

RECHERCHES TECHNIQUES

/RECHERCHES SUR L'ACIDITÉ DE L'HUILE DE FOIE DE MORUE MÉDICINALE. /

par Maurice BOURY

Ingénieur-agronome, Chimiste à l'Office des Pêches Maritimes.

I. — Acidification spontanée

/ Dans toutes les études relatives à la préparation des corps gras, on insiste sur la nécessité de bien séparer l'huile ou la graisse d'avec les débris de cellules et les substances organiques diverses qui peuvent l'accompagner, pour obtenir un produit de bonne conservation.

En effet, l'acidification spontanée des matières grasses, qui est un phénomène d'hydrolyse, se trouve fortement accélérée par certains ferments solubles : les lipases. Or, celles-ci sont largement répandues dans différents tissus, notamment dans le foie. Elles peuvent être également sécrétées par beaucoup de bactéries, de moisissures et par quelques levures. La présence d'eau et de matières putrescibles dans l'huile est évidemment capable de favoriser le développement de tous ces organismes inférieurs. /

L'influence du degré d'épuration sur la conservation des matières grasses a déjà été l'objet de plusieurs observations systématiques. Citons les expériences assez récentes de WOLFF (1), destinées à mettre en valeur les avantages de l'ultra-filtration.

Cet auteur a constaté qu'en quatre mois l'acidité d'une graisse animale non épurée était passée de 1,25 % à 6,23 %, alors que celle de la même graisse préalablement soumise à la centrifugation puis à l'ultra-filtration s'était seulement élevée jusqu'à 1,95 %. Des résultats analogues ont été obtenus avec une huile d'olive, dans une épreuve qui dura dix mois.

La plupart des chalutiers où l'on prépare de l'huile de foie de morue ne sont pas pourvus — peut-être ferais-je mieux de dire : ne sont pas encore pourvus —

(1) *Chimie et Industrie*, numéro spécial 516, avril 1928.

d'une installation qui permette de clarifier convenablement l'huile aussitôt après son extraction (1).

Pour différentes raisons, cette huile est particulièrement sujette à s'acidifier :

1° La température de cuisson des foies ne doit pas être très élevée, afin que l'huile obtenue soit peu colorée. Par suite, les lipases préexistantes ne risquent guère d'être détruites, en totalité tout au moins (2).

D'autre part, l'activité de la lipase est augmentée par la présence de sels neutres alcalins (TANAKA). Or, du chlorure de sodium se trouve dissous dans l'eau qui est en contact avec l'huile.

2° L'huile est souvent extraite par cuisson à la vapeur directe. Si la décantation qui suit la cuisson est imparfaite, l'huile est envoyée dans les réservoirs avec une forte proportion d'eau de condensation très chargée de substances organiques dissoutes ou en suspension.

3° Les mouvements du bateau impriment à la masse huileuse un brassage presque continu, surtout lorsque le récipient qui la contient n'est pas plein.

Nous avons pensé qu'il pourrait être intéressant de posséder des données sur l'altération des huiles de foie brutes qui sont fabriquées à bord des morutiers français.

Les expériences portèrent sur deux échantillons d'huile (3).

Ces huiles n'avaient été soumises à aucune opération de raffinage. Elles avaient seulement subi une décantation sommaire; en sorte qu'elles étaient humides, mais ne contenaient pas une proportion d'eau notable.

Voici quelques données numériques relatives aux deux échantillons (H₁ et H₂), au début des expériences :

	H ₁	H ₂
Matières solides totales (4) (pieds) à 25°.....	9 %	12,5 %
Matières solides totales (4) (pieds) à 50°.....	0,8 —	12,5 —
Matières solides non grasses.....	2,5 —	1,77 —
Eau	0,34 —	3,2 —
Acidité, exprimée en acide oléique.....	0,37 —	2,2 —

L'huile de chaque échantillon fut répartie en plusieurs séries de tubes que l'on conserva dans des conditions différentes :

1. Huile mise en tubes telle qu'elle avait été reçue;
2. Huile préalablement filtrée sur papier.

En outre, les tubes d'huile filtrée ainsi que ceux d'huile non filtrée furent préparés de deux façons :

- A) Tubes bien remplis et fermés par un bouchon recouvert de cire;

(1) Voir la description d'une pareille installation dans *Revue des Travaux de l'Office des Pêches*, t. III, fasc. 3 : L'huile de foie de morue médicinale, sa préparation à bord, par G. HINARD.

(2) La température de destruction des lipases est de 60° environ. La vapeur d'eau peut être à 100°, ou au-dessus, quand elle arrive dans la chaudière, mais elle se condense et se refroidit rapidement au contact des foies.

(3) L'huile nécessaire pour l'exécution de notre étude fut mise aimablement à notre disposition par la Société des Raffineries d'huiles Fécampoises.

(4) Obtenues par la sédimentation de 100 cc. d'huile.

B) Ouverture des tubes simplement garnie d'un tampon de coton permettant le libre accès de l'air.

Une partie (II) des tubes de chaque série fut abandonnée sur une table du laboratoire. L'autre partie (I) fut placée dans une étuve chauffée à 40°, pendant certaines périodes, afin de rendre plus sensibles les phénomènes d'altération.

Pour l'échantillon H₁, des tubes furent prélevés et l'huile qu'ils renfermaient fut examinée au bout des durées de conservation suivantes : 21, 61, 90 et 124 jours. Le groupe de tubes I fut étuvé du 1^{er} au 21^e jour et du 62^e au 90^e jour.

Pour H₂, il y eut seulement deux séries d'observations : l'une pour le lot étuvé (le 23^e jour de l'expérience); l'autre pour le lot non étuvé (le 63^e jour).

J'indique dans le tableau I les résultats des constatations faites.

L'acidité est exprimée en acide oléique pour cent d'huile.

Le chiffre relatif à l'intensité de coloration représente la concentration d'une solution iodée dont la teinte est pratiquement équivalente à celle de l'huile, lorsque celle-ci est vue sous une épaisseur d'un centimètre environ. La concentration de la solution iodée est exprimée en milligrammes d'iode pour 100 centimètres cubes.

TABLEAU I

	DURÉE DE CONSERV.	OBSERVATION	I. — HUILE ÉTUVÉE				II. — HUILE NON ÉTUVÉE			
			1. BRUTE		2. FILTRÉE		1. BRUTE		2. FILTRÉE	
			A	B	A	B	A	B	A	B
Huile H ₁	21 j.	Acide oléique...	0,95	0,89	0,85	0,81				
	61 j.	Acide oléique...	0,97	0,90	0,85	0,82	0,91	0,89	0,82	0,81
	90 j.	Acide oléique...	1,14	1,00	0,85	0,95				
	124 j.	Acide oléique...	1,15	1,02	0,85	0,82	0,92	0,91	0,80	0,80
		Coloration	9,2	22,8	6,9	7,1	7	7,8	5,8	4,5
Huile H ₂	23 j.	Acide oléique...	2,44	2,39	2,23	2,20				
		Coloration	20	20	17	16,4				
	63 j.	Acide oléique...					2,42	2,38	2,20	2,20
		Coloration					22,5	19,6	20	16,5

Les résultats obtenus avec les deux échantillons confirment l'influence de l'eau et des débris organiques sur l'altération d'une huile.

Par exemple, l'acidité n'a pas varié sensiblement en quatre mois, dans l'huile H₁ filtrée; tandis qu'elle a nettement augmenté, pendant le même temps, dans l'huile brute. En outre, celle-ci se colore davantage que celle-là.

L'action précitée ressort également de la comparaison entre les vitesses respectives d'acidification des huiles H₁ et H₂.

En effet, la première huile a des teneurs en matières solides non grasses et en eau moins élevées que la seconde. Or, pendant un même laps de temps et dans des conditions identiques, l'accroissement d'acidité est un peu plus faible pour H₁ que pour H₂.

Par exemple, au bout d'une vingtaine de jours, l'acidité de l'huile H₁, non filtrée, mise à l'étuve, en tube bouché, a augmenté de 0,15 %, alors que l'acidité de l'échantillon correspondant H₂ s'est accrue de 0,24 % (1).

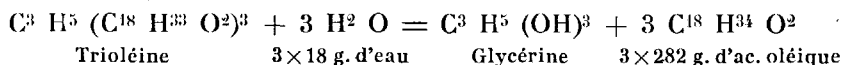
Dans ces expériences, la vitesse d'hydrolyse ne fut pas aussi grande que celles qui ont déjà été relevées avec divers corps gras non clarifiés. Mais les phénomènes d'altération peuvent présenter de grosses différences d'intensité, même pour des échantillons à peu près semblables en apparence. Il faut donc se garder de généraliser les résultats que nous avons obtenus à tous les spécimens d'huile de foie de morue. En outre, pour des raisons indiquées plus haut, il est fort possible que l'acidification de l'huile soit plus rapide à bord que dans nos essais de laboratoire, tels qu'ils purent être exécutés (2).

L'examen des chiffres rassemblés dans le tableau I montre que, sauf dans un cas, l'échantillon en tube clos s'acidifie au moins aussi rapidement que l'échantillon correspondant en tube ouvert.

Ce phénomène, qui est surtout très net pour l'huile non filtrée, surprend un peu, à première vue, puisque l'humidité et l'oxygène de l'air figurent parmi les principaux facteurs de l'altération des corps gras.

Toutefois, il convient de remarquer que, dans les expériences comparatives décrites ici, l'oxygène n'était pas complètement exclus de l'intérieur des tubes bouchés; il restait un peu d'air sous le bouchon, et l'huile elle-même pouvait tenir en dissolution un certain volume d'oxygène (3).

D'autre part, d'après la formule :



on voit que 0 gr. 37 d'eau (taux d'humidité de l'huile H₁) permet la formation de $\frac{282 \times 0,37}{18} = 5$ gr. 79 d'acide oléique.

La teneur en eau de l'huile H₁ (l'huile la moins humide) est donc suffisante pour assurer la production d'une proportion d'acides libres bien supérieure à celle qui a pu se développer au cours des expériences envisagées.

A ce propos, il est intéressant de citer les résultats des observations de

(1) D'après le tableau, on voit que pendant vingt jours, à 40°, une huile prend à peu près la même acidité que pendant soixante jours, à la température ordinaire, toutes choses égales d'ailleurs.

(2) Lors de ces essais furent achevés, on rechercha dans quelle mesure se trouve accélérée l'acidification d'une huile impure quand elle est secouée. A cet effet, deux petits flacons remplis aux trois quarts avec de l'huile brute H₂ furent disposés plusieurs fois par jour, pendant cinq heures en tout, sur les plateaux d'un agitateur rotatif tournant lentement. L'un des flacons (A) restait constamment bouché, tandis que l'autre (B) était ouvert pendant les périodes de repos. En trente et un jours, la teneur en acides libres de l'huile augmenta de 0,13 % pour l'échantillon A et de 0,20 % pour B.

L'accroissement d'acidité de la même huile conservée dans des tubes immobiles durant soixante-trois jours avait été dans les échantillons A et B respectivement de 0,22 et de 0,18 %.

Pour l'huile contenue dans un récipient constamment clos, l'agitation ne modifie donc pas d'une façon sensible la vitesse d'hydrolyse; mais celle-ci est nettement accélérée si l'huile est en présence d'un air fréquemment renouvelé.

(3) VERNON (*Proc. Roy. Soc.*, 1907, 79, B. 366) a déterminé que 100 cc. d'huile de foie de morue dissolvent environ 2 cc. 25 d'oxygène, à la température ordinaire.

L.L. LLOYD (1) relatives à l'huile d'olive. Cet auteur a examiné de l'huile débarrassée de « pieds » et de l'huile contenant du marc qui avaient été abandonnées soit au contact d'air humide, soit en présence d'air sec. Il a constaté que le marc constitue le facteur essentiel d'altération de l'huile; l'humidité de l'air n'intervient que fort peu.

En résumé, comme les agents d'altération, notamment l'eau, étaient présents en quantités suffisantes dans les huiles soumises aux essais, l'air ambiant n'avait pas à intervenir pour favoriser l'acidification (2).

Par contre, il est possible que l'obstacle apporté au libre accès de l'air dans certains tubes ait eu pour effet de permettre des fermentations putrides, propices à la formation d'acides gras.

En outre, on doit remarquer que la condition essentielle de l'acidification spontanée, c'est la présence simultanée d'eau et de lipase. L'oxygène agit surtout pour provoquer la rancidité et pour accentuer la coloration. On voit d'ailleurs, d'après le tableau ci-dessus, que l'augmentation de coloration n'est pas toujours accompagnée d'un accroissement d'acidité.

CONCLUSION

On recommande en général de remplir complètement et de bien fermer les récipients où des substances grasses sont conservées. Plusieurs observations pratiques servent de base à cette prescription, qui ne saurait être infirmée par les seuls essais relatés ici. Très récemment encore, R.W. HARRISON (3) a signalé que l'acidité d'un échantillon d'huile de poisson brute contenu dans un bocal fermé était passée de 0,55 à 2,9 %, en neuf mois, alors que celle d'un échantillon placé dans un bocal ouvert s'était élevée de 0,55 à 3,98 %, pendant le même temps.

Avant d'apporter des modifications aux précautions couramment indiquées pour le stockage des huiles de poisson et avant de définir complètement les conditions de conservation de cette catégorie de corps gras, il conviendrait de procéder à de nouvelles expériences et de préciser le processus des phénomènes dont nous avons constaté les effets (4).

Toutefois, il est déjà possible de noter que, dans certaines circonstances, l'hydrolyse d'une huile peut être un peu plus intense en vase clos qu'en vase ouvert.

II. — Neutralisation

Nous venons de voir que l'huile de foie de morue est parfois susceptible de s'acidifier spontanément, d'une façon sensible, entre le moment de son extraction à bord du chalutier et le moment où elles est épurée.

(1) *Indust. Chem.*, 1927, p. 484, d'après *Chem. Trade Journal*, 1927, Vol. 81, p. 263.

(2) Signalons, pour corroborer cette remarque, que l'hydrolyse de l'huile de palme a été fréquemment constatée en fûts fermés (GEITEL). — Cf. LEWKOWITSCH, *Technologie et analyse chimiques des huiles, graisses et cires*, traduction E. BONTOUX (2^e édition française), p. 82.

(3) *Suggestions for Storing Fish Oil*. — *Fishing Gazette*, 1931, p. 25.

(4) D'ailleurs, pour une huile secouée — c'est le cas à bord — nous avons trouvé que l'aération favorise le développement de l'acidité.

L'épuration, qui s'effectue à terre, consiste simplement en des décantations et filtrations destinées à débarrasser l'huile de l'eau, des débris organiques et des glycérides facilement congelables.

Ces opérations physiques assurent à l'huile une conservation satisfaisante, mais elles ne modifient pas sensiblement sa teneur en acides gras libres.

La neutralisation est pratiquée assez couramment dans les raffineries de corps gras. Aussi peut-on penser qu'il est possible d'améliorer une huile trop acide pour être acceptée facilement en pharmacie.

Mais on doit craindre qu'un traitement chimique énergique ne soit préjudiciable à la valeur thérapeutique de l'huile (1). LÖFFL (2) a signalé que le raffinage par la soude est capable de détruire une forte proportion de vitamines.

Pourtant, les principes actifs de l'huile se concentrent dans la partie insaponifiable. Il est donc vraisemblable qu'une neutralisation effectuée dans des conditions appropriées (notamment à une température peu élevée) ne modifie pas sensiblement les propriétés médicamenteuses de l'huile.

D'ailleurs, on a proposé des procédés de fabrication d'huile de foie de morue « concentrée » basés sur la saponification partielle de l'huile neutre (3).

Une série d'essais de neutralisation d'huiles de foie de morue médicinales a été exécutée, au laboratoire, avec les réactifs basiques suivants : soude caustique, carbonate de soude, chaux en poudre ou sous forme de lait. Ces essais ont eu lieu à la température ordinaire ou à chaud (50 à 60° C.). Ils ont porté sur des huiles assez faiblement hydrolysées (acidité de 5 % environ, au plus), afin qu'une action chimique modérée suffise pour réduire la proportion d'acides libres à un chiffre très bas.

NEUTRALISATION PAR LA SOUDE OU PAR LE CARBONATE DE SOUDE

On a utilisé des lessives contenant 10 parties de soude ou de carbonate de soude anhydre dans 100 parties d'une saumure à 10 % de sel marin.

L'huile à neutraliser était préalablement additionnée du quart de son volume d'eau salée à 10 %.

Le sel marin employé à cette concentration provoque généralement la précipitation des savons qui résultent de la neutralisation des acides gras, à mesure qu'ils se forment. Par suite, le sel met obstacle à la réaction de l'alcali sur l'huile neutre, car les solutions de savons alcalins, en facilitant l'émulsion des corps gras, favorisent la saponification. En outre, une émulsion persistante peut être cause de pertes d'huile par entraînement, lorsque la couche aqueuse contenant le savon est soutirée.

Le traitement durait 45 minutes; la liqueur alcaline était ajoutée progressivement, pendant les 30 premières minutes. Il est en effet bien préférable, pour diminuer encore les risques de saponification de l'huile neutre, de ne pas ajouter la totalité du réactif dès le début de l'opération.

(1) G. HINARD. Loc. cit. — Voir aussi : les huiles de poisson. *Rev. Trav. Office des Pêches*, t. III, fasc. 4.

(2) *Chem. Abstracts*, 1929, p. 2.223, d'après *Chem. Zeitung*, 1929, vol. 53, p. 125.

(3) K. KAWAI, 1926, B.F. n° 622.912, analysé dans *Chimie et Industrie*, 1928, t. II, p. 454 D. Dans ce procédé, on saponifie 75 % de l'huile avec un lait de chaux.

La quantité totale de lessive alcaline mise en œuvre était égale à la proportion théorique nécessaire pour la neutralisation, augmentée d'un dixième.

Soit A l'acidité exprimée en acide oléique pour cent. La proportion de soude caustique exactement nécessaire à la neutralisation est de : $A \times 0,142$ parties de soude pour cent d'huile; le pourcentage théorique de carbonate de soude anhydre (1) (soude Solvay) est de : $A \times 0,188$ (2).

Une fois la neutralisation achevée, la masse était laissée en repos pendant quelque temps — afin de pouvoir apprécier la facilité de séparation de l'huile — puis centrifugée.

On lavait ensuite l'huile traitée avec le tiers de son volume d'eau salée, préalablement portée à 60°.

Pendant les opérations de neutralisation et de lavage, un agitateur mécanique maintenait la masse en mouvement; le système tournait à une vitesse telle que le mélange était assuré sans que l'huile fût mise en émulsion trop fine et par conséquent difficilement résoluble.

Comme les décantations étaient faites avec soin, un seul lavage fut toujours suffisant pour débarrasser l'huile de la fraction de produit alcalin n'étant pas entrée en réaction.

Une centrifugation succédait au lavage. On obtenait ainsi une huile un peu trouble que l'on filtrait sur papier après l'avoir mêlée avec 1 % environ de terre à foulon. Il a été reconnu que cette filtration finale en présence d'une faible proportion de terre donne une huile bien limpide, dépourvue de savon (3).

NEUTRALISATION PAR LE LAIT DE CHAUX

Dans ce cas, le traitement était effectué absolument dans les mêmes conditions qu'avec la soude. Mais l'excès de chaux sur la quantité exactement calculée pour neutraliser l'acidité était de 30 ou de 50 %. Cette proportion théorique est ici donnée par la relation $A \times 0,132$ % d'huile.

NEUTRALISATION PAR LA CHAUX EN POUDRE

Cette fois, l'excès de base était de 50 %. On mêlait d'abord la chaux éteinte avec une quantité de terre à foulon égale à 5 % du poids d'huile mis en œuvre, puis on répandait progressivement la poudre neutralisante ainsi obtenue, sur l'huile.

Une fois l'agitation terminée, on jetait la masse sur filtre.

Les résultats acquis se trouvent récapitulés dans le tableau II.

Les essais A à H portèrent sur des huiles brutes, de couleur blonde, préalablement filtrées à la température ordinaire et additionnées d'un peu d'acide oléique pour que leur acidité totale atteigne 5 % environ.

(1) Le carbonate de soude peut être aussi employé à l'état hydraté (cristaux de soude). 1 kilogramme de soude Solvay correspond sensiblement à 2 kg. 7 de cristaux.

(2) Dans ces calculs, on suppose que le titre des réactifs est de 100 %. Ce n'est jamais le cas pour les produits industriels. Il suffit alors de multiplier les chiffres indiqués par un coefficient déduit du titre réel.

(3) Cf. H. M. LANGTON. — The Bleaching and Deodorising of fatty Oils. *The Industrial Chemist*, 1928, p. 26.

Pour chaque expérience, on prenait environ 100 grammes d'huile.

Voici quelques indications particulières aux essais I, J et K, qui furent exécutés sur des huiles de foie pures.

I. — Neutralisation par la soude, à froid. Le traitement fut effectué en deux fois. Chaque agitation en présence d'alcali dura 20 minutes. Lors de la seconde agitation, l'excès de soude était de 30 % et le volume d'eau salée égal au volume d'huile.

J. — Neutralisation par la chaux en poudre, dans les conditions habituelles, mais avec traitement double (excès de chaux de 50 % la première fois et de 300 % la seconde).

K. — Traitement par la chaux en poudre (excès de 300 %), à 50° pendant 30 minutes. Toute la base, mêlée de terre, fut mise dans l'huile dès le début de l'opération.

TABLEAU II

DÉSIGNATION	RÉACTIF	TEMPÉRATURE	ACIDITÉ INITIALE	ACIDITÉ FINALE	COLOR. INITIALE	COLOR. FINALE
A	Soude	20°	5,15	0,33	6,7	3,3
B	Soude	60°	5,4	0,56	8	4,6
C	Carbonate de soude.....	20°	5,15	0,81	6,7	3,7
D	Lait de chaux (excès 30 %).	20°	5,15	1,4	6,7	4
E	Lait de chaux(excès 50 %).	20°	5,4	1,15	8	4,6
F	Lait de chaux(excès 50 %).	60°	5,4	0,65	8	4,9
G	Chaux en poudre.....	20°	5,15	0,45	6,7	3,5
H	Chaux en poudre.....	60°	5,15	0,89	6,7	4,8
I	Soude					
	1 ^{er} traitement.....	20°	3,69	0,14	5,4	
	2 ^e traitement.....	20°		0,08		5,2
J	Chaux en poudre.....					
	1 ^{er} traitement.....	20°	3,69		5,4	
	2 ^e traitement.....	20°		0,4		5
K	Chaux en poudre.....	50°	3,83	0,1		

OBSERVATIONS

La présence de savon ne put être décelée dans l'huile qui avait subi l'action de l'un quelconque des réactifs précités.

D'autre part, l'évaluation colorimétrique des vitamines fut effectuée par la

méthode de CARR et PRICE (1), dans les divers échantillons d'huile traitée (A à H). Tous ces échantillons ainsi que l'huile initiale ont présenté des réactions colorées sensiblement identiques.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Aucun de nos essais n'a donné une huile parfaitement neutre (2). Il a seulement été possible d'abaisser plus ou moins l'acidité initiale, suivant l'état de l'huile dont on est parti, le réactif employé et les conditions du traitement.

La neutralisation n'est pas toujours facilitée par le chauffage. Celui-ci favorise beaucoup la saponification des corps gras neutres. Il est donc possible qu'à chaud une partie du produit basique entre parfois en réaction avec des fractions d'huile neutre, avant d'avoir été mise au contact des acides libres diffusés dans l'huile. Le chauffage ne s'est montré favorable que dans le cas de la chaux, surtout lorsqu'elle est utilisée sous forme de lait.

En outre, le blanchiment de l'huile paraît moins bon à chaud qu'à froid (3).

La soude caustique et la chaux en poudre nous ont donné les meilleurs résultats, à plusieurs points de vue.

Notamment, c'est avec la soude que l'élimination des acides libres et des substances colorantes est le plus poussée. En répétant les opérations, on peut obtenir une huile dont l'acidité est extrêmement faible.

La durée du traitement doit être réglée d'après le degré d'acidité initiale. Il est aussi recommandable d'augmenter la proportion d'eau, ainsi que celle de réactif en excès, lorsqu'on désire réduire l'acidité subsistant après une première opération.

La séparation des éléments du mélange eau-savon-huile est un peu moins bonne avec le carbonate de soude qu'avec la soude caustique.

La difficulté de cette séparation constitue le gros inconvénient de la neutralisation par le lait de chaux.

Quant à la chaux en poudre, elle a un effet beaucoup moins rapide et moins certain que la lessive de soude. Cependant, à la condition d'en employer un grand excès et de prolonger suffisamment le traitement, on peut obtenir une neutralisation très satisfaisante. De plus, ce réactif, mélangé avec une terre à foulon, blanchit bien une huile de foie de morue assez faiblement colorée. Le procédé à la chaux sèche présente encore le grand avantage d'être le plus aisément applicable.

(1) SIGNE et SIGVAL SCHMIDT-NIELSEN contestèrent récemment la valeur de cette méthode (*Chem. Abstracts*, 1930, p. 5.798, d'après *Kgl. Norske Videnskab. Selskabs. Forh.*, vol. I, Medd n° 29, p. 77; *ibid*, vol. II, Medd. n° 13, p. 44).

Dès qu'ils eurent connaissance des travaux de ces deux auteurs, AHMAD et DRUMMOND déclarèrent que, d'après leurs expériences, la réaction de CARR et PRICE est susceptible de donner de bonnes indications sur l'activité d'une huile de foie de morue (*Chem. Abst.*, 1930, p. 5.801, d'après *Biochem. J.*, 1930, p. 27).

En général, les biologistes américains reconnaissent qu'il n'y a pas toujours correspondance parfaite entre les résultats de l'épreuve physiologique et ceux que fournit la réaction colorée. Cependant ils accordent à ces derniers une certaine signification pratique.

(2) Voir G. HINARD. Les huiles de poisson. Loc. cit.

(3) Le blanchiment semble moins bon pour l'huile de foie de morue pure (I à K) que pour l'huile brute (A à H). C'est probablement parce que la première huile avait subi, en raffinerie, avant nos essais, un traitement par la terre à foulon, qui lui avait enlevé les matières colorantes les plus faciles à éliminer.

Il est nécessaire de réduire à très peu de chose l'acidité d'une huile soumise à un traitement chimique, car celle-ci a tendance à s'hydrolyser progressivement.

Je donne ci-dessous des chiffres qui indiquent comment se sont comportés plusieurs échantillons d'huile travaillée. Le rapprochement de ces chiffres et de ceux qui figurent dans le chapitre précédent montre qu'au bout de quelques mois de conservation l'acidité se développe généralement d'une façon sensible dans une huile qui a subi l'action d'agents de neutralisation, tandis qu'elle reste pratiquement constante dans une huile simplement épurée.

Les échantillons énumérés ici ont été conservés en flacons bouchés. Leurs lettres de référence correspondent à la désignation donnée plus haut.

ECHANTILLON	ACIDITÉ AUSSITÔT APRÈS LE TRAITEMENT	ACIDITÉ AU BOUT DE :			
		DEUX MOIS	DEUX MOIS ET DEMI	TROIS MOIS	SEPT MOIS ET DEMI
A	0,33 %		0,34 %		
B	0,56 %	0,57 %			
C	0,81 %		0,91 %	1,12 %	
E	1,15 %	1,19 %			
F	0,65 %	0,85 %			
G	0,45 %	0,53 %	0,76 %		
H	0,89 %		0,91 %		
K	0,1 %				0,46 %

Au bout des périodes indiquées dans ce tableau, les échantillons B, C, F, H présentaient un léger trouble et un mince dépôt blanchâtre sur les parois des flacons; tous les autres échantillons possédaient sensiblement une aussi belle limpidité et la même coloration qu'aussitôt après la neutralisation. Ce sont donc surtout les huiles travaillées à chaud qui ont tendance à s'abîmer.

D'autre part, une portion de l'échantillon d'huile traitée I ainsi qu'un peu d'huile pure non traitée ont été chauffées à 100°, en couche mince, en présence d'air. On a constaté que la première huile s'oxyde beaucoup plus facilement que la seconde.

En plus des expériences qui viennent d'être relatées, trois procédés furent éprouvés : dans le premier, on prit pour réactif une solution de sucrate de calcium; dans le second, une solution de borax; dans le troisième, l'huile fut dissoute par le trichloréthylène avant de subir un traitement à la soude (1). Ils ne donnèrent pas de résultats aussi satisfaisants que les méthodes plus simples et plus courantes qui font l'objet de la présente étude.

Janvier 1931.

(1) Un brevet basé sur ce procédé fut demandé assez récemment par SUMETA et YRATORZA (Brev. franç. 665.019, du 3 déc. 1928), analysé dans *La Revue de Chimie industrielle*, novembre 1929.