

Contribution à l'Étude

DES

HUILES DE FOIE DE POISSON**ÉTUDE DE CHIMIE BIOLOGIQUE (*)**

par le Dr M. HENSEVAL et J. HUWART, Ingénieur.

Nous avons commencé l'étude des huiles de foie de poisson il y a huit ans. Différentes personnes du monde de la pêche maritime s'étaient enquires de savoir s'il serait possible de faire de l'huile avec les foies des cabillauds qui sont rapportés, en grande quantité, par les bâteaux de pêche d'Ostende. Les uns vont pêcher ce poisson en Islande ; ce sont des chalutiers qui restent en mer deux ou trois semaines et parfois plus. Les pêcheurs ont l'habitude de vider le poisson et de jeter les foies à la mer ; parfois ils les conservent dans des tonneaux. D'autres bâteaux, des chalutiers ou des chaloupes, pêchent le cabillaud dans la mer du Nord. Ils restent en mer cinq ou six jours. Les poissons qui sont pêchés pendant les premiers jours de la croisière sont éventrés et leurs entrailles, y compris le foie, sont jetées par-dessus bord comme cela se fait en Islande ; mais ceux qui ont été capturés la veille et le jour de la rentrée sont conservés comme

(*) Mémoire présenté au concours de la « Société scientifique de Bruxelles », en 1906 en réponse à la question : *Nouvelles recherches biologiques sur les huiles de poisson* (troisième section), et couronné par la Société.

Cf : 1. Annales de la Société scientifique de Bruxelles T. XXXI 2^e partie.
2. Chemische Revue über die Fett-und Harz-Industrie, Heft 8, 1907.

tels et c'est à leur arrivée au port qu'ils sont vidés. Il y a quelques années, les foies de cabillauds n'avaient aucune valeur à Ostende. Quelques-uns étaient vendus pour être mangés; parfois ils servaient à faire quelques litres d'huile de foie de morue; les autres étaient jetés. Aujourd'hui, il y a deux fabriques d'huile de foie de morue et les foies se vendent 15 à 20 francs les 100 kilogrammes, parfois davantage.

Lorsque nous avons entrepris cette étude, en 1900, notre intention était, non seulement d'étudier un procédé rationnel de préparation de l'huile de foie de morue, mais de faire une étude scientifique de la question sous ses différents aspects. Malheureusement, nos recherches ont été interrompues par des circonstances imprévues et nous n'avons pu exécuter notre programme dans son entier; nous avons dû nous limiter. Quoi qu'il en soit, nous avons pensé que nos premiers résultats avaient suffisamment d'intérêt pour être publiés; nous espérons quel'un de nous pourra les compléter dans la suite. Le présent travail est donc une première étude que nous publions sur les huiles de foie de poisson. Il comporte la description de la méthode rationnelle de préparation de ces huiles, la description de huit huiles dont six sont nouvelles, du moins à notre connaissance. En outre, il renferme certaines données sur l'analyse des huiles, sur le contrôle de leur préparation et sur leur valeur thérapeutique.

LA PRÉPARATION DE L'HUILE DE FOIE DE MORUE
ET D'AUTRES POISSONS

Anciennement, on fabriquait l'huile de foie de morue de la façon suivante : Les foies, recueillis sans soins, étaient entassés dans des tonneaux où ils séjournaient parfois pendant plusieurs mois; ils y étaient l'objet de fermentations multiples et complexes, qui les désorganisaient et mettaient l'huile en liberté. Celle-ci était ensuite séparée des détritus de foies. Ce procédé donnait un produit brun-noir infect, d'un goût nauséabond. C'est ainsi que l'on fabriquait autrefois l'huile de foie de morue à Terre-

Neuve, en Norvège et en Islande. Aujourd’hui l’huile de foie de morue se fait plus rationnellement, surtout en Norvège, mais plus de la moitié de la production actuelle est encore fabriquée par l’ancien procédé.

Il est inutile d’insister sur les inconvénients de ce mode de préparation, étant données nos connaissances actuelles. Les médecins ont contribué beaucoup à maintenir la fabrication de l’huile de foie de morue par le procédé de putréfaction ; sur la foi des travaux de A. Gautier et L. Mourgues, ils attribuaient les vertus thérapeutiques de cette huile en grande partie aux alcaloïdes qu’elle renfermait et qui se formaient pendant les processus de putréfaction.

Certains pêcheurs d’Ostende ont une originale façon de préparer l’huile de foie de morue. Ils découpent les foies en morceaux et les introduisent dans un estomac de poisson qu’ils suspendent par une extrémité. L’huile en sort peu à peu et, après huit ou quinze jours, ils la décantent. Elle a joui pendant longtemps d’une grande réputation à Ostende et dans les régions voisines du littoral belge.

Déjà, en 1850, les Danois et les Norvégiens ont amélioré considérablement la préparation de l’huile de foie de morue de façon à obtenir un produit qui n’avait plus rien de repoussant ; mais cette huile était peu employée à cause des idées en cours ; les médecins mettaient en doute sa valeur thérapeutique. Ce n’est guère que vers 1890 qu’elle est entrée dans la pratique. Son emploi rencontre d’ailleurs encore beaucoup d’opposition. Quoi qu’il en soit, actuellement on extrait généralement l’huile de foie de morue en soumettant les foies frais au chauffage à la vapeur. Nous exposerons plus loin le procédé qui nous a donné les meilleurs résultats.

Au début de nos recherches, nous avions cherché à décolorer l’huile de foie de morue, à lui enlever son mauvais goût et sa rancidité ; nous avions obtenu certains résultats ; mais, dans la suite, nous avons acquis la conviction qu’il valait mieux préparer l’huile dans les meilleures conditions que de lui faire subir toute espèce de traitements physiques et chimiques. Nous nous

sommes laissés guider par les idées suivantes. L'huile de foie de morue est une substance très altérable : elle s'altère par les fermentations et par l'oxydation surtout sous l'action de la chaleur et même de la lumière ; elle renferme, en effet, beaucoup de glycérides non saturés, ce qui nous est révélé par son indice d'iode élevé; en outre, elle contient des groupements qui se modifient facilement. Il importe donc de la soustraire à ces agents.

Après de nombreuses expériences de toute nature, nous nous sommes arrêtés au procédé que nous décrivons ci-après ; il n'offre rien de bien spécial et il tient toute sa valeur de sa simplicité.

Les foies de cabillauds sont débarrassés de leur vésicule biliaire et de toutes les parties étrangères, puis ils sont lavés à l'eau pour enlever les impuretés dont ils peuvent avoir été souillés, sang, bile, etc. Ils sont placés dans une cuve avec un cinquième de leur volume d'eau. On injecte dans la masse de la vapeur à basse pression (un quart d'atmosphère) en ayant soin de remuer. Sous cette action, la température s'élève progressivement pour atteindre, après quarante minutes. 70° à 75°. Les foies se désagrègent en mettant l'huile en liberté. On laisse reposer pendant une demi-heure et on enlève celle qui surnage et qui représente plus des trois quarts de la quantité totale ; les foies épuisés sont pressés pour en extraire les dernières parties (*). Elle est mise ensuite dans un appareil à décanter où on la lave deux ou trois fois avec de l'eau à 50°. La décantation se fait de façon à enlever jusqu'à la dernière goutte d'eau, ce qui est facile ; puis on la met dans des récipients bien remplis et hermétiquement fermés que l'on dépose au frais, de préférence dans une glacière. La stéarine (**) cristallise et se dépose. Après quelques mois, on

(*) L'huile obtenue par pression est de qualité moindre ; on la traite à part.

(**) Nous employons ici le terme „stéarine“ pour désigner la substance qui se dépose dans les huiles de foie de poisson par le repos au froid, sans préjuger de sa nature chimique, car il est probable que ce n'est pas de la vraie stéarine.

filtre et l'huile est conservée dans des récipients remplis et étanches.

On peut préparer ainsi toutes les huiles de foie de poisson.

C'est de cette façon que l'on a obtenu les échantillons qui ont servi à cette étude.

La préparation de l'huile de foie de morue peut être réalisée industriellement par ce procédé et il est facile d'imaginer un dispositif convenable. Les deux usines d'Ostende ont été établies d'après ces données. Naturellement, dans la préparation industrielle, il faut tenir compte des contingences de la pratique.

OBSERVATIONS

A PROPOS DES MÉTHODES D'ANALYSE DES HUILES

Les méthodes d'analyse des huiles étant très variables, il importe d'indiquer celles qui ont été suivies dans ce travail.

La densité a été déterminée au picnomètre et l'*indice de réfraction* à l'aide du réfractomètre d'Abbe-Zeiss.

L'*indice thermo-sulfurique* a été obtenu par la méthode de Tortelli (*). Le dispositif comporte un vase à double paroi dont l'intervalle est vide d'air et un thermomètre à ailettes. On verse dans le vase 20 centimètres cubes d'huile et on prend la température. On laisse tomber sur l'huile 5 centimètres cubes d'acide sulfurique de densité 1,8413. Durant ce temps, on agite avec le thermomètre aussi longtemps que la température monte ; elle reste stationnaire au point maximum environ deux minutes. L'indice thermique correspond à la différence entre la température initiale et le point maximum atteint.

L'*indice d'acide* est le résultat de la titration de 5 à 6 grammes d'huile, dissoute dans un mélange d'alcool et d'éther neutralisé, avec une solution décinormale de KOH ; il est exprimé en milligrammes de KOH pour 1 gramme d'huile.

(*) Tortelli. *Moniteur scientifique* du Dr Quesneville. 1904.

L'indice de saponification a été déterminé de la façon suivante. 1 à 2 grammes d'huile sont additionnés de 25 centimètres cubes d'une solution alcoolique demi-normale de KOH et chauffés à l'ébullition au réfrigérant ascendant pendant trente minutes. On fait la même opération à blanc. On titre avec une solution déci-normale de HCL en présence de phénophthaléine. La différence entre les deux titrages donne, par calcul, la quantité de KOH uni aux acides gras de l'huile.

La différence entre l'indice de saponification et l'indice d'acide donne l'indice d'éther.

L'indice d'acide gras fixe est déterminé par la méthode bien connue de Hehner (*). Les huiles de foie de poisson ne renferment généralement que peu d'acides gras volatils; nous n'avons trouvé qu'une exception: l'huile de *squalus borealis* en contient une quantité, notable qui va jusqu'à donner un indice Reichert-Meissl de 39,5 (méthode ordinaire). Les autres huiles ont un indice variant de 3 à 5.

Les indices d'iode, qui ont une si grande importance pour la caractérisation des huiles, ont été déterminés par la méthode de Hübl. On a mélangé la solution d'iode avec celle de bichlorure de mercure, vingt-quatre heures avant l'emploi, afin d'éviter les variations de titre. On a opéré sur 0 gr. 3 à 0 gr. 4 d'huile et on a laissé en contact pendant six heures, à la lumière diffuse, avant de titrer l'excès d'iode par la solution d'hyposulfite. On a fait de nombreuses modifications au procédé de Hübl, mais c'est cette méthode qui nous a donné les meilleurs résultats (**). On sait que ces indices ne sont comparables que pour autant qu'ils ont été obtenus par la même méthode.

Nous avons fait quelques constations intéressantes au sujet de la détermination de l'indice d'iode dans les huiles de poisson.

(*) Il est utile de noter ici que les acides gras obtenus par la méthode de Hehner renferment aussi les matières insaponifiables, ou au moins en contiennent une grande partie.

(**) Leewkowitsch, *Analysis of oils, fats and waxes*, London.

De l'huile d'esprot, fraîchement préparée, nous donne un indice d'iode de 154,6; six mois plus tard, il est de 144,6 et, après un an, de 138,6. L'indice d'iode est donc un caractère très variable dans les huiles de poisson. Jorissen et Hairs (*) avaient déjà fait cette observation pour l'huile de foie de morue.

Nous avons préféré faire la détermination de l'indice d'iode sur l'huile même que sur les acides gras pour la raison suivante. Les acides gras d'une huile d'esprot, séchés dans le vide à basse température, donnent un indice d'iode de 161,9; séchés à l'étuve à 100° pendant 10 heures, ils donnent 146,8. Les acides gras des huiles de poisson subissent donc de fortes altérations pendant leur préparation. Il en résulte que seul l'indice d'iode des huiles a de la valeur.

Nous avons déterminé avec soin *les indices d'acétyle* qui présentent, à notre avis, beaucoup d'intérêt pour l'étude des huiles de poisson. Ils indiquent leur teneur en groupes hydroxyles (OH) et par conséquent ils servent de mesure de leur teneur en oxyacides et en alcools; ainsi qu'il résulte des travaux de Benedikt (**) et de Leewkowitsch.

Cette opération est basée sur l'action de l'anhydride acétique sur les groupements hydroxylés dont l'atome d'hydrogène est remplacé par le groupement acétyle (CH_3CO). Nous avons employé la méthode de Leewkowitsch. On chauffe à l'ébullition 10 grammes environ d'huile avec un égal volume d'anhydride acétique; on lave le produit acétylé à l'eau chaude jusqu'à cessation de réaction acide; on le sèche à l'étuve à 100° en le faisant passer plusieurs fois sur un filtre sec. Pour déterminer la quantité d'acide acétique fixée par l'huile, on en saponifie 2 à 4 grammes; on le met en liberté par addition d'acide sulfurique ou d'acide phosphorique $n/10$ en léger excès, et on distille par un courant de vapeur de manière à recueillir 600 à 700 centimètres cubes de distillat, que l'on titre en présence de phénolph-

(*) Jorissen et Hairs, *JOURNAL DE PHARMACIE DE LIÉGE*, III. 2, février 1896.

(**) Benedikt, *Monatshefte f. Chemie*, VIII, 40.

taleine. On en déduit les acides volatils de l'huile en les déterminant de la même façon. L'indice d'acétyle exprime le nombre de milligrammes de KOH nécessaire pour neutraliser l'acide acétique fixé sur 1 gramme d'huile. Ce procédé évite la formation des anhydrides internes.

Nous avons pensé qu'il y avait un grand intérêt à étudier la teneur des huiles de foie de poisson en groupements hydroxyles car, d'après les travaux de Leewkowitsch, les corps gras exposés à l'air ou rancis ont un indice d'acétyle plus élevé qu'à l'état frais; comme les huiles sont souvent mal préparées ou altérées nos chiffres permettront la comparaison.

On sait que *le dosage des matières insaponifiables* de certaines huiles présente beaucoup de difficultés; cela provient, en grande partie, de ce que, dans les méthodes par extraction à l'aide de dissolvants, ceux-ci entraînent souvent des savons; de sorte que les matières insaponifiables renferment presque toujours des cendres. Nous avons cherché à éviter cet écueil et nous avons dosé ces substances par une méthode étudiée par nous.(*) Nous saponifions 5 grammes d'huile avec 10 centimètres cubes d'une solution alcoolique à 20 p. c. de KOH, pendant trente minutes, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux.

Cette opération étant achevée, nous neutralisons la plus grande partie de l'excès de potasse avec HCL normal, sans aller jusqu'à la neutralisation complète.

La solution de savon encore chaude est transvasée dans une boule à décantation et le ballon est rincé avec 35 centimètres cubes d'eau chaude, en plusieurs fois. Nous ajoutons alors 15 centimètres cubes de glycérine pure concentrée ($D=1.26$), nous mélangeons le tout en secouant légèrement la boule et nous laissons refroidir.

(*) J. HUWART : Etude sur l'insaponifiable des huiles et des Graisses.(Travaux de la station de recherches relatives à la pêche maritime; fascicule I, Ostende, 1903).

On extrait ce liquide à l'aide de 50 centimètres cubes d'éther, on décante la partie aqueuse et on transvase l'éther dans un ballon de 300 centimètres cubes. On traite la solution de savon par une nouvelle quantité d'éther. Les deux solutions éthérées sont réunies et distillées pour receuillir l'éther. Quand le liquide de distillation est réduit à quelques centimètres cubes, on y ajoute une goutte de phénolphtaléine et quelques gouttes d'une solution alcoolique de KOH à 3 p. c. pour alcaliniser franchement le milieu; cette opération a pour but de détruire les savons acides. On ajoute au liquide quelques grammes de verre broyé pour empêcher la substance de former ultérieurement une masse compacte. On achève l'évaporation au bain-marie et on sèche à l'étuve à 100° pendant deux à trois heures.

Le résidu sec et friable est traité par 40-50 centimètres cubes d'éther sulfurique *anhydre* ou une plus grande quantité d'éther de pétrole dont le point d'ébullition est inférieur à 80°. On laisse en contact pendant huit à douze heures, puis on filtre la solution éthérée sur un filtre sec et dégraissé, en ayant soin de laver plusieurs fois à l'éther. Le liquide est évaporé lentement au bain-marie dans une fiole de Soxhlet, puis il est séché à l'étuve à 100° jusqu'à poids constant, ce qui s'obtient après une heure et demie à deux heures et demie.

Ce procédé nous a donné d'excellents résultats. Nous avons fait les vérifications suivantes : l'extraction des matières insaponifiables est complète; après deux extractions de la solution savonneuse par l'éther, on ne peut plus enlever de matières insaponifiables au liquide par un nouveau traitement; l'insaponifiable obtenu est exempt de cendres, ce qui prouve qu'il ne renfermait pas de savons. On pourrait craindre que l'éther entraîne de la glycérine, mais cet inconvénient ne se produit pas en suivant le mode opératoire indiqué.

La glycérine a été dosée par oxydation avec le bichromate de K en opérant d'après Hehner.

Nous avons fait également quelques déterminations sur les acides gras des huiles préparés avec le minimum d'altérations en les desséchant dans le vide à basse température. On a pris

leur acidité à froid et à chaud (*acidité et saponification*). On sait que la potasse alcoolique à froid ne neutralise que les acides libres, sans réagir sur les anhydrides internes; à chaud elle forme avec les lactones des sels des oxyacides correspondants. Les résultats sont exprimés en milligrammes de KOH pour un gramme d'acides gras.

Cette détermination présente de l'intérêt dans l'étude des huiles de poisson, car on sait que les lactones augmentent par le vieillissement et par l'altération; il importait de savoir quelle est la teneur des huiles de foie de poisson en ces substances, quand elles ont été bien préparées.

Nous avons déterminé aussi *le point de fusion* et *le point de solidification* des acides gras par les méthodes habituelles.

Réactions de coloration. — Nous n'attachons guère d'importance à ces réactions, car elles sont généralement empiriques et elles n'ont aucune signification. Leur histoire a montré souvent que c'était à tort qu'on leur avait accordé de la valeur. Nous nous sommes bornés à étudier quatre réactions qui sont encore employées aujourd'hui pour les huiles de poisson : l'action de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique, du réactif de Béchi et du réactif de Cailletet.



LES CARACTÈRES DES HUILES DE FOIE DE POISSON

1. HUILE DE FOIE DE MORUE

OU PLUTÔT DE CABILLAUD (*GADUS MORRHUA*)

Propriétés physiques.

Couleur	Blanche, légèrement jaunâtre.
Densité à 15°	0,9289
Indice de réfraction à 15°	1,4822
Indice thermosulfurique	109,2

Propriétés chimiques.

A) Huile :

Indice d'acide	4,08
» de saponification	188,10
» d'éther	184,02
» d'acide gras fixe	93,0
» d'iode	152,5
» d'acétyle	4,0

B) Acides gras :

Acidité	164,6
Saponification	195,6
Lactones	31,0
Point de fusion	25,5
Point de solidification	21,07

c) Composants principaux de l'huile :

Glycérine	10,0 p. c.
Acides gras fixes	93,0 »
Matières insaponifiables	1,83 »

d) Réaction de coloration :

- a) Action de l'acide sulfurique (3 gouttes sur 1 gramme d'huile). Coloration rouge pourpre puis brun-rougeâtre et brun foncé.
- b) Action de l'acide nitrique fumant (3 gouttes et 12 à 15 gouttes d'huile). Coloration rose qui, par l'agitation, passe au rouge vif, puis devient lentement jaune. L'huile ne brunit pas.
- c) Réactif de Béchi. Absence de précipité noir.
- d) Réactif de Cailletet (5 centimètres cubes d'huile + 5 centimètres cubes de benzine + 1 centimètre cube de réactif). Coloration rouge flamboyant, puis rouge vif, rouge cerise, rouge foncé persistant.

DIFFÉRENCES ENTRE L'HUILE DE FOIE DE MORUE PRÉPARÉE PAR LES
MÉTHODES RATIONNELLES ET L'HUILE DE FOIE DE MORUE BRUNE
OBTENUE PAR PUTRÉFACTION.

Les différences entre ces huiles sont multiples et importantes.

1. L'huile brune renferme des alcaloïdes, en proportion variable, qui ont été isolés et étudiés par A. Gautier et Mouragues (*), ce sont: des bases volatiles, la butylamine, l'amylamine, l'hexylamine, la dihydrolutine; des bases fixes, l'aselline, la morrhuine, auxquelles il convient d'ajouter l'acide morrhuique, acide qui se comporte aussi comme un alcali, en présence des acides minéraux. On y trouve également de petites quantités d'acide formique, d'acide butyrique et autres. D'après ces auteurs, toutes ces substances déterminent des actions physiologiques très intenses sur l'organisme; ils leur attribuent une grande importance dans l'efficacité thérapeutique de l'huile de foie de morue. Ce n'est qu'une opinion, car ces auteurs disent d'ailleurs: « On ne saurait nier l'activité très grande de ces bases; mais il serait malaisé d'en conclure à leur efficacité dans la médication par l'huile de foie de morue ». Les médecins y ont cru cependant pendant longtemps et nous n'oserions pas dire qu'ils aient tous abandonné cette idée.

2. L'huile brune, de même que l'huile blanche qui a subi des altérations, contient des substances aldéhydiques. Différents auteurs, entre autres Schmidt, ont signalé que les graisses rancies renferment des aldéhydes qu'ils croient être de l'acroléine. Nous basant sur ces données, nous avons recherché si on pouvait en déceler dans les huiles de foie de morue obtenues par putréfaction, ainsi que cela avait été fait, dans notre laboratoire, par M. Servais. Dans tous les cas, nous avons obtenu des réactions positives. Cette recherche est faite de la façon suivante: l'huile

(*) *Les Alcaloïdes de l'huile de foie de morue*, par A. Gautier et L. Mouragues.
Paris, Masson, 1890.

est soumise à une distillation par entraînement dans un courant de vapeur d'eau; le distillat est essayé avec une solution de nitrate d'argent ammoniacal ou avec une solution de fuchsine décolorée par l'anhydride sulfureux.

L'huile de foie de morue préparée par la méthode décrite plus haut est totalement dépourvue d'aldéhydes; on n'obtient pas de réaction même en opérant sur 75 grammes d'huile. Si on expose cette huile à l'air, il s'y forme rapidement des produits aldéhydiques et l'intensité de la réaction augmente toujours par la durée de l'exposition à l'air; en même temps l'huile prend un goût acre et désagréable. L'huile qui est préparée avec des foies ayant subi un commencement de putréfaction donne aussi la réaction des aldéhydes.

Il résulte de ces expériences que l'huile de foie de morue s'altère par oxydation et par fermentation; ils y produisent des substances aldéhydiques, qui contribuent probablement à lui donner son goût particulier. C'est pour cette raison que nous prenons soin, en préparant les huiles, de les priver d'eau et d'impuretés pouvant y subir des fermentations; de même, il importe de les soustraire aux agents d'oxydation.

Nous considérons la réaction des aldéhydes comme un excellent moyen de s'assurer de la qualité d'une huile de foie de morue.

3. Les huiles de foie de morue et autres poissons subissent d'autres modifications sous l'effet des fermentations et de l'oxydation. L'acidité augmente; l'indice d'iode diminue parfois très fort; l'indice d'acétyle augmente ainsi que les lactones. Ce sont là également de bons moyens de se rendre compte du degré d'altération d'une huile de foie de poisson. Heyerdahl (*) attribue une grande valeur à l'indice d'acétyle de l'huile de foie de morue et il le considère comme un bon moyen de juger du degré de rancissement. D'après cet auteur, quand on soumet les foies frais au traitement par la vapeur dans un courant d'anhydride

*) Heyerdahl, CHEMIKER ZEITUNG, XIX, p. 375

carbonique, l'indice d'acétyle desacides gras est nul ; ils ne contiennent donc pas d'oxydriles alcooliques : c'est par l'action de l'oxygène de l'air sur les acides gras de l'huile que se formeraient les oxyacides. L'huile de foie de morue renfermerait abondamment deux glycérides d'acides gras non saturés : la térapine et la jécoléine. Nous rappelons les travaux de Heyerdahl, à cause de l'intérêt de la question, car ses idées comportent certainement des réserves.

Il résulte des données actuelles sur l'efficacité thérapeutique de l'huile de foie de morue qu'elle doit être surtout rapportée à sa valeur nutritive élevée et peut être aussi aux lécithines et aux composés organiques phosphorés qu'elle renferme ; ils y sont cependant en si petite quantité ! Aucune indication ne nous permet actuellement d'attribuer l'action de l'huile de foie de morue à un autre élément.

En tous cas, nous considérons comme un grand avantage de préparer des huiles qui ne provoquent pas de répugnance chez les malades, ni de trouble dans les fonctions digestives.

2. HUILE DE FOIE DE RAIE (RAIA CLAVATA)

Propriétés physiques.

Couleur	Jaune rougeâtre.
Desité à 15°	0,9345
Indice de réfraction à 15°	1,4860
Indice thermosulfurique	130,8

Propriétés chimiques.

A) Huile :

Indice d'acide	4,86
» de saponification	186,10
» d'éther	181,24
» d'acide gras fixe.	93,4
» d'iode	178,5
» d'acétyle	11,25

b) Acides gras :

Acidité	169,6
Saponification	196,7
Lactones	27,1
Point de fusion	31,0
» de solidification	24,3

c) Composants principaux de l'huile :

Glycérine	12,33 p. c.
Acides gras fixes	93,40 »
Matières insaponifiables	1,48 »

d) Réactions de coloration :

- a) Action de l'acide sulfurique (3 gouttes sur 1 gramme d'huile). Coloration rouge, rouge pourpre, puis rouge brun et brun foncé.
- b) Action de l'acide azotique (3 gouttes et 12 à 15 gouttes d'huile). L'huile rougit lentement après agitation, puis brunit.
- c) Réactif de Cailletet (5 centimètres cubes d'huile + 5 centimètres cubes de benzine + 1 centimètre cube de réactif). L'huile rougit un peu, puis passe très vite au rouge brun foncé.
- d) Réactif de Béchi. Absence de précipité noir.

3. HUILE DE FOIE DE PASTENAGUE (TRIGON PASTINACA)

Propriétés physiques.

Couleur	Jaune pâle.
Densité à 15°	0,9161
Indice de réfraction à 15°	1,4752
Indice thermosulfurique	80,4

Propriétés chimiques.

a) Huile :

Indice d'acide	0,77
» de saponification	160,20
» d'éther	159,43
» d'acide gras fixe	96,0
» d'iode	105,7
» d'acétyle	7,05

b) Acides gras :

Acidité	158,1
Saponification	166,2
Lactones	18,1
Point de fusion	28,25
» de solidification	21,7

c) Principaux composants de l'huile :

Glycérine	5,82 p. c.
Acides gras fixes (*)	96,0 »
Matières insaponifiables	12,55 »

d) Réactions de coloration :

- a) Action de l'acide sulfurique. Coloration rouge, rouge brun, brun foncé.
- b) Action de l'acide nitrique. Rougit assez lentement, jaunit, puis brunit lentement.
- c) Réactif de Cailletet. Coloration rouge vif, rouge vineux, puis rouge brun.
- d) Réaction de Béchi. Absence de précipité noir.

4. HUILE DE FOIE DE LAMIE (LAMNA CORNUBICA)

Propriétés physiques.

Couleur	Jaune pâle.
Densité à 15°	—

(*) Voir les observations finales.

Indice de réfraction à 15°	1,4830
Indice thermosulfurique	107,5

Propriétés chimiques.

a) Huile :

Indice d'acide	1,64
» de saponification	180,00
» d'éther	178,36
» d'acide gras fixe	93,4
» d'iode	152,2
» d'acétyle	8,7

b) Acides gras :

Acidité	168,9
Saponification	195,8
Lactones	26,9
Point de fusion	28,2
» de solidification	22,5

c) Principaux composants de l'huile:

Glycérine	10,37 p. c.
Acides gras fixes	93,40 »
Matières insaponifiables	1,58 »

d) Réactions de coloration:

a) Action de l'acide sulfurique (3 gouttes sur 1 gramme d'huile). Coloration rouge brun, puis brune.

b) Action de l'acide nitrique (3 gouttes et 12 à 15 gouttes d'huile). Rougit après agitation, puis brunit lentement.

c) Réaction de Béchi. Absence de précipité noir.

d) Réaction de Cailletet. Coloration rouge qui passe rapidement au rouge foncé puis au rouge brun.

5. HUILE DE FOIE DE MORUE LONGUE

Propriétés physiques.

Couleur	Jaune pâle.
Densité à 15°	0,9285
Indice de réfraction à 15°	1,4804
Indice thermosulfurique	107,3

Propriétés chimiques.

a) Huile :

Indice d'acide	2,86
» de saponification	187,20
» d'éther	184,34
» d'acide gras fixe	94,0
» d'iode	138,0
» d'acétyle	9,7

b) Acides gras :

Acidité	190,10
Saponification	197,05
Lactones	6,95
Point de fusion	29,3
Point de solidification	23,5

c) Composants principaux de l'huile :

Glycérine	11,20 p. c.
Acides gras fixes	94,0 »
Matières insaponifiables	1,04 »

d) Réactions de coloration :

- a) Action de l'acide sulfurique. (3 gouttes sur 1 gramme d'huile). Coloration rouge brun, voilet pourpre, puis brun foncé.
- b) Action de l'acide nitrique (3 gouttes et 12 à 15 gouttes d'huile). L'huile rougit après agitation puis brunit.

- c) Réaction de Béchi. Absence de précipité noir.
d) Réactif de Cailletet. (5 centimètres cubes d'huile
+ 5 centimètres cubes de benzine + 1 centi-
mètre cube de réactif). La solution jaunit,
puis brunit. Pas de coloration rouge.

6. HUILE DE FOIE DE SQUALUS BOREALIS

Propriétés physiques.

Couleur	Blanche, très légèrement jaunâtre.
Densité à 15°	0,9303
Indice de réfraction à 15°	1,4704
Indice thermosulfurique	73

Propriétés chimiques.

a) Huile :

Indice d'acide	2,55
» de saponification	225,00
» d'éther	222,45
» d'acide gras fixe.	84,93
» d'acide gras volatil(R.-M.)	39,5
» d'iode	101,7
» d'acétyle	7,7

b) Acides gras :

Acidité	199,7
Saponification	208,1
Lactones	8,4
Point de fusion	20,9
» solidification ,	15,2

c) Composants principaux de l'huile :

Glycérine	12,3 p. c.
Acides gras fixes	84,93 »
Matières insaponifiables	0,895 »

d) Réactions de Coloration :

- a) Action de l'acide sulfurique (3 gouttes sur 1 gramme d'huile). Brunit légèrement, puis se fonce fortement.
- b) Action de l'acide nitrique (3 gouttes et 12 à 15 gouttes d'huile). L'huile prend lentement une teinte rose après agitation.
- c) Réactif de Cailletet. La solution devient rose et après brunit.
- d) Réaction de Béchi. Absence de précipité noir.

Nous donnons maintenant quelques caractères de deux huiles que nous n'avons pu étudier plus complètement; pour l'une, notre provision a été perdue par un accident (huile de charbonnier); pour l'autre, nous n'avons pu nous procurer assez de substance pour poursuivre d'autres recherches (huile de dorée).

7. HUILE DE CHARBONNIER (GADUS CARBONARIUS)

Couleur	Jaune pâle
Indice de saponification	170,0
» d'iode	136,1
» d'acide gras fixe	94,0
Matières insaponifiables	0,935 p. c.

8 HUILE DE DORÉE (ZEUS FABER)

Couleur	Rouge.
Constance	Pâteuse; liquide en été.
Indice de saponification	244,2
» d'iode	58,01
» d'acétyle	26,9

Réactions de coloration :

- a) Action de l'acide sulfurique (3 gouttes sur 1 gramme d'huile). Noircit rapidement au contact de l'acide et charbonne.

- b) Action de l'acide azotique (3 gouttes et 12 à 15 gouttes d'huile). Brunit après agitation.
- c) Réactif de Cailletet. Brunit, puis noircit complètement.
- d) Réaction de Béchi. Absence de précipité noir.

OBSERVATIONS SUR LES CARACTÈRES DES HUILES DE FOIE
DE POISSON

La comparaison des huiles qui sont étudiées dans ce travail nous permet de faire les observations suivantes :

Couleur. — Certaines huiles peuvent se différencier par leur coloration : les unes sont blanches ou jaune-pâle ; les autres sont rouges ou rougeâtres.

Densité. — L'huile la plus légère est l'huile de pastenague (0,9161) ; la densité des autres va de 0,9285 à 0,9345.

Indice de réfraction. — Deux huiles, celle de *Squalus borealis* (1,4704) et celle de pastenague (1,4752) ont un indice de réfraction notablement différent de celui des autres ; l'indice de celles-ci varie aussi dans une certaine mesure. Les différences sont notables et en font un bon caractère.

Indice thermosulfurique. — L'huile de raie a un indice élevé (130,8) ; trois huiles ont un indice voisin : l'huile de foie de morue, celle de lamie et celle de morue longue ; les autres, celles de *Squalus borealis* et de pastenague, ont un indice beaucoup moins élevé (73 et 80,4).

Indices d'acide, de saponification et d'éther. — Ces indices présentent des différences marquées dans les huiles de pastenague et de *Squalus borealis*.

Indice d'iode. — Il comporte des différences notables dans toutes les huiles. D'après Tortelli, cet indice varierait parallèlement avec l'indice thermosulfurique ; c'est ce que l'on constate, dans une certaine mesure, pour les huiles étudiées dans ce travail.

Indice d'acétyle. — Cet indice est généralement peu élevé pour les huiles de foie de poisson, sauf pour les huiles de raie et de dorée.

Les composants principaux de l'huile (glycérine, acides gras fixes, matières insaponifiables) varient peu sauf pour l'huile de pastenague, qui renferme beaucoup de matières insaponifiables, moins de glycérine que les autres et relativement *peu* d'acides gras fixes, si l'on tient compte qu'une grande partie de l'insaponifiable est retenue dans les acides gras (dosage d'après Hehner).

L'indice d'acide gras volatil des huiles de foie de poisson est fort peu élevé ainsi que nous avons pu le constater en déterminant les indices d'acétyle. Seule, l'huile de *Squalus borealis* renferme une notable proportion d'acides volatils jusqu'à donner un indice R.-M. de 39,5.

• *Les acides gras fixes* des huiles étudiées sont différents, car leur chiffre d'acidité varie souvent notablement et ils renferment une proportion variable de lactones.

Réactions de coloration. — Il n'est guère possible d'identifier les huiles de foie de poisson de cette manière; tout au plus pourrait-on attribuer une certaine valeur à l'action du réactif de Cailletet sur l'huile de foie de morue longue.

Il résulte de cette étude que les huiles de foie de poisson ont une composition fort variable. Les données que nous avons établies dans ce travail pourront servir non seulement à identifier les huiles, mais aussi à vérifier leur bonne préparation et leur degré d'altération.