

RAPPORT

A M. LE MINISTRE DE L'INTÉRIEUR ET DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

SUR LA MISSION CONFÉE A

. 23611

M. HENSEVAL,

POUR L'ÉTUDE

DE QUESTIONS RELATIVES A L'UTILISATION DES PRODUITS
DE LA PÊCHE MARITIME.

M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique m'a chargé d'aller étudier en Norvège l'utilisation des produits de la pêche. Je me suis rendu à la « Forsøgstation for tilvirking af fiskeprodukter » à Bergen. Ce laboratoire, qui existe depuis plus de 10 ans, a produit de nombreux travaux.

M. l'abbé Pype a organisé à Ostende, avec l'intervention du Ministère de l'Industrie et du Travail, un laboratoire similaire, auquel je suis attaché. Il était désirable que cette institution pût profiter des travaux qui avaient été faits en Norvège. On éprouve beaucoup de difficultés à recueillir des renseignements sur les procédés d'utilisation des poissons. Ils sont la propriété de quelques industriels qui les exploitent en secret et il n'y a presque aucune publication scientifique sur ces questions. Il faut ajouter aussi qu'elles sont fort difficiles ; elles ressortent de parties de la chimie et de la bactériologie encore peu connues. C'est là sans doute la raison de leur délaissement.

Au cours de mon voyage, j'ai reçu partout un accueil sympathique. Je suis heureux d'adresser tous mes remerciements à M. Konow, Consul de Belgique à Bergen, et à M. Bull, directeur de la « Forsøgstation for tilvirking af fiskeprodukter, » qui ont été pour moi d'une obligeance inépuisable. Celui-ci a bien voulu me mettre au courant des questions qui ont occupé son activité depuis la création de son laboratoire. Il m'a permis de refaire sous ses yeux les opérations les plus délicates.

Je vais exposer brièvement l'état de la question sur les différents sujets dont je me suis occupé au laboratoire de Bergen.

I. HUILES DE POISSON.

1. Fabrication. — Les huiles de poisson de l'industrie (hareng, esprot, etc.) ont généralement une couleur très foncée et une odeur désagréable, qui les déprécient et les rendent inutilisables dans beaucoup de cas, entr'autres pour la savonnerie. Cela tient en partie à ce qu'elles sont mal préparées. On traite souvent des poissons et des déchets putréfiés ; ou bien on laisse les huiles en contact avec les eaux contenant des matières organiques en pleine putréfaction.

Pour obtenir de bonnes huiles, il est essentiel de travailler des produits frais et de les séparer des eaux impures de suite après leur extraction.

Ces altérations sont dues également à la nature particulière de ces huiles : elles renferment des acides gras fixes, à chaînons non saturés, qui s'oxydent facilement pour donner naissance à des produits volatils très odorants.

L'extraction industrielle des huiles de poisson est généralement défectueuse au point de vue du rendement en huile et de la qualité du guano obtenu. (Le guano est constitué par les déchets de poisson dégraissés, pressés et séchés). Les poissons (harengs, esprot, etc.) renferment environ 12 à 15% de matières grasses ; l'extraction industrielle en laisse 3, 4 et même quelquefois 5 %. Le guano de poisson est employé comme engrais ; il est désirable qu'il renferme le moins possible de matières grasses, car celles-ci ne sont guère attaquées par les microbes et retardent la minéralisation de ses éléments dans le sol.

Des essais nombreux ont été faits sur cette question à la station de recherches de Bergen. On a obtenu les meilleurs résultats en opérant de la façon suivante :

1. Les poissons sont cuits à la vapeur dans un appareil spécial.

2. Puis ils sont soumis à la centrifugation. L'huile est immédiatement décantée et lavée.

3. Les résidus sont alors extraits à la benzine ou à l'éther de pétrole, qui enlèvent les dernières portions de matières grasses. Le guano est séché par différents procédés.

Ces expériences demanderaient à être répétées et poursuivies, particulièrement pour le séchage du guano. On le sèche généralement par l'action directe du feu ; beaucoup de matières organiques sont brûlées ; des produits de putréfaction sont volatilisés dans l'atmosphère, qu'ils empestent au point d'incommoder les personnes à une très grande distance. On a imaginé de brûler les gaz qui se développent pendant le séchage du guano ; mais cette opération est souvent mal faite ou insuffisante.

M. Bull a eu l'obligeance de me communiquer de nombreux renseignements, qui me permettront de poursuivre des recherches sur cette question.

2. Raffinage. — Je vais exposer brièvement les procédés dont on a fait l'étude à Bergen.

1. Décoloration à l'aide de la soude caustique en solution diluée.

On fait d'abord un essai préliminaire pour déterminer la quantité d'acides gras libres de l'huile en opérant sur 5 gr. ; on fait un titrage à l'aide d'une solution alcoolique de potasse caustique au $\frac{1}{10}$ normale.

On calcule alors la quantité de soude nécessaire pour neutraliser 100 gr. d'huile, on ajoute 15 % en plus pour que les savons ne restent pas en émulsion dans l'huile, ce qui n'arrive pas quand la solution est alcaline. On emploie une solution de soude à 30 %.

On opère de la façon suivante : on met l'huile dans un grand ballon, on la chauffe en faisant passer un courant de vapeur, on ajoute 2 à 3 volumes d'eau chaude, puis la solution de soude.

On fait bouillir 3 minutes en faisant passer un courant de vapeur. On décante la solution aqueuse en siphonnant. On ajoute à nouveau 2 volumes d'eau chaude, $\frac{1}{2}$ cent. cub. de solution de soude à 30 %, on fait bouillir 1 à 2 minutes au courant de vapeur, on laisse

reposer $\frac{1}{2}$ heure sur un bain-marie chaud, puis on siphonne l'eau.

On ajoute ensuite un volume d'eau, puis 50 cent. cub. d'acide chlorhydrique en solution normale pour dissoudre les savons en émulsion dans l'huile; on vérifie si la réaction est acide, on fait bouillir dans un courant de vapeur 5 à 10 minutes. On laisse reposer 1 à 2 heures au bain-marie chaud, puis on siphonne l'eau.

Si on veut récupérer les acides gras que l'on a enlevés par le premier traitement à la soude, on prend le premier liquide que l'on a siphonné, on acidifie avec l'acide chlorhydrique et on fait passer un courant de vapeur pendant une demi-heure, on siphonne l'eau et on répète plusieurs fois le lavage. Il se dépose souvent comme impuretés une matière solide.

On peut également clarifier l'huile en ajoutant 5 % de sucre au lieu d'acide chlorhydrique normal. Il paraît que l'on obtient ainsi de meilleurs résultats.

2. Décoloration à l'aide de la soude caustique en solution concentrée.

Il faut prendre le double de la quantité théorique de soude.

Prendre 100 gr. d'huile, ajouter la solution de soude, chauffer directement sur un brûleur en agitant vivement jusqu'à formation du savon; on voit bientôt surnager les grumeaux de savon; on laisse refroidir, le savon descend et l'huile surnage. On laisse déposer un jour, puis on décante l'huile. On ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide, on fait bouillir à la vapeur comme plus haut et on siphonne la partie aqueuse. On lave deux ou trois fois à l'eau et on fait bouillir à la vapeur.

On peut ainsi améliorer beaucoup les huiles: on enlève les acides gras libres; on décolore l'huile en grande partie et on la débarrasse des matières en suspension.

3. Désodorisation. — On peut désodoriser les huiles de poisson en distillant les produits volatils, sous pression réduite, par entraînement avec la vapeur d'eau. Ce procédé est connu depuis longtemps, il a été employé souvent pour purifier les huiles: on avait fait beaucoup d'expériences sur ce sujet au laboratoire d'Ostende sans avoir jamais réussi à enlever toute l'odeur. L'exé-

cution de cette opération est fort délicate et elle ne paraît guère susceptible d'être employée dans l'industrie, au moins actuellement. Ce n'est guère qu'une expérience de laboratoire fort instructive d'ailleurs. M. Bull a réussi à désodoriser entièrement l'huile de foie de morue et il a bien voulu nous montrer son mode opératoire. La condition essentielle pour réussir est d'obtenir une raréfaction d'air très avancée ; M. Bull travaillait sous une pression de moins de 0,01. Tout le succès de l'expérience en dépend. Il faut également avoir soin de ne chauffer l'huile qu'à l'abri de l'air. L'oxydation des acides gras fixes donne naissance à des produits volatils très odorants et, à chaud, elle se fait plus rapidement.

Lorsque l'opération est bien conduite, *on enlève toute odeur aux huiles de poisson*. Mais si on les laisse exposées à l'air pendant quelque temps, elles la reprennent vite. Voilà bien la preuve que ces produits odorants sont des produits d'oxydation. La difficulté de faire industriellement la désodorisation des huiles par cette méthode est d'obtenir une raréfaction d'air suffisante dans de grands appareils. Elle n'a donc pour le moment qu'un intérêt théorique. Le laboratoire d'Ostende poursuit des recherches sur cette question et nous espérons arriver, si pas à faire industriellement la désodorisation des huiles, au moins à connaître la nature des produits volatils qui s'y forment. D'ailleurs, la solution du problème de l'obtention de bonnes huiles de poisson ne paraît pas résider dans la désodorisation. Lorsqu'on connaîtra bien leur nature chimique et les transformations qu'elles subissent sous l'effet des différents agents auxquels elles sont exposées, il sera très facile de préparer de bonnes huiles et de les soustraire aux actions nuisibles.

Dans nos recherches au laboratoire d'Ostende nous sommes parvenus à préparer une huile de foie de morue excellente, presque sans goût, ni odeur désagréables. Elle sera étudiée dans un prochain travail. Tout le secret de la fabrication réside dans les points suivants : il faut traiter des foies frais, bien propres et

privés de leur vésicule biliaire. Après extraction par la vapeur à basse température (100-110°), il faut séparer l'huile des eaux impures et en enlever par décantation et lavage toutes les matières organiques en suspension. Il importe d'éviter autant que possible le contact de l'air. L'huile est mise en bidons remplis et fermés hermétiquement ; on la laisse reposer au froid pendant deux ou trois mois, pour permettre la cristallisation des glycérides solides, puis on la filtre. Elle est prête, à être livrée à la consommation.

4. — **Fabrication de l'huile oxydée.** — On a vu plus haut que les huiles de poisson sont très oxydables. On peut les transformer par oxydation en une substance visqueuse utilisable pour divers usages industriels : le graissage des cuirs qu'elle rend imperméables et le graissage des cylindres de machines à vapeur.

Comment peut-on faire, en pratique, l'oxydation des huiles de

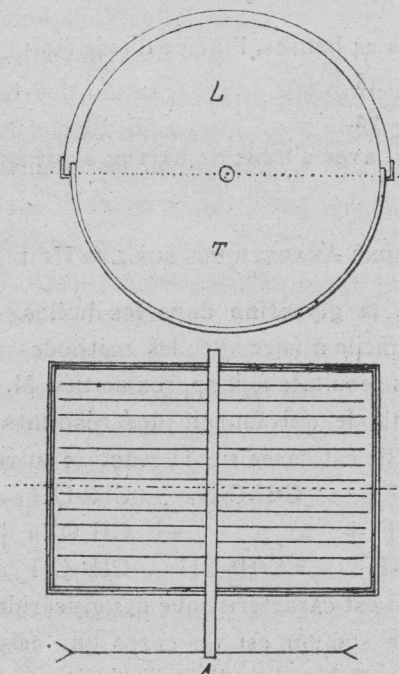


Fig. 1. Appareil de M. Bull pour l'oxydation des huiles.
Coupe verticale. — Coupe transversale.

poisson ? M. Bull, de Bergen, a fait des recherches sur cette question qui l'ont conduit à d'excellents résultats. Il emploie un petit appareil représenté dans la figure 1. Il est formé par un réservoir demi-cylindrique contenant l'huile et recouvert d'un autre cylindre L. A l'intérieur se trouve un agitateur composé d'un grand nombre de disques circulaires. Le réservoir T est rempli à moitié avec de l'huile. L'agitateur sert à augmenter la surface d'exposition à l'air ; celui-ci est chassé par une ouverture et aspiré par l'autre. Dans le laboratoire, on produit l'aspiration en mettant une ouverture en communication avec le trou d'aérage d'un brûleur Bunsen, dans lequel les produits odorants sont brûlés. On chauffe l'huile du réservoir T à l'aide d'un autre brûleur ; on la tient à une température de 50 à 60°. L'oxydation dure environ 3 jours. Elle se manifeste par la diminution progressive de l'indice d'iode.

Après 24 heures, l'indice d'iode était 131.3

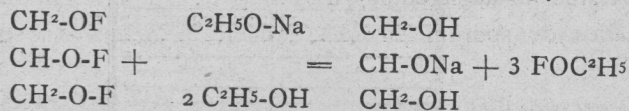
— 48 — 113.3

-- 72 -- 90.

Le produit fait avec l'huile de hareng avait à 50° une viscosité de $\frac{820}{53} = 15,5$

II. — OPÉRATIONS ANALYTIQUES SUR LES HUILES DE POISSON.

1. Dosage de la glycérine dans les huiles. — Ce dosage est extrêmement difficile à faire avec les méthodes actuelles, qui ne donnent que des résultats fort approximatifs. M. Bull a fait connaître une méthode qui fournit des résultats d'une précision remarquable. Elle est basée sur la réaction suivante :



Cette réaction est caractéristique des glycérides.

L'éthylate de sodium est un corps qui cristallise ; il est en grande partie insoluble dans l'alcool *absolu* et entièrement dans un mélange d'alcool absolu et d'éther anhydre.

PRÉPARATION DES RÉACTIFS.

1. *Alcool absolu.* — Il doit renfermer au moins 99,97 de C^2H^6O . L'alcool absolu du commerce, le plus pur qui existe, est préparé par la maison Kalbaum de Berlin ; il est à 99,8. M. Bull est arrivé à l'obtenir plus concentré encore par la méthode suivante :

a) On dose l'eau contenue dans l'alcool que l'on veut concentrer (alcool du commerce à 94-95 %).

b) On ajoute la quantité de sodium nécessaire pour détruire l'eau contenue dans l'alcool, mais avec un petit excès.

c) On ajoute quelques gouttes d'huile pour détruire l'excès de sodium.

d) On chauffe une heure au bain-marie.

e) On distille l'alcool.

L'alcool obtenu de cette façon est chimiquement pur et peut servir à préparer l'éthylate de sodium.

2. *Ether anhydre.*

a) Traiter l'éther commercial par une petite quantité de chlorure de calcium ; il se dépose au fond de la bouteille un liquide lourd (eau + chlorure de calcium). Décanner. — Traiter à nouveau par une plus grande quantité de chlorure de calcium. Laisser en contact 24 heures. Décanner.

b) Ajouter des lamelles de sodium en excès pour détruire l'eau. Laisser en contact 24 heures.

c) Chauffer au réfrigérant ascendant jusqu'à disparition de tout dégagement d'hydrogène (12 à 24 heures).

d) Distiller l'éther. Mais auparavant, on fait bien de vérifier s'il n'y a plus de dégagement d'hydrogène par addition de nouvelles lamelles de sodium en chauffant légèrement dans un tube à réaction.

3. *Ethylate de sodium.*

Dissoudre 46 gr. environ de sodium dans un litre d'alcool chimiquement pur.

4. *Contrôle des réactifs.*

Avant de les employer, il faut vérifier s'ils sont vraiment *anhy-*

dres de la façon suivante : dans un tube à réaction, on verse 4 à 5 cent. cub. d'alcool sodé et 10 cent. cub. d'éther anhydre. Le mélange de ces deux corps doit être parfaitement limpide ; non seulement il ne doit pas y avoir de trouble, mais il ne peut y avoir d'apparence laiteuse.

OPÉRATION DU DOSAGE.

On se sert d'une fiole jaugée de 50 cent. bouchée à l'émeri.

Prendre 3 gr. environ d'huile dans le tube. Ajouter 3 cent. cub. d'éthylate de sodium. Agiter, laisser reposer un peu. Chauffer au bain-marie à 60° pendant $\frac{1}{2}$ heure, laisser refroidir. Ajouter de l'éther aux $\frac{3}{4}$ de la fiole, agiter, compléter le volume à 50 cent. cub., bien agiter en retournant la fiole plusieurs fois. Laisser reposer 2 ou 3 heures jusqu'à ce que la partie supérieure soit bien limpide.

a) Prendre 25 cent. cub. de liquide clair à la partie supérieure, ajouter environ 5 c³ d'alcool neutre (les savons ont une réaction alcaline et agissent sur la phénolphthaléine ; en présence d'alcool ils sont inertes.) Titrer à l'acide chlorhydrique au $\frac{1}{10}$ normal.

b) Verser les 25 cent. cub. inférieurs dans un verre, laver la fiole à l'alcool neutre. — Titrer comme plus haut.

La différence entre les deux titres obtenus représente le sodium combiné à la glycérine sous la forme de glycérate de sodium.

Calcul.	Ex.	1 ^{er} titrage	12,15
		2 ^{ème} »	39,55
		différence	27,40

C³ H⁸ O³ a un poids moléculaire de 92.

$27.40 \times 0.0092 = 0.252$ glycérine.

$$\frac{0.252}{3} = \frac{X}{100}$$

d'où $X = \frac{0.252 \times 100}{3} = 8,4$ % de glycérine.

2. Séparation des acides gras fixes dans les huiles.

L'étude des acides gras fixes des huiles de poisson a été faite à

l'aide de différents procédés : la préparation de leurs sels et leur séparation par cristallisation ; la distillation par la vapeur surchauffée. Ces méthodes n'ont pas donné de résultats satisfaisants ; autant d'analyses autant de résultats différents. Tous les chimistes qui se sont occupés de cette question ont trouvé de nouveaux corps. M. Bull, qui avait fait antérieurement l'analyse des acides gras par ces méthodes, la recommence aujourd'hui par une méthode spéciale qui promet des résultats. Nous allons l'exposer brièvement. Il prépare les éthers éthyliques ou méthyliques des acides gras fixes et il les sépare par distillation fractionnée sous pression réduite. Ces éthers ont un point d'ébullition beaucoup plus bas que les acides eux-mêmes et ils distillent facilement dans ces conditions sans aucune altération.

PRÉPARATION DE L'ÉTHER ÉTHYLIQUE DES ACIDES GRAS FIXES.

— Exemple. Prendre 2 kilogrammes d'huile de foie de morue, 300 gr. d'alcool absolu, 180 cent. cubes d'éthylate de sodium. Agiter dans un ballon ; laisser reposer 2 jours en agitant de temps en temps. Ajouter $\frac{1}{2}$ litre d'eau, faire bouillir en introduisant de la vapeur d'eau pendant 10 minutes, laisser reposer ; après quoi, la solution aqueuse se sépare des éthers d'acides gras. Décanter les éthers.

DISTILLATION SOUS PRESSION RÉDUITE. — La distillation se fait dans l'appareil représenté dans la figure 2. Il présente de nombreux avantages : il permet de chauffer à la température minima et par conséquent de faire passer les éthers d'acides gras sans la moindre altération ; en outre, il se manie aisément et permet d'opérer rapidement.

Le ballon de distillation est entouré de deux manchons en asbeste séparé par un bain d'air qui protège le ballon et son col contre la déperdition de la chaleur.

Les portions distillées sont ensuite étudiées à part.

3. **Détermination de la valeur d'une huile de graissage.** — Le but de l'emploi des huiles pour le graissage des machines est de diminuer le frottement, afin d'économiser de la force et de réduire

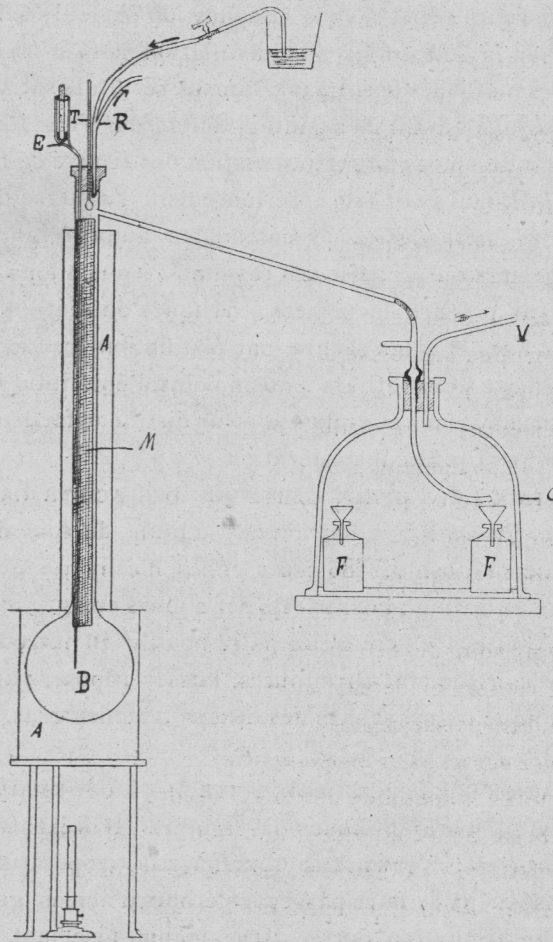


Fig.2.Appareil de M. Bull pour la distillation fractionnée sous pression réduite.
B.Ballon à distillation. — **M.** Toile métallique enroulée. — **E.** Entonnoir muni d'une longue tige flexible.L'orifice de l'entonnoir est fermé par une tige en verre armée d'un caoutchouc. — **T.**Thermomètre. — **R.** Réfrigérant. — **A.** Bain d'air formé par un manchon d'asbeste. — **C.** Cloche. — **F.** Flacons pour recevoir les portions distillées. La tubulure par où arrivent les produits de distillation est mobile sur un caoutchouc. — **V.** Tubulure par laquelle se fait l'aspiration.

au minimum l'usure des surfaces frottantes. La matière lubrifiante doit conserver d'une manière durable la propriété de diminuer le frottement : elle ne peut s'épaissir à l'air ni contenir des acides pouvant attaquer les métaux.

Pour déterminer la valeur d'une huile de graissage, il faut faire les essais suivants :

1. *Acidité*. On opère par le procédé général, par titrage.

2. *Viscosité*. — Elle est déterminée à l'aide de l'appareil Engler par comparaison avec l'eau à différentes températures.

a) On détermine la vitesse d'écoulement de l'eau à la température de 20°, par exemple. On introduit 240 cent. cub. dans la cuvette intérieure; on recueille 200 cent. cub. et on note le temps nécessaire à l'écoulement, soit y .

b) On sèche l'appareil soigneusement. Puis on détermine la vitesse d'écoulement de l'huile à la même température que pour l'eau. On note le temps nécessaire à l'écoulement, soit x .

$\frac{x}{y}$ = le chiffre de viscosité de l'huile à 20°.

Il faut avoir soin de filtrer les huiles, avant l'opération ; elles ne peuvent renfermer de particules solides ; si l'on doit opérer avec des huiles épaisses, il faut filtrer à chaud.

3. *Le dosage des matières insaponifiables*. — On opère de la façon suivante d'après la méthode de Bull. Prendre 5 gr. d'huile, ajouter 10 cent. cub. de solution alcoolique double normale de potasse caustique, chauffer $\frac{1}{4}$ d'heure au bain-marie, ajouter 35 cent. cub. d'eau et verser dans une éprouvette graduée de 100 cent. cub. Ajouter 15 c³ de glycérine et 50 cent. cub. d'éther. Agiter, laisser reposer. La solution éthérée contenant les matières insaponifiables surnage et se sépare de la solution aqueuse. On prend 15 à 20 cent. cub. de la solution éthérée, on distille l'éther, on sèche le résidu. — On pèse et on calcule.

4. Quelquefois il est nécessaire de *rechercher la présence des acides minéraux*. On agite l'huile avec de l'eau, on sépare la partie aqueuse, dont on prend l'acidité. Si elle est acide, on détermine la nature des acides par les procédés ordinaires.

III. — LA COLLE DE POISSON

Les parties de poisson avec lesquelles on peut préparer de la colle sont : les têtes, les arêtes et les vessies natatoires. Généralement on ne peut se procurer des matériaux frais en quantité suffisante et il faut les conserver dans le sel. Les produits salés doivent être traités à part, parce que la valeur des colles obtenues est très différente ; les colles de cartilages, de peaux et de vessies natatoires sont d'ailleurs de nature différente.

Si on traite des têtes et des peaux de poisson, la première opération à faire est de bien les laver, jusqu'à disparition de toute trace de chlorure de sodium. Cette substance nuit très fort au pouvoir adhésif de la colle. Dans les têtes, il est difficile de l'enlever entièrement par lavage ; on est obligé d'enlever la dernière partie dans la colle par dialyse.

La présence de matières grasses est également nuisible à la puissance adhésive de la colle. Il est utile de dégraisser les déchets de poisson, avant d'extraire la colle, en les traitant par la benzine.

L'extraction de la colle se fait à la vapeur, sous une légère pression pour les têtes. On ajoute un peu d'eau pour baigner les matières et on injecte la vapeur dans la masse. La durée de l'opération est de 4 à 5 heures.

On concentre les solutions dans un appareil à évaporer spécial. C'est une cuve rectangulaire, dans laquelle se meut lentement un serpentin chauffé à la vapeur. La moitié du serpentin émerge du liquide. On concentre la solution jusqu'à consistance plus ou moins sirupeuse. Cette colle est généralement vendue en petits flacons ; on y ajoute un antiseptique pour la conserver.

La colle de peau de raie est employée en brasserie pour le collage des bières ; il en est de même pour les vessies natatoires d'esturgeon. On les lave soigneusement pour enlever la dernière trace de sel, on les passe dans les cylindres pour les étaler et on les fait sécher au soleil. Elles sont livrées au commerce à l'état sec et les brasseurs en font des solutions concentrées.

IV. — LES CONSERVES DE POISSON.

Certaines conserves se fabriquent couramment en Belgique (les poissons salés, séchés, fumés, les sardines, etc.). Nous avons porté notre attention sur celles d'une fabrication plus difficile et qui présentent un grand intérêt pour notre pays, parce qu'on ne les y prépare pas encore : les marinades de poissons, les anchois, les conserves de crevettes, etc.

Les ennemis du fabricant de conserves de poisson sont les microbes qui se trouvent à la surface de toutes les matières organiques et les désorganisent aussitôt. Il y a trois façons de conserver les substances alimentaires :

1. Par l'emploi des antiseptiques ; ils détruisent une partie des microbes et empêchent les autres de se développer.

2. Par la stérilisation qui détruit tous les microbes.

3. En certains cas, par la préparation d'un milieu tellement concentré qu'il est impossible aux microbes de s'y développer, tels le lait condensé, les sirops, etc. Ce n'est jamais le cas pour les conserves de poissons.

Marinades, anchois, etc. — Ces préparations ne sont pas stérilisées à la chaleur, car le poisson ne peut pas être cuit ; on doit réaliser sa conservation sans employer d'autres substances que des condiments, dont le principal est le vinaigre. En Belgique, les lois et les règlements interdisent l'emploi des antiseptiques pour la préparation des conserves. Ces substances ont été jugées nuisibles à la santé et avec raison. Pour le commerce, au moins pour pouvoir le faire sur une échelle importante et à distance, il est nécessaire que les conserves se gardent assez longtemps, une ou plusieurs années. Tous les essais qui ont été faits chez nous pour préparer des marinades ou des anchois (ou plutôt de l'esprot préparé en anchois, car on ne pêche pas ce dernier poisson sur nos côtes) ont avorté ; on n'a pu les conserver qu'en ajoutant des antiseptiques ; sans cela les marinades ne se conservent guère au-delà d'un mois. Nous avons pu nous convaincre

qu'en Norwège les marinades destinées à une conservation de longue durée sont additionnées d'antiseptiques.

Tous les produits vendus chez nous viennent de l'étranger ; ils sont conservés à l'aide d'antiseptiques ; il y a des pays où l'emploi de ces substances n'est pas défendu et ils nous envoient leurs conserves. Il y a lieu de se demander si on ne devrait pas user d'une certaine tolérance vis-à-vis de cette industrie et fixer une limite maxima d'antiseptique à employer dans la fabrication de ces produits, comme on le fait pour d'autres substances alimentaires, le vin blanc sucré, par exemple. Naturellement il faut sauvegarder avant tout la santé publique, mais il faut aussi concilier ses intérêts avec ceux de l'industrie. Si l'on veut proscrire absolument l'emploi des antiseptiques pour ces fabrications et faire observer rigoureusement la loi, on supprimera radicalement cette industrie.

Conserves de crustacés : crevettes, etc. — On fait une pêche importante de crevettes sur le littoral belge ; elle est tellement abondante, à certains moments, qu'il n'est plus possible d'écouler les produits, si ce n'est à vil prix ; il est même parfois nécessaire d'arrêter la pêche. Il y aurait grand intérêt à pouvoir mettre les crevettes en conserve. Quel est le moyen à employer ? Nous avons réussi assez bien à les conserver à l'aide d'une sauce au vinaigre et un léger chauffage sans addition d'antiseptiques ; mais le goût en était trop fort à cause de la trop grande quantité de vinaigre nécessaire et, à la longue, ces conserves perdaient leur saveur spéciale.

Comme la crevette se mange cuite, il serait possible de stériliser ; mais cette opération présente des difficultés. Lorsqu'on chauffe des crevettes dans des boîtes en fer blanc, l'étain est attaqué et les crustacés prennent un goût métallique très prononcé. En les enveloppant dans un sac en toile, ou dans du papier parcheminé ou en employant du fer blanc verni, on ne les protège pas entièrement. Il serait nécessaire de les stériliser en bouteilles, mais cette façon est beaucoup plus délicate.

Les crustacés en conserve qui nous viennent de l'étranger sont conservés dans des boîtes métalliques grâce à l'addition d'antiseptiques ; de cette façon on ne doit pas les stériliser. On les protège contre l'action de l'étain à l'aide des moyens signalés plus haut.

Ces questions ne sont donc pas plus résolues à l'étranger que chez nous.

Stérilisation des boîtes de conserves. — Il y a différents moyens de détruire les microbes, mais pour les conserves de poissons on ne peut employer que la chaleur. Certaines personnes pourraient s'étonner de ce que cette opération présente des difficultés, puisqu'on connaît la température à laquelle tous les microbes sont détruits. Quoi de plus facile ? Il suffit de chauffer en autoclave $1/2$ heure à 120° ou 1 heure à 110° . Il n'y a pas de microbes qui puissent résister à cette température. Cela est parfaitement exact, mais le problème industriel est tout autre. La stérilisation à haute température altère tellement les substances qu'elles ne sont plus susceptibles d'être consommées ; les boîtes ne peuvent résister à la pression qui se développe à l'intérieur pendant le chauffage ; il faut faire un trou pour laisser fuir la vapeur et il faut le souder ensuite sans avoir laissé rentrer de l'air ou des poussières.

Dans le public, on croit généralement qu'il suffit de soustraire les substances à l'action de l'air pour les conserver. Malheureusement, il n'en est rien. M. Pasteur et d'autres savants bactériologistes nous ont fait connaître des microbes, qui non seulement n'ont pas besoin d'air pour se développer, mais ne se développent qu'en l'absence d'air ; ce sont tous des microbes de la putréfaction que le fabricant de conserves doit combattre et qui transforment ses conserves en produits infects.

Le procédé de stérilisation généralement suivi en Norvège et au laboratoire de Bergen est le suivant : on chauffe les boîtes à l'autoclave pendant $3/4$ d'heure à 115° .

A notre avis, cette question n'est pas résolue ; elle devrait être étudiée pour chaque espèce de substance à conserver, car les éléments du problème varient très fort.

On a fait, au laboratoire d'Ostende, beaucoup d'essais pour déterminer les conditions de stérilisation des principales conserves de poisson : ils seront poursuivis et feront l'objet de publications ultérieures.

V. — PEINTURE SOUS-MARINE.

On sait que la coque des bateaux en bois et autres constructions des quais et des ports sont attaqués par des animaux marins et des plantes qui produisent beaucoup de dégâts. Le taret particulièrement produit des ravages considérables au point qu'il a été appelé *calamitas navium* ; il perfore de galeries les bois les plus durs au point d'en amener la destruction complète. Il est très abondant sur le littoral belge. On s'est préoccupé de tout temps des moyens de le détruire et de préserver, de son attaque, les bois immergés dans la mer. La coque des bateaux est généralement recouverte d'enduits (goudron, créosote, peintures) ou de minces plaques de cuivre destinées à les protéger. Ces moyens sont plus ou moins efficaces, mais toujours coûteux. M. Bull a fait l'étude d'une peinture sous-marine qui présente un grand intérêt. Il a tâché d'obtenir une peinture qui pourrait résister aussi bien que possible à l'action dissolvante de l'eau de mer et à son action mécanique, et d'y incorporer des substances toxiques (sels de cuivre) pour les animaux qui se fixent sur la coque des bateaux. Nous allons exposer brièvement la préparation de la formule dont il a fait l'étude.

Préparation de peinture sous-marine d'après la formule H. Bull.

— On prépare d'abord les solutions suivantes :

1. Na OH	74,gr 4	par litre
2. Cu SO ₄	232	» »
3. Zn Cl ₂	242	» »
4. Mn Cl ₂	184	» »
5. Ca Cl ₂	103	» »

On recherche par titrage la quantité de résine nécessaire pour saturer 331.2 cent. cub. de la solution de soude.

On prend 130 pour cent de la quantité théorique de résine de façon à obtenir un sel acide.

On fait bouillir 331.2 cent. cub. de la solution de soude ; on y introduit les 130 % de résine broyée et après complète dissolution on ajoute :

31.4 cent. cub. de la solution 2					
173.4	»	»	»	»	3
1.1	»	»	»	»	4
120.9	»	»	»	»	5
<hr/>					
326.8					

Aussitôt après, on ajoute 147 gr. d'huile de lin cuite.

Après addition des solutions de plus haut, on obtient un fort précipité. On pourrait le filtrer, le laver et le dissoudre dans l'huile de lin. Ce serait plus correct, mais c'est inutile : le précipité se dissout parfaitement, si on ajoute l'huile de lin en présence de l'eau.

On écarte alors la partie aqueuse qui contient du chlorure de sodium en solution.

On chauffe la masse jusque 110-112° pour enlever la dernière trace d'eau, on laisse refroidir jusque 60° et on ajoute 60 gr. de benzine du commerce et 180 gr. d'éther de pétrole ; on fait cette addition graduellement en agitant très-bien ; de cette manière on obtient une solution parfaitement claire et on ajoute 332 gr de couleur solide (rouge, ocre, etc).

On peut changer les quantités des solutions :

a. Plus on ajoute de cuivre, plus la couleur est molle.

b. Plus on ajoute de calcium, plus la couleur est dure.

Ces solutions s'équivalent ; si on diminue l'une de 2 cent. cub., il faut ajouter 2 cent. cub. en plus de la solution de NaOH. On peut ainsi varier les quantités d'après cette règle.

A notre retour, nous avons fait de nombreux essais de préparation de cette peinture et nous avons fait des applications sur les coques de bateaux faisant régulièrement la pêche en mer. Nous avons pu en constater les bons résultats. Elle a un pouvoir cou-

vrant excellent, elle résiste bien et elle est d'un bel aspect. Le prix de revient en est très faible relativement à celui des peintures du commerce. Toutefois nous l'avons trouvée inférieure à certaines peintures employées, telles que *l'Hopzappfels internacional composition*. Elle a en outre un grand désavantage sur celle-ci : elle sèche plus lentement (un ou deux jours). Elle ne pourrait donc être employée que pour les bateaux qui sont mis en cale sèche. Or la plupart du temps, au moins sur nos côtes, les bateaux de pêche doivent être repeints entre deux marées ; c'est presque une nécessité.

Néanmoins nous pensons qu'il serait possible d'améliorer cette préparation pour répondre à ce desideratum. Il résulte de nos essais que cet inconvénient doit probablement tenir à la nature de la résine employée. D'autre part il est possible d'y ajouter des sels qui augmentent le pouvoir siccatif. Nous comptons poursuivre prochainement des essais dans ce sens.