

CONTRIBUTION
A L'ÉTUDE DU PRINCIPE

ODORANT DE
L'HUILE D'ESPROT ET DE L'HUILE DE FOIE DE MORUE

PAR
LÉON SERVAIS
DOCTEUR EN SCIENCES.

23607

La littérature chimique n'est pas bien riche en données sur la nature et sur l'origine du principe odorant des huiles de poisson. Les ouvrages spéciaux que nous possédons sur ces huiles constatent qu'elles se font remarquer par une odeur spéciale dite odeur de poisson : ainsi Lewkowitsch dans son magistral ouvrage sur l'analyse des huiles s'exprime ainsi : « These oils are characterised by the fishy taste and smell. » (1)

Ayant été chargé d'entreprendre une étude sur la désodorisation rationnelle des huiles de poisson, j'ai cru qu'il était nécessaire d'avoir au moins quelques indications sur la nature et sur l'origine du produit qu'il s'agissait de faire disparaître.

Au cours de mes recherches qui ont porté sur l'huile d'Esprot (2) et sur l'huile de foie de morue, j'ai été amené à faire quelques constatations que je crois intéressant de signaler. Je relaterai dans leur ordre successif les expériences que j'ai faites, puis j'indiquerai les conclusions que je crois pouvoir en tirer.

I. EXPÉRIENCES FAITES SUR L'HUILE D'ESPROT.

I. 500 grammes d'huile d'esprot ayant séjourné quelque temps à l'air ont été traités par un courant de vapeur d'eau à 100° pour entraîner les produits volatils.

Le distillatum possédait une odeur sui generis exhalant avec exagération l'odeur de poisson. Partant de cette idée que beau-

(1) Lewkowitsch : Analysis of oils, fats and waxes.

(2) Huile extraite du Clupea Sprottus abondant sur nos côtes.

coup d'aldéhydes sont des produits odorants — soit dans le bon, soit dans le mauvais sens —, j'y ai recherché si je n'étais pas en présence de corps possédant cette fonction.

Le distillat total a été filtré et ainsi séparé en deux parties :

1° Une partie insoluble (A) restant sur le filtre ; elle a été soigneusement lavée à l'eau chaude.

2° Une solution (B) provenant de la filtration et des eaux de lavage.

A et B ont donné une coloration rouge avec la fuchsine décolorée et réduit le AgNO_3 ammoniacal. (1)

La solution B ne possédait plus qu'une odeur légèrement piquante ; elle a été exactement neutralisée, redistillée et extraite par l'éther.

L'éther a été chassé au bain d'eau, mais il n'est rien resté dans le ballon distillatoire, quoique cependant la couche aqueuse résultant de l'extraction eût perdu toute son odeur.

Ce fait ne peut s'expliquer qu'en admettant que l'aldéhyde en question avait un point d'ébullition fort bas et avait été entraînée avec l'éther.

J'ai tout lieu de croire que ce produit est de l'acroléine (éb. 52°) dont la présence est suffisamment attestée par son odeur piquante caractéristique et qui n'y existait d'ailleurs qu'à l'état de trace, vu qu'aucune précaution n'avait été prise pour refroidir fortement le distillatum total.

La partie insoluble A présentait une odeur écœurante, tout à fait sui generis.

Elle a été dissoute dans l'éther et traitée par une solution concentrée de NaHSO_3 en agitant vigoureusement pendant quelques heures.

(1) Préparation de ces réactifs :

a) AgNO_3 ammoniacal : mélange à volumes égaux d'une solution à 10 % de AgNO_3 dans de l' NH_3 à 10 %, et d'une solution de NaOH à 10 %.

b) Fuchsine décolorée.

Pour préparer ce réactif, on prend de la fuchsine aussi pure que possible ; on en fait une solution à 1 pour 500 et on y fait passer lentement du gaz SO_2 jusqu'à décoloration complète. Un excès de SO_2 est à éviter.

La solution bisulfite distillée avec une solution concentrée de Na_2CO_3 m'a fourni une petite quantité d'une huile, insoluble dans l'eau, rougissant intensément la fuchsine décolorée, réduisant le AgNO_3 ammoniacal et se transformant sous l'action de NaOH en une matière résineuse. Ce produit brut soumis à la distillation, sous pression ordinaire, passait en se décomposant vers 125° à 130° ; Son odeur absolument spéciale domine dans l'huile.

On la retrouve quand on détermine l'insaponifiable de l'huile, mais en plus petite quantité, car une partie est résinifiée lors de la saponification.

Je compte mettre en œuvre de grandes quantités d'huile pour obtenir un poids de ce produit suffisant pour en faire une étude sérieuse.

La solution étherée contenait des acides volatils insolubles, parfaitement inodores.

Ces acides étaient non saturés, car ils décoloraient instantanément le brôme en solution acétique.

II. 50 grammes d'huile d'esprot ont été saponifiés par la méthode ordinaire et les acides gras ont été soigneusement lavés à l'eau chaude.

Ces acides gras s'oxydent avec une telle facilité qu'il est impossible de les obtenir directement exempts de produits d'oxydation.

Les deux réactifs y décèlent d'une façon intense l'existence de composés aldéhydiques.

Le traitement par la solution de NaHSO_3 m'a conduit aux mêmes constatations que pour l'huile elle-même et les acides résultant de ce traitement, en chassant la dernière moitié de l'éther dans le vide, ont perdu leur mauvaise odeur.

Lors de l'oxydation de ces acides par KMnO_4 en solution alcaline, il se reforme des composés aldéhydiques.

III. Ayant séparé les acides en deux groupes :

1° Ceux dont les sels de Zn sont solubles dans CS_2 ,

2° Ceux dont les sels de Zn sont insolubles dans CS_2 ,

J'ai pu constater que l'oxydation des premiers est tellement rapide qu'au bout de quelques minutes d'exposition à l'air ils se recouvrent d'une pellicule blanchâtre. Cette pellicule a été soigneusement lavée, elle se montre insoluble dans l'éther, l'alcool froid et le mélange des deux.

L'alcool chaud seul la dissout. Après de multiples lavages à l'éther, elle se colore en rouge foncé par la fuchsine décolorée. Peut-être est-ce un polymère du produit aldéhydique mentionné plus haut ?

IV. Il résulte des travaux du chimiste norvégien H. Bull que la plupart des huiles de poisson renferment pour une partie notable de leur poids des glycérides d'acides fortement non saturés ($C_n H_{2n-8} O_2$ et $C_n H_{2n-10} 10 O_2$) (1). Bull a indiqué une méthode de dosage de ces acides dans les huiles de poisson; l'ayant appliquée à l'huile d'esprot, j'ai constaté qu'elle en renfermait 16.25 %.

Voici le détail de cette détermination :

10 grs. d'huile d'Esprot ont été traités par 35 c3 d'une solution normale de $NaOC_2 H_5$. On munit le ballon d'un long tube servant de réfrigérant et on chauffe une demi heure au bain-marie.

Après un repos de 3 heures, nécessaire pour laisser cristalliser le savon dans l'alcool, on divise la masse avec une spatule et on ajoute de l'éther bien sec jusqu'au trait 250, on agite et laisse digérer 2 heures.

Après ce temps, on jette sur un filtre plat placé sur un entonnoir sur lequel se trouve une plaque de verre rodée au préalable avec l'entonnoir lui-même, on laisse filtrer la nuit, le matin suivant, on prélève 150 c3 de la liqueur étherée; ce volume correspond à 6 grs d'huile.

La liqueur étherée primitive est traitée par 35 c3 d'eau et l'on décante la partie aqueuse que l'on recueille à part.

La portion étherée est alcalinisée par $NaOH$ en présence de phénolphtaléine pour éviter la formation de sels acides, agitée avec 35 c3 d'eau et de nouveau décantée.

Les solutions aqueuses contenant les acides à l'état de sel sont réunies entre elles.

(1) $C_{20}H_{36}O_2$, $C_{24}H_{40}O_2$, $C_{23}H_{36}O_2$ —

La liqueur étherée contient l'insaponifiable, on en chasse l'éther au bain d'eau, dessèche dans le vide et pèse. Le poids trouvé correspond à l'insaponifiable pour 150 c³ de liqueur étherée ou 6 grs d'huile.

La solution aqueuse contenant les acides à l'état de sel de Na et un excès d'alcali est traitée par 30 c³ d'alcool à 94 % et neutralisée par HCl dilué

a) en présence de phénolphtaléine pour saturer l'alcali libre,

b) en présence de tournesol jusqu'au rouge vif pour saturer les sels sodiques.

On extrait ensuite deux fois par l'éther, chasse l'éther au bain d'eau, dessèche dans le vide et pèse ; poids obtenu 0,9746 pour 150 c³ ou 6 grs d'huile.

Je ferai toutefois remarquer que les acides isolés en appliquant cette méthode ne sont pas purs, ils sont toujours souillés de produits aldéhydiques qui se trahissent par les deux réactions citées plus haut.

II. EXPÉRIENCES FAITES SUR L'HUILE DE FOIE DE MORUE.

I. 50 grs d'huile de foie de morue extraite de foies frais (1) et conservée à l'abri de toute oxydation ont été traités par un courant de vapeur d'eau et le distillat recueilli jusqu'à ce que environ 100 c³ fussent passés : le liquide possédait une odeur fort peu prononcée.

Traité par la fuchsine décolorée, il ne donna pas la coloration rouge caractéristique.

Le AgNO₃ ammoniacal ne se réduit pas non plus ; c'est tout au plus si la liqueur se teinta légèrement après quelques heures.

Ainsi donc, l'huile de foie de morue, préparée avec soin et rapidité et immédiatement mise en récipients bien fermés, ne donne pas la réaction aldéhydique : preuve d'une absence d'oxydation.

La même huile exposée quelques jours à l'air donne les deux réactions d'une façon très intense.

J'ai traité de la même façon une huile brune commerciale et la fuchsine a rougi intensément (5 c³ à environ 100 c³ de distillat). La coloration s'accroît petit à petit et atteint son maximum au bout de 5 minutes.

(1) L'huile de foie de Morue extraite immédiatement de foies enlevés aux poissons dès qu'ils ont été pêchés est à peu près inodore.

Cet essai est un moyen bien simple de s'assurer :

1° Si une huile de foie de morue a été faite avec des matériaux frais ;

2° Si elle a été faite avec tous les soins exigés pour cette opération délicate.

L'absence d'oxydation en est un criterium certain.

Les expériences II et III mentionnées pour l'huile d'esprot ont été reproduites avec de l'huile de foie de morue et j'ai pu observer les mêmes faits.

Comme confirmation de la présence spécifique de composés aldéhydiques, je rappellerai encore la coloration brune, vraiment caractéristique, qui se manifeste en traitant ces huiles par la soude ou la potasse caustique.

Cette coloration est d'autant plus intense que l'huile est plus oxydable ; ainsi pour l'huile d'esprot et l'huile de hareng, toutes deux beaucoup plus sensibles à l'action de l'oxygène de l'air que l'huile de foie de morue, elle atteint presque le noir.

Elle se manifeste dans toute son intensité quand on prend l'indice de saponification de ces huiles.

Je rapproche cette coloration de la coloration brune que donnent dans les mêmes conditions le sucre glucose, l'éthanal, etc..., en un mot les aldéhydes d'une façon générale.

CONCLUSIONS :

1° Les corps qui donnent l'odeur à ces huiles sont principalement des produits de nature aldéhydique.

2° Ils résultent de l'action de l'O de l'air sur les acides gras des glycérides non saturés que ces huiles renferment.