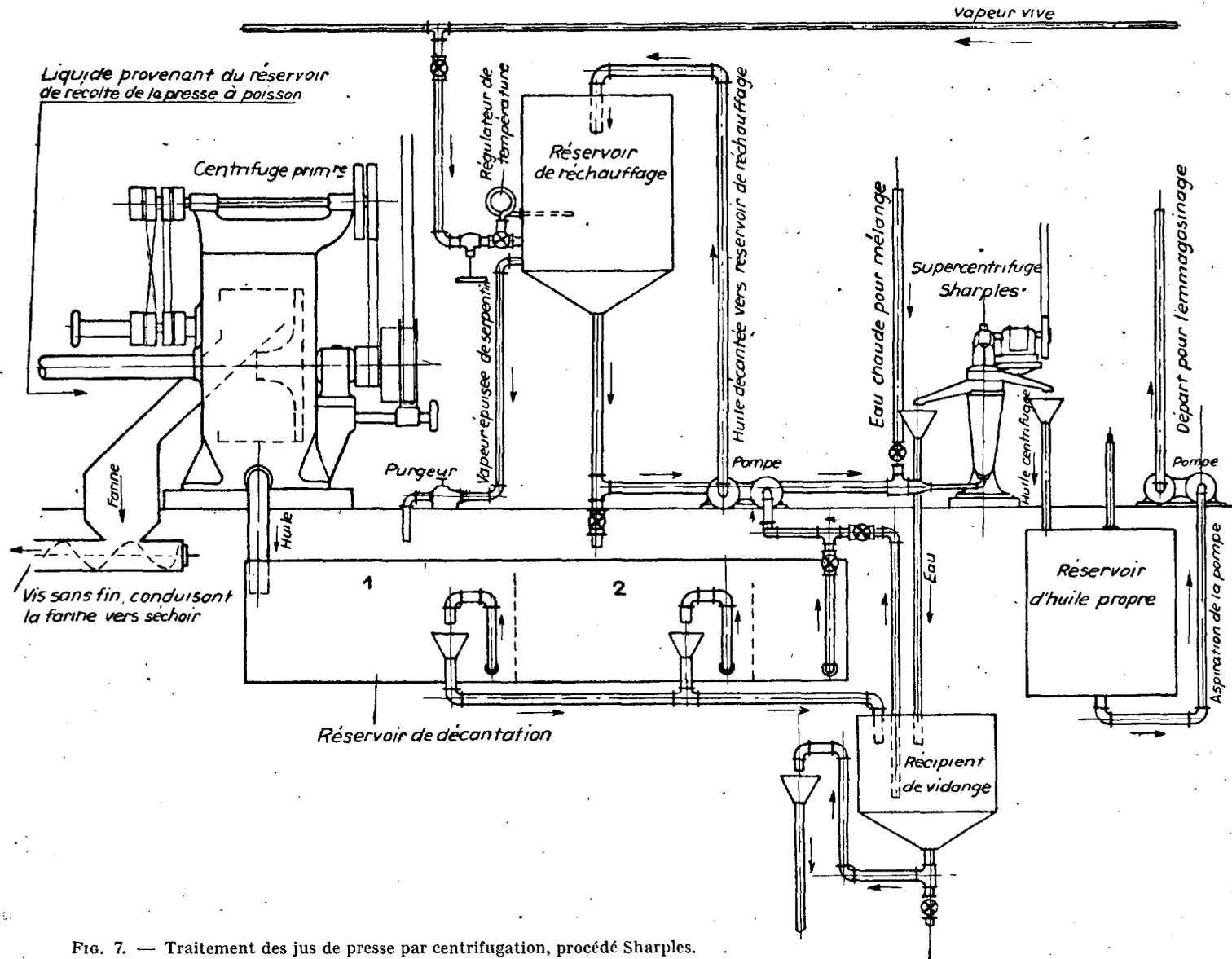


FIG. 7. — Traitement des jus de presse par centrifugation, procédé Sharples.

rendement horaire beaucoup plus élevé. Il fournit, s'il est bien conduit, des huiles pratiquement déshydratées. Il s'adapte particulièrement bien aux installations faites à bord des bateaux de pêche pour la fabrication de l'huile de foie, de poissons ou de déchets.

Dans le procédé SHARPLES pour le traitement des déchets, par cuisson préalable et expression, le jus de presse est immédiatement envoyé dans un centrifuge « primaire », qui le clarifie. Le mélange d'eau et d'huile, véhiculant encore un peu de farinette, passe dans un bac de réchauffage et de celui-ci au supercentrifuge, où il est séparé en ses éléments.

3° RAFFINAGE

Le raffinage peut avoir pour objets isolés ou associés d'enlever à l'huile une partie de sa stéarine, de la neutraliser, de la décolorer, de la désodoriser partiellement ou totalement. Ces opérations ne sont pas toujours faites chez le producteur d'huile ; c'est même le plus souvent l'usager qui s'en charge, préférant acheter des huiles simplement clarifiées et les raffiner à son gré, conformément à l'emploi auquel il les destine.

Déstéarination. — La soustraction d'une partie de la stéarine (1) s'effectue par refroidissement à une température déterminée. Il n'y a pas de règle fixe : la température dépend de la destination de l'huile et des exigences de l'acheteur. On vend pour la savonnerie des huiles très riches en stéarine, abandonnant à la température ordinaire une forte proportion de glycérides concrets ; certaines tanneries exigent qu'elles restent limpides ou à peine troubles à la température de -5°C .

Dans les pays froids, on se borne souvent à laisser exposés à l'air les récipients métalliques contenant l'huile. Ailleurs, et même d'une manière générale dans tous les grands établissements industriels, on a recours au froid artificiel. Après réfrigération suffisante, l'huile est filtrée (à froid) ou centrifugée.

Une condition de première importance est de prolonger l'action du froid *au-dessous du degré requis*. La séparation de la stéarine se fait lentement ; on peut s'assurer qu'elle est complète, pour une température donnée, en prélevant un échantillon de la partie huileuse restée fluide et la laissant en observation. D'autre part, l'expérience a montré que si une huile a été refroidie, même pendant longtemps, à une température t° , si l'on décante la partie fluide, si on la laisse revenir à la température ordinaire et si on la refroidit une seconde fois à t° , il se dépose une nouvelle quantité de corps gras concrets. D'où la nécessité, quand on est tenu de fournir une huile restant limpide à t° , de pousser la réfrigération à quelques degrés au-dessous de cette température.

La stéarine séparée d'une huile impure entraîne avec elle une grande partie des impuretés.

Neutralisation. — L'acidité de l'huile peut être corrigée en la faisant réagir avec une solution de soude caustique ou de carbonate de soude. Il se forme un savon alcalin que l'on sépare. Cette opération est rarement faite par les fabricants d'huile industrielle. Ils peuvent cependant avoir à l'effectuer pour une partie de leur clientèle qui désire des huiles neutres ou très peu acides. Elle est relativement coûteuse, nécessite un matériel spécial, un personnel exercé et elle occasionne une perte d'huile proportionnelle à la correction d'acidité.

En principe, voici comment on opère (chaque usine ayant en l'espèce son tour de main).

(1) On dit quelquefois : margarine, terme assez fâcheux en l'espèce, qu'il vaut mieux laisser à une classe de denrées alimentaires. Ce qui se sépare de l'huile de poisson est un mélange de tripalmitine et de tristéarine. L'acide margarique, autrefois caractérisé comme tel, n'existe pas.

Dans une chaudière pourvue des dispositifs nécessaires pour le chauffage et le soutirage des liquides, on verse l'huile à neutraliser. On y fait écouler ensuite la lessive alcaline en proportion calculée d'après l'acidité de l'huile ; on chauffe jusqu'à l'ébullition de l'eau, en assurant le contact intime des liquides par agitation mécanique. Il se forme une mousse, par suite de la décomposition du carbonate que contient toujours la soude caustique. Quand la réaction est terminée, on laisse au repos, en maintenant les liquides chauds et on décante l'huile surnageante, ou bien on soutire la solution savonneuse. L'huile est malpropre. Elle tient en émulsion une forte quantité de savon dissous. On lui fait subir plusieurs lavages à l'eau chaude (le premier avec de l'eau alcalinisée) suivis de décantation, pour éliminer le savon et l'alcali n'ayant pas réagi. Quelquefois, on fait un lavage à l'acide sulfurique dilué pour décomposer le savon résiduel, ce qui remet en liberté une petite quantité d'acides gras, et de nouveaux lavages à l'eau jusqu'à ce que celle-ci cesse d'être acide. L'huile finalement recueillie est déshydratée et filtrée ou centrifugée.

La solution de savon est éminemment propre à l'émulsion de l'huile. Il en résulte donc une perte, par entraînement d'huile neutre, qui pourrait être considérable. On la réduit beaucoup en ajoutant à la lessive alcaline une certaine proportion de sel marin et en salant aussi les premières eaux de lavage.

D'après C. ELSCHNER (1), sur la côte de Californie l'huile de sardine après neutralisation est filtrée sur un lit de sel marin.

Il faut éviter avec soin d'employer une lessive de soude trop concentrée et d'en employer un excès. Quoiqu'en principe l'alcali, s'il est à la dose exactement calculée pour neutraliser les acides libres, doive s'attaquer uniquement à ceux-ci et respecter le corps gras neutre, en fait il se produit toujours, dans les conditions où l'on opère, une saponification partielle de ce corps gras, favorisée par la concentration de la lessive alcaline et par l'élévation de température. On a réussi à atténuer cette réaction secondaire par l'addition de sucre aux lessives ; mais ce moyen coûteux ne peut être appliqué au traitement des huiles de poisson industrielles.

Pour la raison qui vient d'être indiquée, et aussi parce que le mélange des corps en réaction n'est réalisé qu'imparfaitement, il a été reconnu comme pratiquement impossible d'amener en une seule opération une huile acide à la neutralité absolue (2). On y arriverait en employant le procédé BATAILLE : neutralisation par une lessive de soude dans une « batteuse à vide », dessiccation dans l'appareil même du savon formé et filtration de l'huile neutre et déshydratée.

La substitution du carbonate de soude à la soude caustique présente l'avantage de supprimer l'effet de saponification de l'huile neutre, même si le réactif est en excès ; de plus, ce réactif est à un prix plus bas. Mais la réaction donne naissance à un dégagement de gaz carbonique très gênant. Il se produit une mousse huileuse et savonneuse tenace, d'autant plus abondante que l'acidité à corriger est plus forte ; l'huile et le savon formé se séparent moins bien, les liquides sont envahis de bulles gazeuses, circonstance propice au maintien des émulsions ; ces bulles ne se dégagent que par un chauffage prolongé. La suite des opérations est la même qu'avec la soude caustique.

Lorsqu'on a affaire à des huiles peu acides, jusqu'à 5 % par exemple, la perte en huile n'est pas considérable, on peut négliger de récupérer le savon alcalin. Mais s'il s'agit d'huiles très

(1) *Seifensieder Ztg.* 1925, t. 52, p. 236.

(2) POLLATSCHER, *Die Raffination der Oele und Fette*, 1927.

acides, la récupération de ce savon devient une nécessité économique. On y procède selon le moyen désigné en savonnerie sous le nom de *relargage*, en salant fortement le liquide résiduaire pour en séparer le savon sous forme de grumeaux. Pour sa bonne réussite, et pour éviter une consommation

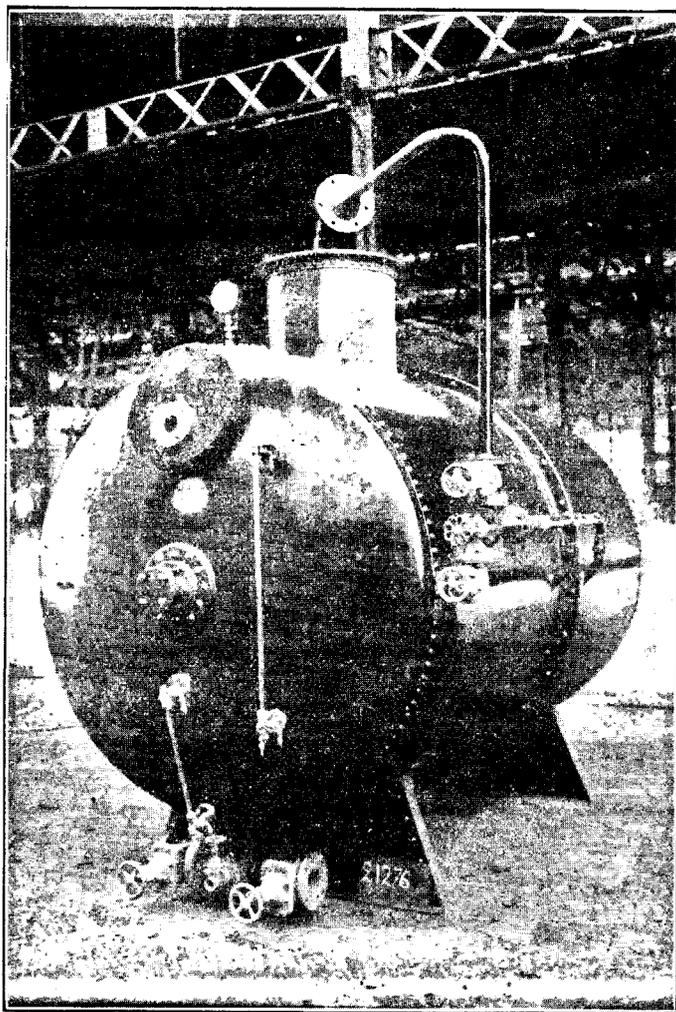


FIG. 8. — Batteuse à vide pour neutralisation, système H. Bataille.

savonnerie, il faut tout d'abord les décomposer : ce qui, pour le fabricant d'huile, en rend la vente difficile et peu rémunératrice.

Il est encore possible d'obtenir le résultat recherché avec de la chaux en poudre (chaux éteinte). L'opération nécessite une agitation très vive et très prolongée, pour assurer le contact des acides gras avec l'agent neutralisant. Pour le même motif, on doit employer un grand excès

exagérée de sel, l'opération exige que la solution de savon soit suffisamment concentrée. Un autre moyen consiste à décomposer le savon alcalin par un acide minéral et à séparer les acides gras libérés.

Ces considérations ont incité à remplacer la soude par la chaux qui donne des savons insolubles, immédiatement récupérables par filtration, et qui d'autre part agit beaucoup moins énergiquement sur l'huile neutre. On l'emploie sous forme de lait. Le savon calcique se produit en flocons ou en grumeaux très hydratés qui par repos viennent se rassembler dans la zone de séparation du liquide aqueux et de l'huile ou tombent au fond. Malgré ses avantages apparents, ce procédé n'a pas détrôné en huilerie la neutralisation par la soude. On lui reproche de donner lieu à des émulsions persistantes (1). Les savons de chaux ne sont guère utilisables en nature que pour la fabrication de graisses consistantes ; pour les employer en

(1) RUBBINS, cité par Pollatschek, réduit ces émulsions en évaporant l'eau dans le vide ; FRESSENIUS opère sous pression de 1 à 1 1/2 atm.

de chaux par rapport à l'acidité à corriger. L'avantage consiste en ceci qu'après neutralisation il suffit d'un filtrage ou d'une centrifugation (centrifuge fonctionnant en clarificateur) pour obtenir une huile parfaitement claire.

On a proposé — et appliqué avec plus ou moins de succès — d'autres modes de neutralisation, variantes de ceux qui viennent d'être décrits. Je dois m'abstenir d'en parler, faute de place et parce qu'ils ne sont vraiment intéressants que dans des cas spéciaux.

De toute façon, il devient difficile de neutraliser les huiles quand elles ont une acidité dépassant 10 %.

Décoloration ou blanchiment. — La neutralisation a déjà pour effet une atténuation de la couleur et de l'odeur des huiles de poisson, d'autant plus forte que l'acidité était plus élevée et qu'on l'a davantage réduite, Mais à elle seule, elle ne suffit pas à réaliser une véritable décoloration ; et il vient souvent en question de décolorer ou « blanchir » des huiles ne se présentant pas avec une acidité excessive.

La décoloration — partielle, très rarement complète — peut être accomplie industriellement par des moyens purement physiques, par des moyens chimiques ou par des moyens mixtes.

Les moyens physiques sont basés sur des phénomènes colloïdaux. Certains corps, employés à l'état pulvérulent, ont la propriété d'en *adsorber* d'autres, solides, liquides ou gazeux, non en se combinant avec eux ni en les retenant mécaniquement dans leurs pores (absorption) mais par l'effet d'une attraction moléculaire. Il se trouve, d'autre part, que beaucoup de substances colorantes ou odorantes sont facilement adsorbables. On a depuis longtemps utilisé ces notions, d'une façon tout à fait empirique, pour le raffinage de divers produits naturels ou fabriqués — notamment des huiles — et à diverses préparations, celle des laques colorées, par exemple.

En ce qui concerne les huiles, on s'est principalement adressé, on s'adresse encore aujourd'hui à des *terres* comme le kaolin, la terre à foulon, le kieselguhr, à la silice, ou à des terres spéciales, proprement dites décolorantes, qui sont des hydrosilicates d'alumine, de chaux ou de magnésie lavés, quelquefois traités par un acide, calcinés, dont il existe plusieurs marques ayant chacune ses qualités particulières : Bentonite, Frankonite, Tonsil, etc. Ces produits doivent être en poudre très fine. H.-T. TWISSELMANN (1) qui les a étudiés du point de vue colloïdal, attribue même leur pouvoir décolorant au broyage, qui aurait pour effet d'en charger électriquement les particules. Leur réaction a aussi son importance. Il semble établi aujourd'hui, dit M. MIELK (2), que les terres à réaction amphotère (c'est-à-dire acides vis-à-vis des bases et basiques vis-à-vis des acides) soient les meilleures pour cet usage ; le même auteur estime qu'elles n'agissent pas uniquement par adsorption : des bases, comme la magnésie, passant dans l'huile, y occasionneraient des floculations ; elles pourraient aussi agir catalytiquement et rendre l'huile raffinée plus sensible à l'action de l'air.

C. W. BENEDICT (3), reprenant une hypothèse de WISSON, d'après qui l'action décolorante des terres à foulon serait d'ordre purement chimique et intimement liée à leur pouvoir oxydant,

(1) *Seifensieder Ztg.*, 1924, t. 51, p. 351.

(2) *Ibid.*, 1925, t. 52, p. 495.

(3) *Les Matières grasses*, 1926, t. 18, p. 7440.

constate qu'en effet les terres actives sont oxydantes à divers degrés, que le pouvoir oxydant peut même servir de mesure à l'activité décolorante, mais que celle-ci ne consiste pas seulement à provoquer l'oxydation.

Ces quelques citations montrent que la question du blanchiment des huiles par les terres pose des problèmes théoriques très ardues, dont une solution nette et inattaquable n'a pas encore été donnée.

Quoi qu'il en soit, l'expérience pratique fait connaître les conditions optima d'emploi de ces produits. Elles varient non seulement pour les différentes terres, mais encore pour les différentes huiles. En général, il convient d'opérer à chaud, dans une cuve à agitateur ou dans un tambour rotatif, afin de bien répartir la poudre décolorante dans l'huile. Température, durée de contact, poids de terre par rapport au poids d'huile ne peuvent être déterminés que par des essais pratiques d'après la nature de la terre, celle de l'huile et l'effet final à obtenir. Voici, par exemple, les indications données pour une terre d'origine allemande en ce qui concerne les huiles d'animaux marins :

HUILE	to	Terre %	Durée (minutes)
Morue.....	40-80	3-10	20-30
Phoque.....	40	4	30
Baleine	60	2-7	30
Menhaden	60	5-7	30
Hareng.....	95	5	20-30
Poissons du Japon	80	6	20

La qualité d'une terre, économiquement parlant, dépend des conditions susdites et aussi de la quantité d'huile qu'elle est capable de retenir, après filtration et expression. On voit donc que le choix ne doit pas être trop étroitement lié au prix d'achat et que suivant les cas, on aura intérêt à employer tel produit ou tel autre.

On prépare aussi pour l'huilerie des terres dites « neutralisantes », à réaction nettement basique. Leur emploi ne peut être avantageux que dans le traitement d'huiles à faible acidité.

Il est ordinairement conseillé de ne faire usage que de terres parfaitement sèches et de ne les faire agir que sur des huiles bien déshydratées. Cependant, au moins dans certains cas, on a obtenu de meilleurs effets en traitant des huiles humidifiées — auxquelles on a ajouté, par exemple, un poids d'eau correspondant à 45 ou 50 % du poids de terre à employer.

Après l'opération, l'huile contenant la terre délayée est envoyée au filtre-pressé. Il y reste un gâteau plus ou moins compact et huileux, suivant le pouvoir de rétention de la terre. Cette masse peut être déshuilée par un solvant, dans un extracteur rotatif.

A l'emploi des terres tend à se substituer celui des *noirs actifs* (ou actifs) produits par la carbonisation de matières végétales selon des procédés déjà nombreux et que je dois passer sous

silence. Ces noirs, récemment introduits dans l'industrie des corps gras, ont les propriétés adsorbantes du noir animal, mais à un bien plus haut degré. On leur ferait le reproche de provoquer dans l'huile des phénomènes d'oxydation.

Comme pour les terres, l'essai pratique seul est propre à en faire connaître exactement le mode d'emploi, adapté au cas à résoudre.

Les moyens chimiques de décoloration des huiles, spécialement des huiles de poisson, ont donné lieu à de nombreux brevets dans lesquels on trouve d'ordinaire l'indication d'un agent décolorant particulier, mais déjà connu, avec la description de tout un processus chimique ou mécanique. Beaucoup de ces inventions ne se distinguent entre elles que par des dispositions de détail, quelquefois la concentration d'une solution ou la température à laquelle on opère. Il est vrai que ces facteurs et d'autres influencent fortement la marche des réactions et le résultat final. Mais une grande partie des procédés ainsi décrits ne sont que des mises au point intéressantes, sans véritable portée industrielle.

Le moyen le plus anciennement employé, et dont la faveur auprès des techniciens persiste, est le blanchiment à l'acide sulfurique. Ici encore on constate un effet qu'on ne s'explique pas clairement. Plusieurs théories ont été émises relativement à l'action de l'acide sulfurique étendu sur les impuretés des huiles ; aucune d'elles ne rend compte des faits avec une netteté satisfaisante. Il n'en reste pas moins que ce procédé a rendu les plus grands services et vraisemblablement il en rendra encore pendant longtemps.

Il s'applique plus spécialement aux huiles très impures, très colorées, qu'un traitement par une terre ou un charbon actif ne parviendrait pas à améliorer comme il faut.

L'opération se fait à chaud (80-90°, parfois 100°) avec de l'acide sulfurique fortement dilué (2 à 5 %) dans des bacs à agitateur, doublés de plomb à cause du pouvoir corrosif de l'acide. Elle est suivie d'une décantation et de lavages à l'eau, comme dans le cas de la neutralisation, mais ici les lavages sont plus faciles, quoiqu'il se produise encore des émulsions. L'acide se colore en brun plus ou moins foncé, tandis que la teinte de l'huile devient plus claire.

Dans certains procédés de traitement des huiles, on fait usage d'acide sulfurique concentré, en quantité et dans des conditions de température telles que seuls les acides gras libres soient atteints et transformés en sulfo-acides. Ces procédés sont, à première vue, peu applicables aux huiles de poisson, sur lesquelles l'acide concentré agit avec une singulière énergie.

On a conseillé l'emploi de l'acide sulfureux, soit à l'état gazeux (anhydride), soit sous forme de sel alcalin (bisulfite) ; dans ce dernier cas, le sel est dissous dans l'eau, on y ajoute de l'acide sulfurique dilué qui le décompose, le gaz sulfureux provenant de cette décomposition se dégage au sein de l'huile.

D'autres procédés reposent sur l'emploi d'oxydants, dont l'action s'exerce sur les corps qui colorent l'huile et les détruisent ou les transforment en dérivés incolores. En ce qui concerne les huiles de poisson, leur exposition à l'air et au soleil, en couche mince (10 cm. environ) est d'application ancienne ; mais il semble bien que les résultats en soient incertains. La lumière y joue certainement un grand rôle et le procédé, d'ailleurs peu compatible avec le fonctionnement d'une usine importante, ne paraît guère être utilisable que dans les pays chauds.

Industriellement, on a fait appel à l'oxygène, à l'ozone, à l'eau oxygénée, au bichromate et au permanganate de potasse, au chlore et aux hypochlorites, aux sels peroxydés (perborates,

persulfates alcalins), au peroxyde de benzoyle, etc. Il n'est pas possible d'entrer ici dans le détail de tous ces procédés, lesquels comportent, ainsi que je l'ai déjà dit, d'innombrables modalités d'application. Mais il faut faire mention spécialement de l'eau oxygénée *concentrée*, à 60 % par exemple, telle qu'on sait la préparer aujourd'hui et dont l'emploi est très recommandé depuis quelque temps en Allemagne pour le blanchiment des huiles de poisson.

D'après B. HASSEL (1), de bons résultats seraient obtenus avec à 3,5 % d'eau oxygénée, à une température de 55 à 75°, en une heure et demie de contact.

Enfin, il va de soi que l'on peut arriver aussi à de bons effets par une association judicieuse des moyens chimiques et physiques. Dans beaucoup de cas, la décoloration par un agent chimique est complétée par un traitement avec une terre décolorante ou un noir.

Les huiles décolorées ne sont pas stables : elles se recolorent toujours plus ou moins avec le temps.

Désodorisation. — Plus encore que le blanchiment, la désodorisation des huiles de poisson a exercé la sagacité des chercheurs.

Presque tous les procédés d'épuration déjà décrits ou mentionnés ont un effet désodorisant marqué. Mais il est insuffisant pour certains usages des huiles. De plus, l'odeur atténuée ne tarde pas à s'accroître de nouveau. Il fallait donc rechercher des moyens de désodorisation plus efficaces en intensité et en durée.

Les odeurs étant dues à des corps volatils, du moins distillables ou entraînés par la vapeur d'eau, l'idée vint dès le milieu du siècle dernier de désodoriser les huiles de poisson par une injection de vapeur. Quoique réel, l'effet obtenu ne permettait pas l'emploi des huiles ainsi traitées dans l'alimentation (idéal toujours recherché) ni même en peinture ou en savonnerie, si ce n'est pour la fabrication du savon noir. D'autres procédés virent le jour, basés les uns sur le chauffage prolongé des huiles dans un vide partiel ou dans une atmosphère inerte, d'autres sur le chauffage suivi d'un traitement par la vapeur surchauffée. Un brevet de BERGIUS, cité par Pollatschek, indique l'addition à l'huile de quelques centièmes d'acides gras supérieurs (pouvant être extraits de cette huile elle-même) et la distillation sous vide, à haute température, des acides volatils et non saturés mis en liberté. D'autres procédés encore ont fait appel à des agents chimiques, oxydants ou réducteurs, dont l'effet était associé à celui du chauffage ou de la vapeur.

Dans la plupart des cas, on arrive bien à enlever à l'huile une partie de son odeur, quelquefois à la désodoriser presque complètement — et du reste temporairement — mais le chauffage prolongé à haute température a l'inconvénient de remonter la coloration de l'huile et, s'il est exagéré, d'en provoquer l'épaississement par suite de polymérisation.

A l'heure actuelle la préférence est donnée à l'emploi simultané de la vapeur et du vide *profond*.

On sait que la température d'ébullition des liquides est fonction de la pression qui s'exerce sur eux et qu'elle s'abaisse avec celle-ci. Plus on approchera du vide théorique, ou absolu, moins il faudra chauffer pour éliminer les corps volatils. L'eau bout à 100° à la pression atmosphérique normale, de 760 mm. de mercure, à 60° sous une pression de 150 mm., à 15° sous 13 mm., à 1° sous 5 mm. de pression (soit une dépression, ou un vide, de 755 mm.). D'autre part, le volume d'un

(1) *Chemiker Ztg*, 1925, t. 49, p. 546.

même poids de vapeur d'eau est également fonction de la pression. Les volumes occupés par 1 kgr. de vapeur sont environ de 1,66 mc. à la pression atmosphérique normale, de 18 mc. sous une pression de 60 mm., de 52 mc. sous 20 mm., de 200 mc. sous 5 mm. On voit combien à ces deux points de vue, mais plus spécialement au second, le gain de quelques millimètres de vide peut avoir d'importance.

Or dans les procédés de désodorisation par entraînement à la vapeur, ce n'est pas le poids de celle-ci qui compte, c'est son volume. L'expansion formidable de la vapeur, envoyée sous pression dans un appareil où l'on a fait un vide profond, aura donc pour conséquence l'entraînement des produits volatils avec une facilité incomparablement accrue, par rapport à ce qui se passe quand on fait simplement barbotter de la vapeur dans l'huile à la pression ordinaire ou sous une faible dépression.

En définitive l'application du vide profond évite le chauffage de l'huile à haute température, assure le départ des corps odorants peu volatils, réduit la consommation de vapeur et accélère notablement l'opération.

Il est possible ainsi de produire des huiles de poisson inodores et qui le demeurent, au moins pendant un certain temps. On prétend qu'à la longue elles reprennent leur odeur. Cela me paraît devoir être le cas de toutes les huiles désodorisées, tant que l'on n'a pas modifié profondément leur constitution chimique, tant qu'il y reste en certaine abondance des acides gras fortement non-saturés, ceux-ci étant capables de se libérer par hydrolyse et de régénérer par oxydation lente les produits, de nature encore très peu connue, que l'on avait éliminés.

Les dispositifs mécaniques varient suivant les constructeurs ; le fonctionnement des appareils est intermittent ou continu. Mais on ne peut guère songer à instituer ce mode de désodorisation que si l'on a de grosses quantités d'huile à traiter.

Quelques procédés enfin sont basés sur une hydrogénation ou une polymérisation partielle, suivies d'un traitement par la vapeur. Il en sera question dans le chapitre suivant.

Transformation des huiles de poisson

En procédant à l'épuration et au raffinage, on s'efforce généralement de conserver aux huiles leurs caractères physiques et chimiques intacts. Au contraire, les traitements qui vont être maintenant décrits dans leurs grandes lignes ont pour but d'en modifier les caractères en vue de différents emplois.

Soufflage ou oxydation. — Le soufflage consiste à envoyer à travers une huile préalablement chauffée un courant d'air très divisé. Il s'ensuit un épaissement de l'huile, conséquence de la fixation d'oxygène sur une partie des glycérides d'acides gras non-saturés et transformation de ces corps très fluides en d'autres, de viscosité croissante en raison de la proportion d'oxygène absorbé. Ce phénomène est général. Toutefois l'opération ne présente d'intérêt réel qu'avec les huiles dites siccatives ou mi-siccatives, susceptibles d'être copieusement oxydées. Les huiles de poisson sont dans ce cas.

On arrête le soufflage avant que l'huile soit devenue trop visqueuse pour être ensuite employée comme telle. A ce point-là, elle n'est que partiellement oxydée, elle possède donc encore la faculté de se *dessécher* en absorbant spontanément, par exposition à l'air, une nouvelle dose

d'oxygène. L'opération qu'on lui a fait subir n'a eu d'autre effet que d'en commencer la dessiccation et par conséquent de rendre plus rapide ensuite la formation d'une pellicule solide.

Il va de soi que le changement physique s'accompagne de changements dans les indices chimiques. Les données à ce sujet sont rares. Voici pourtant quelques nombres fournis par C. H. THOMSON (1) et concernant une huile de requin soufflée à 115° C : pour une viscosité passant de 50 à 1.800, la densité est passée de 0,914 avant soufflage à 0,992 après soufflage ; l'indice d'iode, de 130,32 à 54,82 ; l'insaponifiable tombe de 15,64 à 10,02, ce qui n'est expliqué que par l'hypothèse d'une oxydation des alcools et leur transformation en acides ; d'ailleurs on voit l'indice d'acide s'accroître, avec augmentation des acides volatils. L'huile soufflée, traitée par le brome dans les conditions prescrites en analyse, ne donne plus de bromures insolubles dans l'éther, ce qui dénote l'absence d'acides fortement non-saturés.

Dans une expérience de laboratoire, j'ai constaté après six heures de soufflage à 100° que l'indice d'iode d'une huile de foie s'était abaissé de 133 à 97. (Le soufflage durant le même temps, mais à 18°, n'avait pas affecté cet indice). Les moyens mécaniques dont on dispose dans l'industrie sont aptes à fournir des résultats du même ordre en moins de temps.

A. R. LANGE (2) donne l'exemple suivant pour une huile de poisson non désignée :

	Faiblement oxydée	Fortement oxydée
Densité à 60° F. (15°5 C.).....	0,9929	0,9950
Viscosité à 218 F. (98° C.).....	199	1012
Indice de saponification	208,0	212,8
Indice d'iode (Wijs)	116,0	106,3
Point de congélation.....	38° F (+ 3° C)	25° F (— 3° 8 C)

On voit que l'accroissement de viscosité n'a pas l'inconvénient d'élever le point de congélation de l'huile : c'est même le contraire qui se produit.

Au 10^e Congrès des pêches maritimes (Alger, 1927) J. PÉRARD et GRÉVY ont rendu compte d'expériences de soufflage faites par eux, sur une huile de thon, avec de l'air ozoné. L'augmentation de poids due à l'oxydation fut de 13,25 % dans un cas, de 13,73 % dans un autre et l'accroissement de viscosité fut tel qu'à la fin des expériences, le courant d'air traversait difficilement l'huile. La coloration de celle-ci passa du jaune clair au jaune foncé.

On peut aussi préparer des huiles de poisson *cuites*, comme on le fait de l'huile de lin, par chauffage en présence d'un corps oxydant : litharge, par exemple.

Polymérisation. — Les mêmes effets peuvent être obtenus par la polymérisation. Celle-ci s'accomplit par simple chauffage de l'huile, non seulement sans insufflation d'air, mais encore, de préférence, à l'abri de l'air, sous vide partiel ou dans une atmosphère *inerte* d'azote ou d'anhy-

(1) *The Analyst*, 1926, t. 51, p. 177.

(2) *Ind. and Engin. Chemistry*, 1926, t. 18, p. 9.

dride carbonique. Mais les conditions de température ne sont plus les mêmes. Tandis qu'on peut épaissir une huile de poisson par soufflage à partir de 70 ou 80°, la polymérisation ne commence guère qu'à 250° ; on opère généralement entre 250 et 300°.

Le résultat est une huile plus ou moins épaisse selon la température appliquée et la durée du chauffage. Comme dans le cas du soufflage, elle prend une couleur un peu plus foncée et se désodorise partiellement, presque complètement si la polymérisation est poussée assez loin (1).

En ce qui concerne l'élévation de température nécessaire, voici quelques indications extraites de mes expériences personnelles. Il s'agit d'une huile de foie chauffée pendant trois heures dans le gaz carbonique à 200 ou à 250°.

	HUILE NON CHAUFFÉE	à 200°	à 250°
	Indice d'iode	146,7	143,8
— de saponification	179,5	179,1	175,8
Acidité %	5,32	5,54	3,92

A 200°, l'odeur de poisson a diminué, la couleur n'a pas sensiblement changé, ni la viscosité. A 250°, l'odeur de poisson a disparu (mais il s'est développé une assez forte odeur de surchauffe) ; la couleur s'est un peu accentuée, avec apparition d'une fluorescence verte ; l'huile est devenue nettement visqueuse à la température ambiante.

M. HIROSE (2) donne les nombres suivants pour une huile de hareng :

CHAUFFAGE		DENSITÉ	VISCOSITÉ à 50° (Ostwald)	INDICE d'acide	INDICE de saponifi- cation	INDICE d'iode
Température	Durée					
Huile initiale	»	0,9166	43,8	11,6	188,0	117,1
280°	40 min.	0,9255	76,1	10,9	187,1	91,7
—	180 —	0,9363	153,3	10,6	187,0	77,9
298°	190 —	0,9369	135,9	6,0	186,7	75,3
—	240 —	0,9371	146,5	5,5	185,8	74,6

Hydrogénation. — Une huile de poisson dans laquelle on fait circuler à chaud un courant d'hydrogène absorbe une certaine quantité de cet élément qui se fixe sur les liaisons éthyléniques des constituants non-saturés (acides gras, alcools, hydrocarbures). Mais la réaction est paresseuse. Pour l'accélérer et l'intensifier, il est nécessaire de recourir à la catalyse, dont les travaux de SABATIER et de ses émules ont fait connaître les merveilleux effets. A l'aide d'un catalyseur on

(1) Il doit être entendu que les huiles « désodorisées » ne sont pas dépourvues de toute odeur ; c'est celle de poisson qu'elles ont perdue ; elles gardent toujours une certaine odeur de corps gras.

(2) *J. Soc. Chem. Jap.*, 1929, t. 32, p. 115 B ; *Les Matières grasses*, 1929, t. 21, p. 8594.

peut faire absorber à l'huile, en un temps relativement court, une telle quantité d'hydrogène que sa constitution chimique et ses propriétés physiques en soient profondément modifiées.

On a essayé comme catalyseurs nombre de métaux. La préférence fut donnée au nickel, obtenu soit par réduction préalable de son oxyde, au moyen de l'hydrogène, soit par réduction d'un de ses sels (ordinairement le carbonate) au sein même de l'huile à transformer. L'hydrogénation s'opère soit sous pression, de 10 à 15 atm., et à des températures comprises entre 150 et 200°C., soit à 250° à la pression atmosphérique. On emploie aussi le platine et le palladium. De multiples dispositifs mécaniques ont été inventés pour assurer le contact intime des trois éléments de la réaction : huile, hydrogène et catalyseur.

Je ne puis insister ici sur les facteurs qui déterminent le rendement de la catalyse, la durée d'activité du catalyseur, les circonstances de son « empoisonnement », etc. Qu'il suffise de dire que l'hydrogénation des huiles n'a pu être mise en pratique industrielle, sur l'échelle où elle est maintenant, qu'après de longues années de recherches scientifiques et d'essais de fabrication.

Il se conçoit immédiatement que la réaction ne doit pas se borner à la saturation par l'hydrogène des constituants non-saturés de l'huile. Dans les conditions opératoires, il y a aussi polymérisation. Le résultat global est un nouveau corps gras dont la consistance augmente avec le degré d'hydrogénation et qui, si celle-ci est poussée à fond, peut avoir la dureté d'une cire.

Bien entendu, l'indice d'iode diminue au fur et à mesure que des atomes d'hydrogène se fixent sur les molécules non saturées. Cela permet de suivre la marche de la catalyse et de l'arrêter au moment voulu.

D'après les recherches qui ont été faites et qui se rapportent aux huiles de poisson, il semble établi que le processus commence par la fixation d'hydrogène sur les acides gras le plus fortement non-saturés. De fait, une désodorisation marquée se produit dès les premiers moments et l'huile perd son odeur de poisson bien avant d'être transformée en corps gras solide à la température

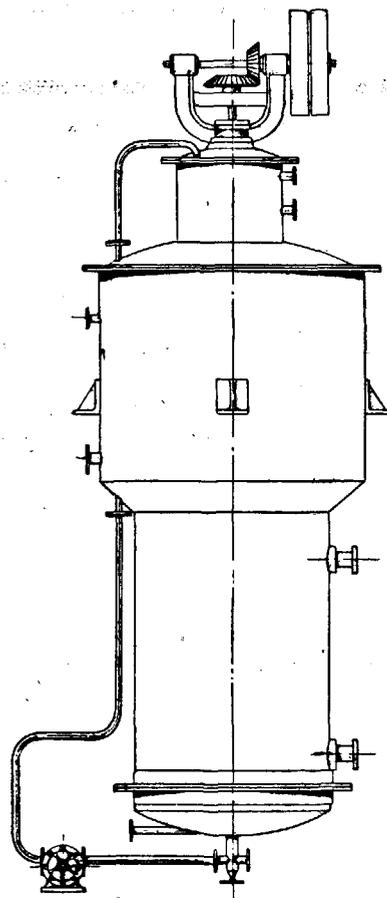


Fig. 9. — Hydrogénateur A. Olier.

ordinaire. Toutefois les acides fortement non-saturés ne sont pas seuls à s'emparer de l'hydrogène ; en pratique, d'ailleurs, le produit final n'a jamais un indice d'iode nul ; on ne cherche pas à atteindre ce point. Pourtant, A. D. LUTTRINGER (1) indique 1,2, c'est-à-dire presque la nullité, pour une huile de foie de morue hydrogénée à fond avec un catalyseur au palladium.

(1) *Matières grasses*, 1927, t. 19, p. 8002 et 1928, t. 20, p. 8063 et 8112.

H. MARCELET (*loc. cit.*) ayant hydrogéné plusieurs huiles d'animaux marins, dans les mêmes conditions et pendant le même temps (8 heures) a obtenu les résultats suivants :

HUILE TRAITÉE	INDICE D'IODE		POINT DE FUSION Final
	Initial	Final	
Morue (<i>Gadus morrhua</i>)	178	48,5	48°,5
Hareng (<i>Clupea harengus</i>)	137	65,8	35°,2
Baleine (<i>Balaena mysticetus</i>)	161	40,5	45°,5

A titre d'exemple, voici la marche d'une opération (hydrogénation de l'huile de hareng) :

INDICE D'IODE DE L'HUILE

Avant traitement.....	137
Après 1 heure	99,6
— 2 —	84,7
— 3 —	78,8
— 4 —	74,6
— 5 —	68,3
— 6 —	67,1
— 7 —	65,8
— 8 —	65,8

J'emprunte à LUTTRINGER (*loc. cit.*) les caractéristiques de deux produits d'hydrogénation d'une huile de baleine : l'un ayant la consistance de l'axonge, l'autre celle du suif :

	AXONGE	SUIF
Point de fusion	38°5	48°0
Point de solidification	32°8	42°0
Indice de réfraction à 50°	1,4569	1,4530
Acidité	3,7	2,2
Indice de saponification	188,8	189,3
Indice d'iode (Wijs)	56,7	23,2

Les huiles hydrogénées, appelées aussi huiles *durcies*, trouvent à l'heure actuelle leur principal emploi en savonnerie et en stéarinerie ; on en peut faire également usage dans l'industrie textile et elles servent de plus en plus à la préparation de margarines alimentaires ; les huiles de poisson elles-mêmes, convenablement traitées, deviennent propres à cet usage.

Au Japon, d'après R. KUBOTA et R. SUJIYAMA (1) la consommation d'huiles durcies (de toutes sortes) serait annuellement de 25.000 tonnes environ, se répartissant ainsi :

Savonnerie	20.000 tonnes
Bougies	3.000 —
Filature, textiles, alimentation.....	2.000 —

D'une manière générale, on ne durcit que des huiles de qualité supérieure, bien épurées, au besoin raffinées (blanchies) ; il est important de neutraliser, au moins partiellement, celles qui se présentent avec une forte acidité. Les huiles acides ou impures, particulièrement celles qui renferment du soufre, empoisonnent très vite le catalyseur.

A cause de leur résistance à l'oxydation, on a proposé ces produits comme huiles de friture dans la préparation des conserves à l'huile.

Dans les tout premiers temps, les huiles hydrogénées se reconnaissaient à une teinte verdâtre que leur donnait un reste de nickel (à l'état de sel ou de savon non réduit). Aujourd'hui, grâce aux perfectionnements réalisés, ce caractère singulier n'existe plus. Le nickel-métal, quand il en subsiste dans l'huile durcie, lui donne une coloration grise.

Chloration. — Comme l'oxygène, l'hydrogène ou l'iode, le chlore peut se fixer, par voie d'addition, sur les molécules non-saturées. On a donc tenté la préparation d'huiles de poisson chlorées, en vue de la fabrication de savons durs et inodores. La réaction est ici très énergique ; elle a lieu sans l'intermédiaire d'un catalyseur et sans chauffage, double avantage au point de vue industriel. Mais il faut laver l'huile après l'opération, pour éliminer l'acide chlorhydrique formé par des réactions secondaires.

M. HIROSE et T. SHIMOMURA, (2) en faisant passer du chlore sec à travers une huile de hareng raffinée, à 18-20° C., ont obtenu une série de produits dont voici quelques indices.

	Indice d'iode (Wijs)	Indice de saponification	Viscosité (Ostwald)
Huile primitive.....	115,5	184,0	43,8
— chlorée n° 3	103,7	189,4	61,7
— — n° 6	72,6	236,1	155,2

L'accroissement de l'indice de saponification, disent les auteurs, est dû à la combinaison avec l'alcali d'une partie du chlore fixé.

Ces huiles sont instables : elles dégagent de l'acide chlorhydrique même à la température ordinaire, plus vite à chaud. Les savons qu'elles fournissent ne sentent pas le poisson, mais ils possèdent une autre odeur désagréable et brunissent à l'air.

(1) Communication à la Société japonaise pour l'industrie chimique ; *Matières grasses*, 1929, t. 21, p. 8616. — Les mêmes auteurs indiquent pour le Japon une production d'huile de poisson (sardine, hareng, morue, requin, baleine) de plus de 70.000 tonnes par an.

(2) *J. Soc. Chem. Japan*, 1929, t. 32, p. 171 B ; *Matières grasses*, 1929, t. 25, p. 8570.

Sulfonation. — Agitées avec de l'acide sulfurique concentré, les huiles de poisson réagissent vivement, en dégageant beaucoup de chaleur et donnant naissance selon leur nature à des colorations variées (rouge, bleu, vert) qui ne tardent pas à virer au brun foncé, souvent presque noir.

On est cependant parvenu à modérer cette réaction et à fabriquer par sulfonation des huiles solubles analogues à celles qu'on obtient en sulfonant l'huile de ricin. Ces produits sont surtout utilisés, à cause de leurs propriétés émulsives, dans l'industrie textile et dans l'industrie du cuir.

La sulfonation au degré voulu des huiles riches en acides gras de la série clupanodonique reste une opération délicate, pour laquelle chaque fabricant a son procédé, quelquefois breveté, et ses tours de main qu'il garde secrets.

Pyrogénéation (cracking). — Il est possible, comme l'a montré MAILHE en faisant usage d'un catalyseur (cuivre) et en opérant à des températures élevées, de décomposer les huiles de poisson avec production d'huiles épaisses qui après hydrogénation constituent un véritable pétrole de synthèse, dont le fractionnement fournit des essences pouvant être utilisées dans les moteurs à combustion interne. Des échantillons de ces corps figuraient en 1924 à la Semaine de motoculture, à Buc. Le procédé n'est pas encore entré dans la pratique industrielle. Il pourrait y entrer si nous avions un grand besoin de « carburant national » et si la production de nos huiles de poisson coloniales se développait.

La *berginisation* des mêmes huiles (d'après le procédé fondamental dû à BERGIUS) consiste à les décomposer par pyrogénéation, vers 500°, par exemple, sous forte pression d'hydrogène. A titre documentaire, je donne ci-dessous les résultats d'une expérience faite en ce sens, non pas avec une huile de poisson proprement dite, mais avec le squalène par W. R. ORMANDY, E. C. CRAVEN, M. HEILBRON et H. J. CHANNON (1).

Température de berginisation : 470° ; pression initiale : 80 atm. ; rendement en produit liquide : 75 % ; densité : 0,8129 ; distillation fractionnée du produit :

Essence passant jusqu'à 180°	59,3 %
Kérosène, de 180° à 300°	28,2 %
Résidu à 300°.....	12,5 %

Préparation d'acides gras. — Ainsi que de toutes les autres huiles ou graisses neutres, on peut extraire des huiles de poisson des acides gras, qu'on en sépare et qu'on purifie par divers moyens (saponification, distillation).

Un procédé mis en pratique par H. ENGELHARDT permet d'obtenir des acides gras *solidifiés* blancs ou à peine teintés de jaune, totalement exempts d'odeur de poisson et n'acquérant pas cette odeur avec le temps. La glycérine est récupérée. Ce procédé est spécialement destiné à la fabrication d'acides gras pour la savonnerie ou la stéarinerie. Moins coûteux, paraît-il, que l'hydrogénation, il est en outre applicable, avec des rendements divers, à des huiles très impures, comme l'huile de baleine n° 4 ou l'huile de hareng extraite par solvant des déchets de saurisserie et c'est là surtout ce qui le rend intéressant.

(1) *J. Inst. Petr. Techn.* 1927, t. 13, p. 1 ; *Matières grasses*, 1928, t. 20, p. 8073.

J'ai eu l'occasion d'examiner à mon laboratoire deux échantillons d'acides gras provenant de cette source, ainsi que les huiles avec lesquelles ils avaient été préparés. Il ne me semble pas sans intérêt de reproduire quelques nombres significatifs.

	HUILE DE HARENG DE NORVÈGE	GRAISSE DE POISSON DE COCHINCHINE	
Acidité %	17,5	9,8	
Indice de saponification	174,9	196,7	
Indice d'iode	112,2	97,5	
Acides fixes (Hehner)	88,8	95,7	
Indice d'iode	130,2	103,6	
Acides gras } Indice de neutralisation	192,2	203,4	
	Poids moléculaire moyen	291	275
		Oxyacides (Fahrion)	1,06
Acides gras préparés avec ces huiles :			
Point de fusion	42°	41°	
— de solidification	35°5	38°5	
Indice de neutralisation	196,3	210,1	
Poids moléculaire moyen	285	267	
Indice d'iode	63,7	53,0	
— d'acétyle	19,3	12,4	
Oxyacides (Fahrion)	traces	traces	

Conservés pendant plusieurs mois à l'air, en couche mince, ces acides gras ont pris peu à peu une coloration jaune et une odeur suiffeuse, mais sans aucun relent de poisson. Les savons alcalins préparés au laboratoire étaient inodores plusieurs mois après et ne communiquaient au linge aucune odeur anormale.

Usages des huiles de poisson

De temps immémorial les huiles et graisses de poissons, de squales ou de cétacés sont employées par certains peuples primitifs à des usages domestiques (éclairage, chauffage, tannage des peaux, imperméabilisation) et à l'alimentation (1). Mais je ne veux traiter dans ce chapitre que des usages vraiment industriels desdites huiles, en laissant même de côté, car elles n'intéressent pas spécialement l'industrie de la pêche maritime française, les huiles de squales et de cétacés. Je parlerai dans un dernier chapitre de l'huile de foie médicinale.

(1) Dans le récit de son expédition polaire, NANSSEN insiste à plusieurs reprises sur le parti que Johansen et lui tirèrent de l'huile de morse, durant leur hivernage à deux, sous la hutte. Elle les éclairait (mal) les chauffait (très relativement, mais il fallait l'économiser) et les nourrissait. « Le menu se compose d'un gratin de poisson et de farine de maïs, cuit dans l'huile de morse ; pour dessert, du pain frit dans cette huile ». Et ailleurs : « Un régal pour nous, c'étaient les morceaux de graisse de morse qui avaient brûlé dans les lampes. C'étaient nos friandises, nos gâteaux, comme nous les appelions ».

On emploie couramment les huiles de poisson (en nature ou transformées) ou bien leur emploi fut tenté avec plus ou moins de succès dans les branches techniques suivantes :

- Savonnerie et stéarinerie ;
- Tannage des peaux et nourriture des cuirs ;
- Peintures et vernis ;
- Lubrifiants ;
- Chauffage industriel, carburation ;
- Corps gras alimentaires ;
- Industries diverses (linoléum, caoutchouc, etc.).

Savonnerie et stéarinerie. — Pendant longtemps les huiles de poisson ne purent être employées en savonnerie qu'à la fabrication du savon noir, dont l'odeur particulière est bien connue. Leur bas prix, par rapport aux autres corps gras industriels, avait cependant incité beaucoup de chimistes et de fabricants à rechercher le moyen de les introduire dans la fabrication des savons de ménage à pâte ferme. Mais, en premier lieu, leur odeur s'y opposait. Les multiples procédés de désodorisation préconisés, quelquefois vantés à l'excès, étaient insuffisamment efficaces ou, s'ils désodorisaient à peu près l'huile, ne permettaient pas de produire un savon parfaitement et durablement inodore. Dans les meilleurs cas, on avait un savon à relent presque imperceptible de poisson, mais le linge savonné, rincé à fond, ne tardait pas à prendre une odeur qui décelait très désagréablement l'origine de l'huile employée.

Aussi les savonniers avaient-ils à peu près renoncé à introduire les huiles de poisson dans leur fabrication, n'étant à doses si faibles qu'il n'en résultait qu'un mince avantage.

Les procédés modernes : désodorisation par la vapeur sous vide profond, polymérisation et surtout hydrogénation ou production d'acides gras inodores, ont apporté la solution de ce problème industriel, dans le temps même qu'on avait fini par le tenir pour insoluble.

Par conséquent, il est devenu possible d'employer les huiles de poisson en très grande quantité soit pour la fabrication de savons durs (y compris les savons de toilette) soit pour celle d'acides gras (bougies) et de fait on y a recours de plus en plus. Elles figurent dans les formules à côté des corps gras d'autre origine, compte tenu de leur nature propre et des qualités particulières du produit à fabriquer.

La savonnerie reçoit et utilise les huiles riches en stéarine, voire cette stéarine même quand elle ne contient pas un excès d'impuretés.

Industrie du cuir. — L'un des plus vieux usages industriels des huiles de poisson est le chamoisage ou tannage à l'huile. On y emploie de préférence des huiles déjà oxydées qui, s'émulsionnant avec une facilité relative, peuvent pénétrer le tissu animal humide et exercer leur action dans toute son épaisseur.

Cette action est assez mal connue, sinon dans son effet final. Il est certain que l'huile, au contact de la peau et très divisée dans celle-ci qui la retient par adsorption, s'oxyde promptement et profondément. Les oxyacides formés entrent en combinaison avec les matières azotées animales et les rendent imputrescibles. Tel est le sens du phénomène. Mais l'incertitude règne encore sur la nature des combinaisons qui entrent en jeu. On a du reste abandonné la théorie purement chimique du tannage à l'huile pour une théorie colloïdale, mais sans pour cela répandre beaucoup plus de lumière sur le sujet.

Les peaux ainsi traitées prennent une couleur chamois ; c'est pourquoi ce mode de tannage a reçu le nom de chamoisage. Il fournit un cuir très résistant à l'usure, relativement souple, imperméable, très estimé pour la manufacture de certains articles (gants de Suède, buffleterie).

L'imprégnation se fait par aspersion d'huile et foulage. Après quoi les peaux sont exposées à l'air et finalement passées à l'étuve.

Les peaux après tannage sont traitées par l'eau chaude et pressées, pour les débarrasser de l'excès d'huile. Elles dégorgent une émulsion nommée *moëllon*, très propre elle-même à émulsionner les corps gras et qui, comme on va le voir, a son utilité.

Voici, d'après E. LAST (1), l'analyse de la matière grasse d'un moëllon :

Acides gras	71,32
Acides hydroxylés	14,41
Insaponifiable.....	12,35
Cendres.....	0,34

On utilise surtout en chamoiserie les huiles de foie (morue et autres gades, raies, squales), les huiles de menhaden, de hareng, de thon, de dauphin.

Indépendamment du tannage proprement dit, les huiles servent à *nourrir*, assouplir et imperméabiliser des cuirs tannés par d'autres moyens, aux tanins végétaux ou au chrome, par exemple. On les y introduit sous forme de *dégras*, composition à base de moëllon de chamoiserie auquel on incorpore divers corps gras, dont les huiles et les stéarines de poisson. Certaines sortes de dégras sont cependant faites sans moëllon. Ils sont le plus souvent à base de suint ou d'huile de baleine oxydée.

Tandis que pour la nourriture du cuir il y a intérêt à faire usage, dans une certaine mesure, de graisses concrètes et stables, pour le chamoisage, au contraire, il faut une huile fluide, pénétrant bien et aussi oxydable que possible. C'est pourquoi l'on impose souvent aux vendeurs des conditions particulières, telles qu'un minimum d'indice d'iode et une température-limite de congélation.

Depuis que l'on prépare couramment des huiles de poisson sulfonées, elles prennent une grande place dans l'industrie du cuir, grâce précisément à leurs propriétés émulsives. Les plus réputées à cet égard sont les huiles de foie.

Peintures et vernis. — On a maintes fois tenté de substituer les huiles de poisson à l'huile de lin (ou à l'huile de bois de Chine, elle-même succédanée de l'huile de lin) dans la préparation des peintures et des vernis gras. Deux faits principaux contrarient cette application : l'odeur, qui s'oppose à l'emploi pour beaucoup de travaux de peinture ; la siccativité insuffisante de presque toutes les huiles de poisson .

En ce qui concerne le premier point, nous avons vu qu'il est possible à présent de fournir des huiles bien désodorisées. Elles possèdent une viscosité gênante en certains cas, avantageuse en d'autres. Mais tant qu'elles ont gardé leur caractère proprement *huileux*, elles renferment encore des glycérides d'acides clupanodoniques et il est toujours à craindre qu'une certaine odeur de poisson ne reparaisse. L'avenir dira si les huiles désodorisées par la vapeur sous vide, par polymérisation ou par hydrogénation ménagée peuvent réellement, de ce point de vue, prendre place parmi les ingrédients du peintre, du fabricant de couleurs ou de vernis.

(1) *Matières grasses*, 1925, t. 17, p. 7198.

Le second fait est plus contrariant encore ; on ne discerne pas comment une siccativité meilleure pourrait être conférée aux huiles. Tous les essais auxquels on s'est livré jusqu'à présent, tant sur les huiles de poisson que sur les huiles végétales mi-siccatives, n'ont abouti qu'à des insuccès non pas en ce qui concerne la vitesse de dessiccation, mais le point final. C'est qu'il s'agit ici de la constitution intime des huiles, laquelle définit et limite les transformations qu'elles peuvent éprouver spontanément ou artificiellement.

Les huiles siccatives, dont le type est l'huile de lin, se caractérisent par un fort indice d'iode et par la faculté d'absorber un poids relativement élevé d'oxygène quand on les étale à l'air en couche mince. L'essai *Livache*, qui consiste à déterminer la vitesse et la capacité d'absorption d'oxygène dans des conditions strictement définies, passa pendant un temps pour donner la mesure du pouvoir siccatif des huiles, quelle que fût leur origine. On sait à présent qu'il n'en est rien ou que du moins cet essai n'a de réelle valeur que pour comparer entre elles des huiles d'origine connue et dont l'expérience pratique a fait connaître si elles sont siccatives ou non.

Considérées en leur ensemble, les huiles d'animaux marins ont les indices d'iode les plus élevés qu'on connaisse ; l'essai *Livache* range beaucoup d'entre elles à côté de l'huile de lin (1). Pourtant celles qu'on prépare industriellement, sauf l'huile de thon, ne possèdent en réalité qu'un pouvoir siccatif médiocre. A la dessiccation elles forment une pellicule (ou, comme on dit encore, un film) cohérente et souple, mais sans fermeté et qui garde indéfiniment le défaut de *poisser*. D'où l'impossibilité de les employer seules, ou à haute dose en mélange avec l'huile de lin.

Je ne puis aborder ici les théories émises sur la formation et la constitution des linoxynes, constituants spécifiques de la pellicule sèche. Ces théories, du reste, s'entrechoquent encore (2). Je me bornerai à faire observer, après Em. ANDRÉ, que les huiles végétales siccatives renferment toutes des acides gras non-saturés des séries linoléique et linoléinique ($C^nH^{2n-4}O^2$ et $C^nH^{2n-6}O^2$) qui ne figurent pas dans la composition des huiles de poisson.

Le soufflage, la polymérisation ne font que modifier les huiles à la façon de l'épaississement spontané : *elles n'en changent pas la nature*. L'hydrogénation, qui les désodorise, n'en augmente pas la siccativité. On peut donc dire que jusqu'à présent, si l'on a bien réalisé des moyens de favoriser l'usage des huiles de poisson en peinture et vraisemblablement élargi leur débouché de ce côté, un gros problème reste encore à résoudre pour en généraliser l'emploi.

Il est à noter que le squalène participe des mêmes propriétés. Ce corps semblerait même plus siccatif que les glycérides d'acides gras fortement non-saturés, lesquels d'ailleurs n'entrent que pour une part dans la composition des huiles. Il y aurait intérêt à étudier sous cet angle les huiles de centrophores, dont l'Algérie pourrait vraisemblablement fournir d'assez gros stocks si on leur trouvait une application importante.

Lubrifiants. — On a introduit les huiles de poisson dans des huiles de graissage dites *compounds*, mélanges d'huiles minérales et d'huiles « grasses ». Elles ont à cet égard l'avantage de leur bas prix, d'autant plus qu'on peut faire usage d'huiles fortement colorées et qu'en l'espèce l'odeur

(1) V. à ce sujet : MARCELET. Les huiles d'animaux marins ; J. PERARD et GRIMAUD. *Chim. et Ind.*, 1925, numéro spécial, p. 424 ; G. HINARD. *Revue Générale des Colloïdes*, 1927, t. 5, p. 405.

(2) Il semble pourtant établi que la « dessiccation » des huiles n'est pas une oxydation pure et simple, mais que l'absorption d'oxygène s'accompagne de transmutations moléculaires dont le processus et le terme restent à définir exactement.

a très peu d'importance. Mais elles doivent être neutres ou à peine acides, afin de ne pas corroder les pièces métalliques à lubrifier. Et on leur reproche leur faculté d'acidification, surtout à haute température, leur oxydabilité, qui dans les conditions d'emploi donne naissance à des produits bruns, résinoïdes, pouvant changer les propriétés du compound après peu de temps d'usage.

Il est à présumer que l'extension de la polymérisation, qui donne de la viscosité à ces huiles et les stabilise notablement, en fera un ingrédient plus estimé des préparations lubrifiantes.

Elles peuvent servir aussi à la fabrication de graisses consistantes, à base d'hydrocarbures et de savons insolubles (de chaux ou d'alumine principalement) mélangés et desséchés à haute température.

Chauffage industriel, carburation. — Aux Etats-Unis, certaines usines de traitement de déchets se servent de l'huile qu'elles fabriquent pour chauffer des générateurs ou les fours à sécher les déchets. Il serait donc possible de trouver dans cette voie un débouché aux huiles de poisson ; mais ce ne serait qu'à la condition d'en produire des quantités énormes et de les fournir à très bas prix.

La même observation s'applique à leur emploi comme carburant dans les moteurs à huiles lourdes, type Diesel ou semi-Diesel, voire même dans les moteurs d'automobiles. G. LUMET et H. MARCELET (1) disent avoir obtenu de très bons résultats à cet égard : marche plus souple qu'avec l'essence pour une même puissance développée ; mais la viscosité des huiles marines à basse température est un gros inconvénient. Il faudrait sans doute y ajouter, à la longue, leur acidification et l'attaque des organes métalliques.

H. MARCELET (2), ayant déterminé le pouvoir calorifique de plusieurs huiles d'animaux marins préparées par ses soins, indique des nombres compris entre 8.700 et 10.790 calories, avec des points d'inflammabilité de 201 à 305° et des points de combustibilité de 240 à 347°.

Le squalène extrait d'une huile de centrophore lui a donné les résultats suivants : pouvoir calorifique, 10.772 cal. ; point d'inflammabilité, 195° ; point de combustibilité, 245°.

J'ai dit plus haut quelques mots de la pyrogénéation catalytique et de la berginisation des huiles de poisson ; il n'y a pas lieu d'y revenir.

Corps gras alimentaires. — On sait que dans les nations civilisées les huiles de poisson ne sont pas considérées comme des huiles comestibles. Question de goût, mais goût héréditaire, profondément invétéré.

Toutes les inventions faites pour les blanchir, les désodoriser, les incorporer plus ou moins loyalement à d'autres denrées n'ont connu que l'échec et le mépris, jusqu'à ce qu'enfin l'hydrogénation vint apporter le moyen de les faire entrer dans l'alimentation humaine. On en prépare, comme il fut dit plus haut, des graisses de consistance variée qui peuvent entrer, et qui entrent, quoiqu'on n'aime pas beaucoup à le divulguer, à cause de la fâcheuse renommée des huiles de poisson — dans la confection de *margarines*. (Il est même bien probable qu'il en entre aussi quelquefois dans le beurre, mais... ceci est une autre histoire). Cette industrie est particulièrement prospère en Allemagne, où l'on y emploie des huiles hydrogénées dans le pays ou importées d'Angleterre, de Norvège, de Hollande, et surtout, semble-t-il, l'huile de baleine.

(1) *C. R. Ac. Sc.* 1927, t. 185, p. 418.

(2) *Ibid.*, p. 604.

Naturellement, on ne doit employer pour l'usage alimentaire que des huiles de très belle qualité, blanches ou à peine colorées, très peu acides. Ce sera le plus souvent des huiles de foie. Abstraction faite d'une action, tout à fait hypothétique d'ailleurs, des restes infinitésimaux de catalyseur sur l'organisme du consommateur (on livre aujourd'hui des huiles hydrogénées ne contenant pas même 0,0001 p. 100 de nickel) les produits n'ont rien de nocif ni de dangereux. Ce sont des corps gras naturels, seulement *rectifiés* par l'hydrogène, élément inoffensif.

Mais s'ils contenaient primitivement des vitamines, ils en sont maintenant dépourvus, non pas à cause de l'addition d'hydrogène, mais à cause du chauffage prolongé. Cela ressort clairement d'une étude de Mme L. RANDOIN et R. LECOQ (1) et cela, entre parenthèse, s'oppose à l'hydrogénation de l'huile de foie de morue médicinale.

Industries diverses. — On avait fondé des espérances sur l'emploi des huiles de poisson dans la fabrication du linoleum (en remplacement de l'huile de lin), des toiles cirées, des factices pour articles en caoutchouc et autres matières plastiques analogues. Il a fallu déchanter. A dire vrai, l'odeur de ces huiles ne fut pas pour rien dans leur abandon, mais leur siccativité mitigée, leur brunissement progressif, leur acidification, etc. en empêchèrent aussi l'application.

Le dernier mot n'est sans doute point dit. Il se peut que grâce aux améliorations et transformations qu'on sait déjà réaliser, l'utilisation des huiles de poisson dans ces diverses branches devienne possible.

On a essayé sans beaucoup de succès de les substituer à l'huile de lin pour la préservation des toiles, cordages, filets.

Aux Etats-Unis, on emploie l'huile de menhaden, associée à une huile minérale ou végétale, pour charger les lampes de mineurs, spécialement dans les mines de houille de Pensylvanie et de la Virginie occidentale. On assure que le mélange n'est pas explosif et donne plus de sécurité que l'huile minérale seule ; la consommation, pour un même pouvoir éclairant, serait inférieure à celle de pétrole (2).

On emploie encore certaines huiles de poissons, de squales ou de cétacés au trempage de l'acier. Je ne suis pas en mesure de dire quels avantages particuliers elles offrent en cette occurrence.

Quant à leur usage, qu'on a signalé, comme lubrifiants dans la mécanique de précision, j'avoue que jusqu'à plus ample informé je me garderai de le conseiller. Il y faut en effet des huiles très stables, parfaitement neutres et le demeurant, ne séchant pas (ici, la mi-siccativité est de trop), tous caractères contraires à ceux des huiles de poisson. Peut-être s'agit-il d'huiles de squales à très haute teneur en hydrocarbure ? Le squalène, lui, ne s'acidifie pas ; mais il est oxydable et siccatif à la manière des acides clupanodoniques. Si j'en huilais ma montre, je ne manquerais pas de la tenir en observation.

L'huile de foie médicinale

Dans les chapitres précédents nous avons considéré les huiles de déchets, destinées à divers usages industriels. Pour terminer cette monographie, il faut dire quelques mots de l'huile médicinale, de ses propriétés spéciales, de ses procédés de fabrication, des caractères qui en sont exigés ou exigibles, des préparations qui en dérivent ou prétendent en dériver.

(1) *Annales des Falsifications*, 1926, t. 19, p. 518.

(2) *Department of Commerce, Bureau of Fisheries*, Wash., Memo. S. 49, d'apr. C. H. STEVENSON, in *Report of the U. S. Fish Commission for 1902*.

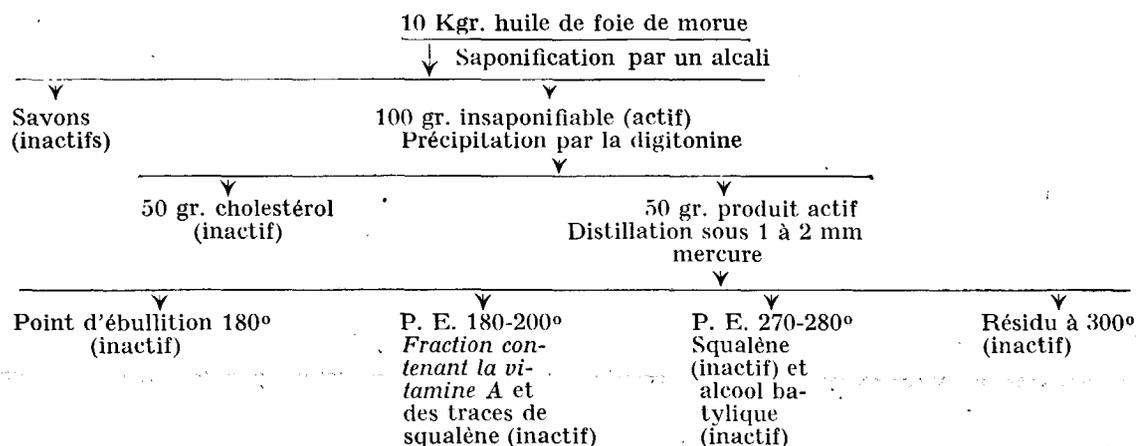
Le prototype est l'huile de foie de morue. C'est d'elle surtout qu'il sera question. Mais on n'oubliera pas que les foies de tous poissons maigres, en particulier des gadidés, relèvent des mêmes procédés de fabrication et possèdent des caractères semblables — je me garde bien de dire identiques.

Propriétés. — Dans l'ensemble, les huiles de foie ont la même constitution que les autres huiles de poisson. Les mêmes glycérides d'acides gras, les mêmes alcools s'y rencontrent, notamment les cholestérols. Elles ont un indice d'iode élevé, contiennent peu d'insaponifiable, s'acidifient, s'oxydent comme les autres, peuvent comme elles être épurées, raffinées, oxydées, polymérisées, hydrogénées. Toutes ces opérations s'exécutent, du reste, sur celles de ces huiles que la pharmacie n'accepte pas, sur les huiles de foie dites industrielles.

Mais quand il s'agit d'huiles médicinales, le point capital est de veiller à leur maximum d'activité thérapeutique. Cela interdit de se livrer sur elles à certains traitements qui seraient alors de mauvais traitements.

L'activité de l'huile de foie de morue, sa propriété de favoriser l'ossification du squelette des jeunes individus, humains ou animaux, d'accélérer leur croissance, de prévenir ou guérir le rachitisme, cette activité, dis-je, a fait l'objet depuis bien des années de recherches savantes, d'expériences et de suppositions. Elle fut attribuée successivement ou simultanément à l'iode, au brome, à des acides gras spécifiques, à des alcaloïdes, etc. (1). On s'accorde aujourd'hui à en faire l'honneur aux vitamines : une vitamine A ou facteur de croissance ou antixérophtalmique, une vitamine D ou facteur antirachitique. Mais ces vitamines elles-mêmes — dont la nature est restée inconnue et dont l'existence ne fut jamais formellement démontrée — se trouvent aux prises avec de dangereux concurrents, les stérols irradiés, qui tendent à les supplanter dans la faveur des physiologistes et des médecins.

Les remarquables travaux de l'école américaine sur ce qu'on est convenu d'appeler les vitamines, sur leurs propriétés, sur leur « dosage », ont amené à cette constatation que l'activité médicamenteuse de l'huile de foie de morue se concentre dans la partie insaponifiable. J. C. DRUMMOND (2) a dressé le schéma suivant du traitement de l'huile de foie de morue en vue de l'isolement de la vitamine A (que l'on a scindée depuis en A et D).



(1) Cette question a été fort bien résumée par Em. ANDRÉ, *Bull. des Sciences pharmacologiques*, 1923, t. 30, p. 267 et 352.

(2) *Chemistry and Industry*, 1925 t. 44, p. 928 ; *Bull. Soc. hyg. alim.*, 1926, t. 14, p. 261.

Il semblait donc que le cholestérol ne fût pour rien dans l'activité de l'huile. Mais d'autres savants ayant eu l'idée de soumettre à l'action des rayons ultra-violettes les stérols extraits de divers corps gras naturels, ils constatèrent que ces corps irradiés ont certaines propriétés des vitamines ; que chacun d'eux a ses caractères biochimiques particuliers ; que chaque corps gras naturel semble posséder un stérol spécifique, etc. Sans entrer dans le détail du sujet, lequel a donné lieu depuis quelques années à des centaines de publications, mais seulement pour montrer où l'on en est, quelle importance est donnée aux stérols, je citerai une expérience de L. HUGOUNENQ et E. COUTURE (1) vraiment curieuse.

Du cholestérol extrait de l'huile de foie de morue est placé sur une lame de quartz et laissé pendant six jours, dans l'obscurité absolue, au-dessus d'une plaque photographique. La plaque se trouve impressionnée, tandis qu'elle ne l'est pas ou ne l'est que beaucoup moins par les stérols provenant d'autres sources.

Mais s'il en est ainsi, comment le stérol de l'huile de foie de morue a-t-il pu être irradié ? Ici la question se complique. On en vient à admettre qu'une irradiation originelle, par la lumière solaire, s'est faite sur les algues microscopiques, éléments du plancton végétal de la mer. Ces algues sont mangées par des poissons, qui en mangent d'autres... Je mets un terme à cette dissertation qui m'entraînerait trop loin de mon sujet. Et pour simplifier les choses, je continuerai à appeler vitamine ce je ne sais quoi qui confère à l'huile de foie de morue ses qualités bien connues.

Ladite vitamine est assez fragile. La chaleur, l'oxygène, certains agents chimiques, les acides notamment, les oxydants, la détruisent ou en abolissent les propriétés. Depuis que l'on étudie cette question en s'appuyant sur des expériences physiologiques, on a trouvé des huiles de foie de morue *commerciales* totalement dépourvues d'activité, d'autres à peine actives. Le fait est imputé aux procédés de fabrication ou de raffinage, car on ne connaît pas d'exemple d'une huile qui simplement extraite du foie, à température convenable, sans raffinage, n'ait fait preuve d'activité. Des expériences directes ont montré que la plupart des traitements chimiques appliqués aux huiles industrielles ne valent rien pour l'huile médicinale. Cela justifie en partie l'ancien préjugé selon quoi les « meilleures » huiles étaient les plus répugnantes, les plus « brutes ». Mais ces huiles répugnantes provenaient des foies putréfiés. Les foies frais, bien traités, en donnent de tout aussi actives et même plus.

Il ressort de ceci que les procédés d'extraction doivent tendre à fournir une huile qui n'ait besoin que d'une épuration physique très simple pour être propre à la vente.

Le seul « test » sur lequel on se soit appuyé pendant plusieurs années pour apprécier la valeur médicinale des huiles est le test physiologique. On y consacre ordinairement des rats, et de préférence des rats blancs, dont on établit la courbe de croissance, que l'on compare à celle de rats témoins dont la ration est privée de vitamine A. On note aussi l'apparition ou la non-apparition des troubles ophtalmiques. Pour l'étude de la vitamine D, on provoque chez les rats le « rachitisme expérimental », en les nourrissant d'aliments strictement exempts de cette vitamine et on recherche la quantité minima d'huile susceptible d'empêcher l'apparition des accidents. *L'unité antirachitique* définie par K. H. COWARD (2) et adoptée aux Etats-Unis, est la valeur active de 0,0001 mgr. d'une préparation standard d'ergostérol irradié. (L'ergostérol, dont on se

(1) *C. R. Ac. Sc.*, 1929, t. 188, p. 349.

(2) *Quarterly J. Pharm.*, 1928, t. 1, p. 27 ; *The Analyst*, 1928, t. 53, p. 449.

sert beaucoup dans les recherches sur l'irradiation par la lumière solaire ou par les rayons ultraviolets, est extrait de l'ergot de seigle.) Ce moyen d'évaluation est long, il nécessite l'élevage et le sacrifice de nombreux animaux. On en a recherché un autre et on a pensé le trouver dans des réactions colorées. La plus en faveur est celle de CARR et PRICE (1) basée sur la coloration bleue que donne la vitamine A avec une solution chloroformique de trichlorure d'antimoine. Elle permet de comparer entre elles des huiles de diverses provenances et de mesurer approximativement leurs activités comparées.

Mais d'après des observations récentes, il n'y aurait point parallélisme entre les indications du test physiologique et celles du colorimètre. Il convient donc d'être encore très réservé à ce sujet.

Procédés de fabrication. — La vraie patrie de l'huile de foie de morue est la Norvège. On l'y préparait autrefois — et cela, paraît-il, se fait encore, mais les huiles ainsi produites seraient maintenant réservées à l'industrie — en abandonnant les foies à la corruption spontanée et recueillant de temps en temps l'huile qui était montée à la surface. Cette huile était ensuite raffinée.

On pratique aujourd'hui deux procédés types, dits l'un de Lofoten, l'autre du Finmark, d'après les noms des deux principaux centres de production.

Dans le procédé de LOFOTEN (ou Loffoden) les foies triés et dont on a ôté la vésicule biliaire sont lavés à grande eau, coupés en morceaux, puis mis à cuire dans une bassine chauffée à la vapeur par double fond. On enlève par intervalles l'huile qui surnage, tant qu'elle ne présente pas de coloration trop marquée. Les premières fractions constituent l'huile « vierge » ou huile « blanche », qui atteint le plus haut prix de vente et que l'on considère aujourd'hui comme la plus active. Le résidu est jeté dans des sacs en toile ; il s'en égoutte une huile un peu plus foncée, qu'on mélange à la précédente ou qu'on écarte comme huile industrielle, suivant les cas. En cuisant à nouveau le résidu on en extrait encore de l'huile, mais de plus en plus colorée, allant jusqu'au brun.

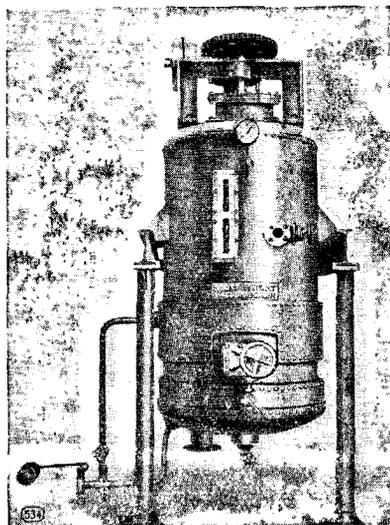


FIG. 10.
Autoclave Scott pour traitement des foies.

Le procédé de FINMARK (ou de Finmarken) se distingue de celui de Lofoten en ce que les foies sont cuits à la vapeur directe. La bassine à cuire, de forme conique, est fermée par un couvercle que traverse le tuyau d'amenée de vapeur ; celui-ci plonge jusqu'au fond de la bassine. On décante l'huile après quelque temps de cuisson, puis de repos ; un chauffage plus prolongé fournit de l'huile industrielle.

L'épuration consiste essentiellement à refroidir l'huile pour en séparer la stéarine et à la filtrer. « Il est probable d'ailleurs, dit Em. ANDRÉ, que le raffinage n'est pas limité à cette simple opération et que les huiles acides ou colorées peuvent être neutralisées par la soude et filtrées sur noir ou sur terre décolorante » (2).

(1) *Biochem. Journ.* 1926, t. 20, n° 3.

(2) V. aussi à ce sujet : A. GRUVEL, En Norvège, *Notes et Rapports de l'Office scientifique des pêches mar.*, 1927, n° 53.

Dans le précédent fascicule de cette Revue, j'ai indiqué sommairement les conditions à remplir pour produire une huile de belle qualité. Je n'y reviendrai que pour insister sur deux points : l'obligation de ne mettre en œuvre que des foies frais, les précautions à prendre dans la cuisson pour recueillir une huile aussi peu colorée que possible, en se rappelant aussi qu'un chauffage prolongé, surtout à l'air libre, amène la destruction de la vitamine.

Les procédés de cuisson à la vapeur sont évidemment susceptibles de variantes. On a, par exemple, appliqué le chauffage en vase clos, dans un courant de gaz inerte. Certains appareils

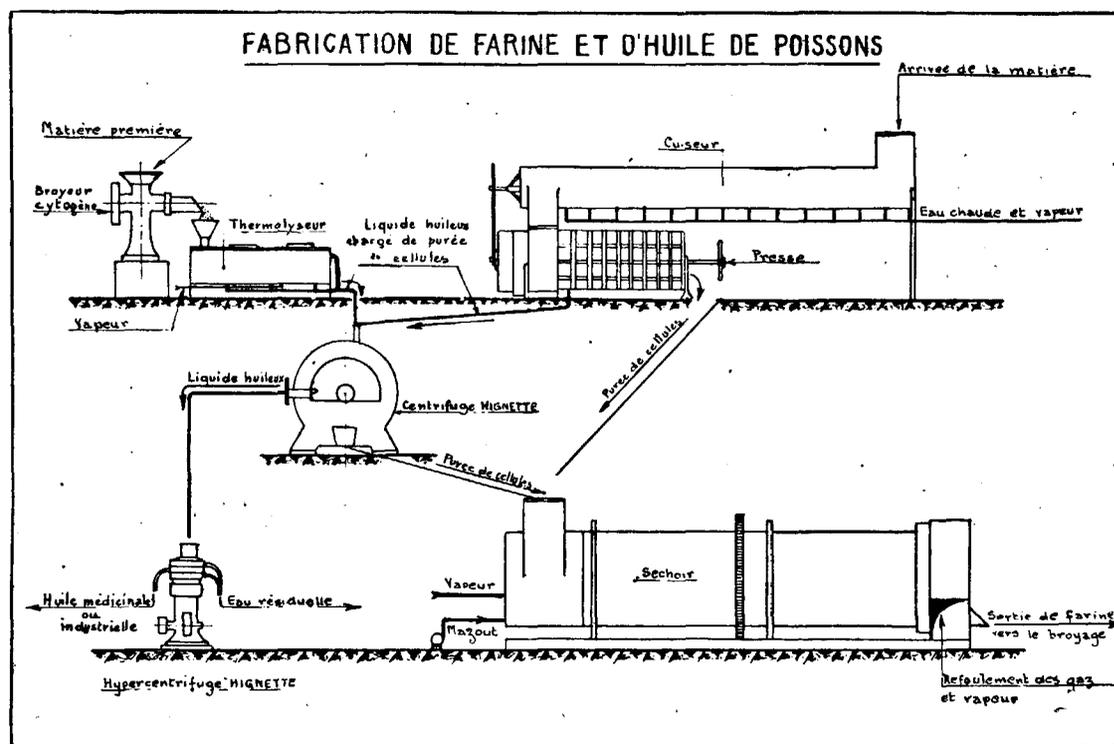


FIG. 11. — Procédé Hignette pour traitement des foies et des déchets.

travaillent sous un vide partiel ; d'autres, au contraire, sous une faible pression de vapeur. De toute façon il y a intérêt à éviter le plus possible que l'huile chaude reste en contact avec l'air.

On a fait quelque bruit aux Etats-Unis, il y a une dizaine d'années, autour d'un procédé dû à G. D. ROGERS (1) et basé sur un principe tout différent. Il consiste à traiter par électrolyse les foies broyés et délayés dans une saumure chaude. Le passage du courant provoque la rupture des cellules adipeuses et libère l'huile qu'elles contiennent. L'appareil, composé de plusieurs cuves électrolytiques, fonctionne en continu. Il délivre une émulsion que l'on tamise et fait passer dans un centrifugeur pour en séparer l'huile. Pour autant que je sache, ce mode ingénieux de traitement des foies, lancé sous le nom de ROGERS-BENNETT, n'a pas eu de suite industrielle.

Tout récemment, en France, est apparu le procédé HIGNETTE, dans lequel les foies sont d'abord broyés finement, puis soumis, dans une cuve à agitateur mécanique, à une brève injection

(1) *Fishing Gazette*, 1921, t. 38, Annual Review, p. 47.

de vapeur qui en achève la désagrégation et fournit une bouillie fluide homogène. Celle-ci est envoyée dans une turbine centrifuge à grande vitesse où elle se rencontre avec un courant d'eau salée chaude. Il en sort un liquide laiteux, chargé de débris cellulaires et une huile qui, si l'appareil est convenablement réglé, ne renferme que très peu d'eau et d'impuretés organiques. Elle est clarifiée par décantation, filtration ou hypercentrifugation. On trouve sur la paroi de la turbine une sorte de boue compacte, retenant un peu de matière grasse, qu'il est facile de dessécher et de réduire en poudre.

Les avantages sont les suivants : rendement en huile très supérieur à celui que fournissent les procédés usuels de cuisson à la vapeur (on peut obtenir jusqu'à 95 % de l'huile contenue dans les foies) ; production élevée, le fonctionnement étant continu ; bonne qualité d'huile, du moins avec des foies frais ou en bon état de conservation, l'opération se faisant très vite et les matières n'étant que peu chauffées. Ce procédé fonctionne en France et en Norvège. Il est probable qu'il rendrait des services à bord des chalutiers, où le peu d'encombrement du matériel rendrait possible son installation.

Un appareillage analogue, breveté par la même firme, s'applique au traitement des déchets de poisson par cuisson et expression.

Il est à peine besoin de dire que le procédé d'extraction de l'huile par un solvant est inapplicable en l'espèce. Les foies, qui contiennent jusqu'à 60 % d'huile, ne pourraient être desséchés. Et si l'on y parvenait (sans détruire la vitamine par un chauffage excessif) on en extrairait une huile oxydée, très colorée, absolument impropre à l'usage médicinal.

Quel que soit le mode de fabrication, il y a intérêt, pour obtenir une huile blanche, à ne se servir que de récipients étamés.

Épuration, raffinage. — Les moyens employés à l'épuration de l'huile médicinale sont les mêmes que ceux qui ont été décrits à propos des huiles industrielles. Toutefois, il faut tenir compte ici de la nécessité, si l'on veut avoir une huile *supérieure*, de la soustraire aussitôt que possible à toutes les causes d'altération. La clarification complète doit donc suivre de très près l'extraction. A cet égard, il y aura certainement avantage à faire emploi d'appareils centrifuges qui peuvent donner dans le minimum de temps une huile propre et déshydratée.

Rien n'indique jusqu'à présent que le traitement de l'huile, en vue de sa décoloration, par une terre, par le noir animal ou par un noir activé, ait un effet sur sa teneur en vitamines, du moins si l'on opère assez rapidement, à une température modérée, à l'abri de l'air et sur une huile peu acide. D'ailleurs, étant donné ce que la pharmacie exige, c'est-à-dire des huiles presque incolores, le traitement ne peut avoir d'effet utile que sur des huiles déjà peu colorées.

Le blanchiment par l'eau oxygénée ou tout autre oxydant énergétique doit être rigoureusement prohibé.

On trouve pourtant dans le commerce, sous la désignation d'« English cod oil » ou « huile anglaise » des produits presque incolores qui proviendraient du raffinage d'huiles brunes. On leur accorde peu de valeur thérapeutique.

La neutralisation n'est pas impossible : on a vu plus haut que c'est la partie insaponifiable de l'huile qui est active et que, par conséquent, le traitement par un alcali n'affecte pas la vitamine. Mais ce qui est réalisable au laboratoire sur une petite quantité de produit ne l'est pas toujours à l'usine, sur une grande masse. Les conditions de température, de durée, etc., ne sont plus les

mêmes. Il est à craindre que le chauffage nécessaire pour la neutralisation, pour les lavages, opérations qu'il n'est guère facile d'exécuter à l'abri de l'air, n'aient sur l'activité de l'huile une influence fâcheuse. Pour ces raisons, je pense que la neutralisation ne devra s'appliquer qu'à des huiles peu acides, faciles à travailler, les autres étant tenues pour huiles industrielles.

Quant à la désodorisation, il n'y faut guère songer, les moyens efficaces faisant appel à une élévation de température dont l'huile médicinale ne s'accommode pas.

Je ne signale que sous réserve la désodorisation par l'effluve électrique, sous 1.000 à 2.000 volts, dont Y. IWAMOTO (1) assure que la vitamine A n'est pas affectée.

Encore une fois, la véritable question est de produire avec le maximum de rendement une huile de premier jet immédiatement vendable, sauf clarification à effectuer dans le moindre délai.

Spécifications pharmaceutiques. — Le Codex français 1908 définit ainsi l'huile de foie de morue officinale :

« Huile retirée du foie frais de la morue (*Gadus morrhua* L.) par chauffage modéré à la « vapeur.

« *Caractères.* — L'huile de foie de morue est jaune pâle ; son odeur et sa saveur sont spéciales, mais non rances. La densité à + 15° varie de 0.925 à 0.931. Elle ne se fige pas lorsqu'on la refroidit à 0° et ne rougit que faiblement le papier de tournesol imbibé avec de l'alcool.

« *Réactions d'identité.* — 1° Dissolvez une goutte d'huile dans vingt gouttes de sulfure de carbone ; ajoutez une goutte d'acide sulfurique concentré et agitez : le mélange devra prendre une belle teinte rouge violacée, passant ensuite au brun ;

« 2° A quinze gouttes d'huile de foie de morue, ajoutez trois gouttes d'acide azotique fumant, agitez : le mélange devra se colorer d'abord en rose feu, puis en jaune citron. »

Ces réactions colorées sont données plus ou moins nettement par d'autres huiles de foie, en particulier par celles des foies de gadidés (morue charbonnière, églefin, merlu, etc.). J'ai déjà indiqué qu'elles peuvent être atténuées ou faussées par certains procédés de raffinage.

Le Codex décrit ensuite deux essais : l'un est la détermination de l'indice d'iode selon la technique de Hübl, l'autre celle de l'indice de saponification. Pour le premier, il est spécifié que 100 parties d'huile de foie de morue doivent fixer « au moins 140 à 152 parties d'iode », ce qui sans doute doit se traduire ainsi : l'indice d'iode d'une huile pure est compris entre 140 et 152 ; mais le texte eût gagné à plus de clarté. Pour le second essai, à exécuter sur 1 gr. d'huile, avec 20 cc. de solution alcoolique demi-normale de potasse dont on titre ensuite l'excédent avec une solution demi-normale d'acide chlorhydrique, il est dit que « vous devrez employer au moins 13 centimètres cubes de cette solution acide » ; en termes plus techniques — et non moins clairs — cela signifie que l'indice de saponification ne doit pas être supérieur à 196. (Au reste, il n'est pas de chimiste qui, ayant à sa disposition une quantité suffisante d'huile, fasse l'indice de saponification sur 1 gr. ; c'est sur 5 gr. au moins qu'on opère, afin d'avoir une précision convenable dans le résultat).

Les pharmacopées étrangères diffèrent de la nôtre — et entre elles — sur plusieurs points. Aux Etats-Unis, par exemple, on admet officiellement comme huile de foie de morue celle qui est retirée de *Gadus morrhua* (morue franche) et d'autres espèces de *Gadus*. Au Japon, c'est l'huile de

(1) *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1929, t. 32, p. 308 ; *Chemical Abstracts*, 1929, t. 23, p. 4840.

foie de *Gadus macrocephalus* Tilesius ou de *Pollachius Brandti* JORDAN et SNYDER (1). Les réactions colorées données comme spécifiques ne sont pas les mêmes. La pharmacopée américaine veut un indice de saponification compris entre 180 et 190 ; pour la pharmacopée japonaise, il est de 163 à 190 ; pour la pharmacopée anglaise, de 179 à 192 ; pour la norvégienne, de 175 à 197 ; pour l'allemande, de 189 à 197. L'indice d'iode doit être de 140 à 180 (Hanus) aux Etats-Unis ; de 140 à 180 (Hübl) au Japon ; de 155 à 173 (Wijs) en Angleterre ; de 153 à 175 (Hübl) en Norvège ; de 155 à 175 (Hübl) en Allemagne. Ces discordances sont au reste assez faibles et correspondent aux variations des huiles préparées dans les divers pays.

On voit que ces spécifications s'appuient uniquement sur des caractères chimiques. Silence complet quant à l'activité médicamenteuse. Cependant, depuis quelques années, on procède couramment aux Etats-Unis à des essais physiologiques sommaires et il est à prévoir que, lorsqu'on possédera des moyens commodes et sûrs, donnant des résultats bien comparables entre eux, pour la mesure de l'activité, celle-ci entrera dans les prescriptions de toutes les pharmacopées.

A cet égard, les huiles de foie de morue authentiques peuvent présenter de grandes différences. COWARD a trouvé, par exemple, pour 4 échantillons examinés par lui, des activités correspondant respectivement à 150, 100, 70 et 50 unités anti-rachitiques par gramme.

En ce qui concerne la valeur médicamenteuse de l'huile de foie d'autres poissons, il semble qu'on doive attendre pour se prononcer définitivement. Plusieurs savants ont admis que toutes les huiles de gades pouvaient être mises au même rang, compte tenu des différences constatées pour chaque espèce prise en soi. Et de fait, on se livre parfois à des mélanges. Il résulterait, au contraire, d'expériences faites par Mme L. RANDOIN, Em. ANDRÉ et R. LECOQ (2) que l'huile de foie de merlu serait dix fois moins active que l'huile de foie de morue. Mais il s'agissait de merlus pêchés à la fin de l'été, dont le foie était pauvre en huile, ce qui pourrait expliquer la faible valeur de celle-ci.

D'une manière générale, on se borne à dire que l'huile de foie de morue a une couleur jaune pâle. Cela élimine les huiles vraiment impures et cela suffit ; car au point de vue médicamenteux, il y a vraisemblablement peu de différence entre une huile à peine teintée et une huile blonde ou ambrée. Mais le commerce est devenu plus sévère. Il veut surtout des huiles « appétissantes », si ce vocable m'est permis, donc incolores ou presque, sans odeur désagréable et de faible saveur. Il les veut aussi neutres ou à peine acides.

Produits vitaminés, préparations diverses. — La découverte des vitamines et de leurs singulières propriétés ne pouvait manquer de donner lieu à la création de spécialités pharmaceutiques, s'annonçant au public soit comme plus actives que l'huile de foie de morue, soit d'une activité équivalente mais sans inconvénient de goût, d'odeur, d'intolérance. Ces concentrés de vitamines, ces produits vitaminés liquides, en poudre, en pastilles, en tablettes, sont vite devenus nombreux. Et si différents en leurs effets — parfois nuls ou insignifiants — qu'il a fallu songer à en réglementer la vente, en les soumettant à un contrôle sur la base d'essais physiologiques ou autres. D'ordinaire, dit R. LECOQ (3), ce sont des mélanges de farines, de sucre et d'extraits ou de principes spéciaux

(1) Je ne puis mieux faire, en cette matière, que de renvoyer encore une fois à l'excellente étude documentaire publiée par Em. ANDRÉ dans le *Bulletin des Sciences pharmacologiques*, n° de mai-juin 1923.

(2) *J. Pharm. Chim.*, 1928, t. 7, p. 529.

(3) *Pharmacie Française*, 1925, t. 29, p. 287.

qui, de par leur origine, peuvent prétendre avoir une richesse particulière en vitamines. Jusqu'à présent, en France du moins, aucune réglementation n'est intervenue en ce qui les concerne. Certaines de ces préparations paraissent contenir une huile partiellement hydrogénée.

Des *émulsions* d'huile de foie de morue ont joui d'une vogue plus ou moins grande, aujourd'hui à peu près éteinte. Elles ne renfermaient que peu d'huile (environ 10 % dans les cas les plus favorables) et leur activité s'en ressentait ; il est vrai qu'on y ajoutait d'autres drogues en compensation. Dans une étude consacrée à l'influence de divers agents physiques et chimiques sur les vitamines A et D, KOHMANN (1) a constaté que l'émulsion avec de la mousse d'Islande (lichen carragheen) et de la résine d'acacia abaissait de 50 % la teneur en vitamine A initiale, probablement à cause de l'oxydation.

On trouve encore en pharmacie des préparations à base d'éthers éthyliques d'acides polyéthyléniques (fortement non-saturés) de l'huile de foie de morue, qu'on administre par voie sous-cutanée ou intramusculaire.

Huile vétérinaire. — Les multiples recherches auxquelles ont donné lieu les vitamines devaient forcément avoir leur répercussion dans le domaine de l'alimentation des animaux. Aux Etats-Unis principalement, des expériences ont été conduites avec méthode pour déterminer les effets de l'addition d'huile de foie de morue aux rations alimentaires, soit pour accélérer la croissance des jeunes animaux, soit pour les préserver des maladies, soit encore pour régulariser ou exciter la sécrétion lactée ou la ponte des œufs.

D'une étude documentaire publiée dernièrement sur ce sujet par J.-R. MANNING (2), il ressort que les résultats obtenus et dûment enregistrés sont en général favorables à l'emploi régulier de l'huile de foie de morue. On indique les doses suivantes :

Volailles : 2 %, soit 1 pinte (environ un demi-litre) par 100 animaux et par semaine ;

Porcs : 0,25 à 1 once (environ 8 à 30 gr.) par animal et par jour ;

Truies pleines : 1,5 à 2 onces (environ 45 à 60 gr.) par jour ;

Vaches : 2 onces par jour.

Le mélange de l'huile avec les autres ingrédients de la ration peut être fait un certain temps avant la distribution de celle-ci aux animaux. Mais on a constaté que dans ces conditions, la teneur en vitamine A diminue assez vite et peut-être en est-il de même pour la vitamine D. On conseille donc de ne pas effectuer le mélange plus de dix jours à l'avance.

Il va de soi que les règles formulées pour la fabrication de l'huile médicinale, quant au maintien de son activité, sont applicables à l'huile vétérinaire ; mais ici, les qualités organoleptiques du produit ont évidemment beaucoup moins d'importance. On pourrait donc vendre pour l'usage vétérinaire de grosses quantités d'huile dont la coloration, l'odeur et le goût seraient trop prononcés pour leur écoulement en pharmacie.

Octobre 1930.

(1) *National Canners Ass. Research. Laboratory*, Bull. n° 19, juin 1927 ; *Bull. Soc. hyg. alim.*, 1928, t. 16, p. 157.

(2) *Appendix VII to the Report of the U. S. Commissioner of Fisheries for 1929*, p. 333.