

## AUTOOXYGÉNATION DE L'HUILE D'OLIVE

L'action de l'oxygène gazeux sur les corps gras s'intègre dans le problème général du rancissement de ces produits. C'est un sujet d'importance technique considérable, qui fait, depuis plusieurs années, l'objet de recherches scientifiques très poussées.

En l'état actuel de nos connaissances, on admet plus généralement, que sur le mode chimique, la réaction de fixation d'oxygène, suivie de dégradations moléculaires de types très complexes, s'apparente aux équilibres réactionnels autocatalytiques.

Comme dans tous les équilibres de ce genre, il y a toujours une période d'induction, suivie d'une réaction à vitesse accélérée. Pour la phase initiale, où la fixation de l'oxygène est très ralentie, on pense qu'il s'agit d'un arrangement progressif et à une activation première des édifices moléculaires prêts à entrer en réaction avec l'oxygène.

Les conséquences du rancissement se manifestent ensuite très rapidement quand la réaction atteint sa phase accélérée après la période inductive. C'est en somme, cette période initiale qui conditionne le problème de la conservation des corps gras, sans rancissement chimique. On a donc intérêt à le prolonger le plus possible.

De nombreux travaux traitent de cette question, et il existe une littérature extrêmement importante sur ce problème. Je voudrais simplement rappeler que pour l'activation de la période d'induction, et pour sa prolongation, les travaux d'origine française s'inscrivent en premier lieu : E. DUCLAUX (1888) montre l'action activante de *la lumière* et des *photons* sur le phénomène, puis MOUREU et DUFRAISSE découvrent les ralentisseurs d'activation qu'ils appellent substances *antioxygènes ou inhibiteurs d'autooxydation*.

Depuis quelques années, les laboratoires de recherches de notre pays, avec MOUREU, DUFRAISSE, PAQUOT, DUBOULOZ, LOURY, ANDRÉ, DUPONT, RIPERT, SISLEY, et d'autres, ont apporté une large contribution scientifique à l'étude de cette question, et ont fait connaître le résultat de leurs travaux, dans une littérature déjà importante.

— 14 —

Nous inspirant de ces travaux de base, nous avons étudié :

1° la cinétique de l'autooxydation de l'huile d'olive naturelle par l'oxygène gazeux ;

2° l'allongement de la durée de la période initiale d'induction par adjonction d'antioxygène.

## I. — CINÉTIQUE DE L'AUTO-OXYDATION DE L'HUILE D'OLIVE NATURELLE

Dans cette étude, nous nous limitons volontairement à la construction de la courbe d'absorption de l'oxygène par l'huile d'olive, placée dans une enceinte transparente, à la lumière naturelle d'une salle de laboratoire, à la température ambiante. Nous utilisons, comme le prescrivent MOURET, DUPONT, ALLARD et PAQUOT, des mesures effectuées à *volume constant*, parce que ce sont celles qui permettent des calculs commodes et que leur réalisation est facile.

L'huile (H) est introduite dans une ampoule mise en communication avec un tube manométrique à mercure plein de mercure. Ce tube porte à sa partie inférieure un robinet (r) qui permet le départ du mercure du manomètre à air libre (voir Figure I).

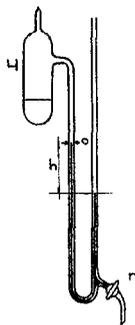


Figure I. — Dispositif de mesures à volume constant

On remplit le dispositif d'oxygène à la pression atmosphérique. On scelle l'ampoule. On amène le mercure en face du repère fixe (O). La manœuvre de remise en place du mercure à ce niveau se fera à l'aide du robinet de vidange (r). On note la différence de pression (h) au millimètre près.

— 15 —

Dans ce montage, la deuxième branche du tube manométrique est ouverte à l'air libre. Or, il se trouve que dans les conditions de nos mesures, la variation *moyenne* de la pression atmosphérique rapportée au niveau de la mer atteint le 1/10 de mm. Nous estimons que nos chiffres utilisés jusqu'au mm. de mercure, représentent une valeur approchée qui permet la construction de la courbe représentative des dénivellations  $h$  (en cm. de mercure) en fonction du temps de réaction (en jours).

Les résultats des mesures sont les suivants :

JOURS	$h$ (cm)	JOURS	$h$ (cm)	JOURS	$h$ (cm)
0	0	58	13.0	97	57.6
2	0.1	60	15.2	98	58.5
4	0.5	63	18.7	99	59.2
6	0.8	64	20.1	100	60.0
		69	27.2	101	60.2
15	0.9	70	28.5	102	61.3
17	1.2	71	29.8	104	63.0
20	1.6	74	33.9	106	63.2
22	1.7	76	36.6	108	64.2
27	2.6	77	38.0	111	65.5
		78	39.3	113	66.6
32	3.8	79	40.4	116	67.4
35	4.5	81	42.1	119	67.5
41	5.2	83	44.0	120	68.1
43	5.6	86	48.3	126	69.3
46	6.6	88	50.4		
48	7.0	92	53.8		
53	8.9	93	54.6		
55	10.1	95	56.1		

La courbe (Figure 2) établie sur ces données présente l'allure bien connue des systèmes liquide-gaz, avec absorption de la phase gazeuse. La transformée bi-logarithmique donne les renseignements suivants :

1° de 0 à 22 jours apparaît une période d'induction, pour laquelle la transformée logarithmique ne laisse pas entrevoir d'aspect analytique bien défini (voir Figure 3) ;

2° de 22 à 35 jours, les points se répartissent sur une droite AB ;

3° de 41 à 53 jours, les points s'alignent sur la droite CD ;

4° de 53 à 74 jours, les points se placent sur la droite DE.

Au delà du point E (73 jours), la loi de répartition des points est orientée vers l'absorption lente d'oxygène.

— 16 —

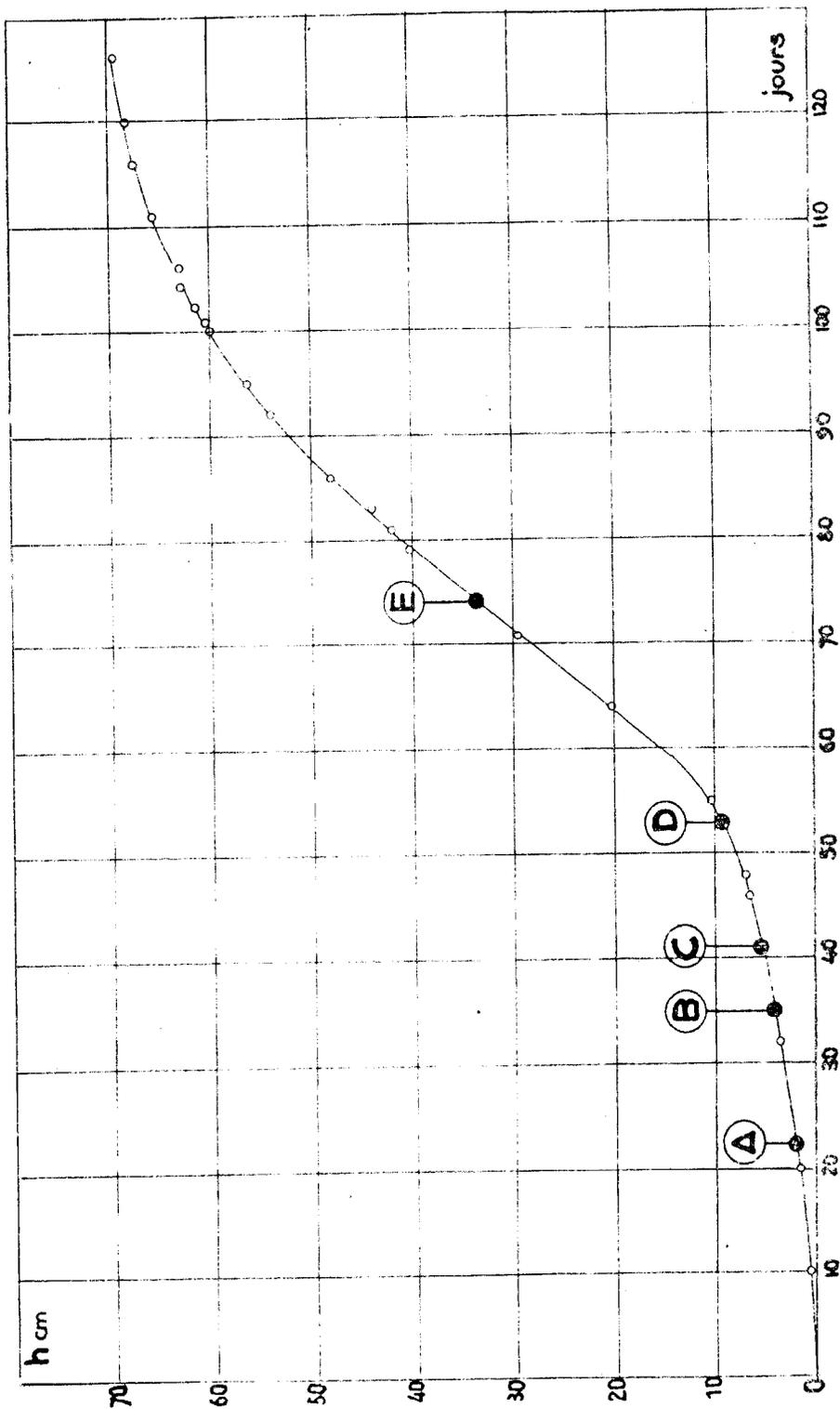


Figure 2. — Courbe représentative de la cinétique d'absorption de l'oxygène gazeux par l'huile d'olive pure obtenue avec l'appareil de mesures à volumes constant.

— 17 —

Ces remarques conduisent alors à admettre des équilibres statistiques moléculaires différents : une phase inductionnelle initiale à expression analytique complexe, puis trois phases réactionnelles qui se traduisent en transformées logarithmiques par des droites AB, CD, DE, de pentes croissantes ; enfin, une phase de ralentissement.

Or, on admet que la réaction d'oxygénation porte de préférence sur les substances oxydables et sur les doubles liaisons des chaînes moléculaires non saturées. Dans l'huile d'olive, les substances connues qui répondent à cette conception sont : d'une part, l'insaponifiable de l'huile, très insaturé, à indice d'iode élevé (200 à 220) partant très oxydable, d'autre part les chaînes d'acides gras à doubles liaisons, comme l'acide linoléique (octodécadiénoïque-9-12) à deux doubles liaisons, et l'acide oléique (octodécénoïque-9) à une seule double liaison.

Dans la période initiale de notre essai, de 0 à 22 jours, on assiste à l'activation moléculaire et à l'oxygénation probablement de l'insaponifiable. Puis dans la période AB qui suit, on peut penser à l'oxydation de l'acide linoléique estérifié par attaque de sa double liaison en bout de chaîne (D-12-13), suivie d'une période BC de latence. De C à D, on peut également penser que l'oxygénation porte sur les doubles liaisons résiduelles centrales du linoléique, suivie aussitôt après et sans transition, probablement parce que portant sur une double liaison centrale également, s'amorce et se poursuit l'oxydation de la liaison éthylénique de l'acide oléique de B à E pour finir lentement sur la direction finale de la courbe.

En résumé, et sous réserve de mise en œuvre d'expériences complémentaires et surtout de techniques plus fines que celle employée, nous indiquons, pour de l'huile d'olive placée dans une enceinte close en présence d'oxygène, à la température de 20° C, en présence de la lumière, au bout de 22 jours : période inductive terminée, avec oxydation éventuelle de l'insaponifiable contenu dans l'huile.

## II. — ANTIOXYGENES ET OBSCURITE

Il est utile de ne pas se limiter à l'étude du mécanisme de la rancidité oxydante précédente et de voir comment cette cinétique est retardée par la présence d'antioxygènes.

Ces substances pures ou naturelles ralentissent l'action de l'oxygène et semblent participer à la loi générale que j'ai indiquée à propos

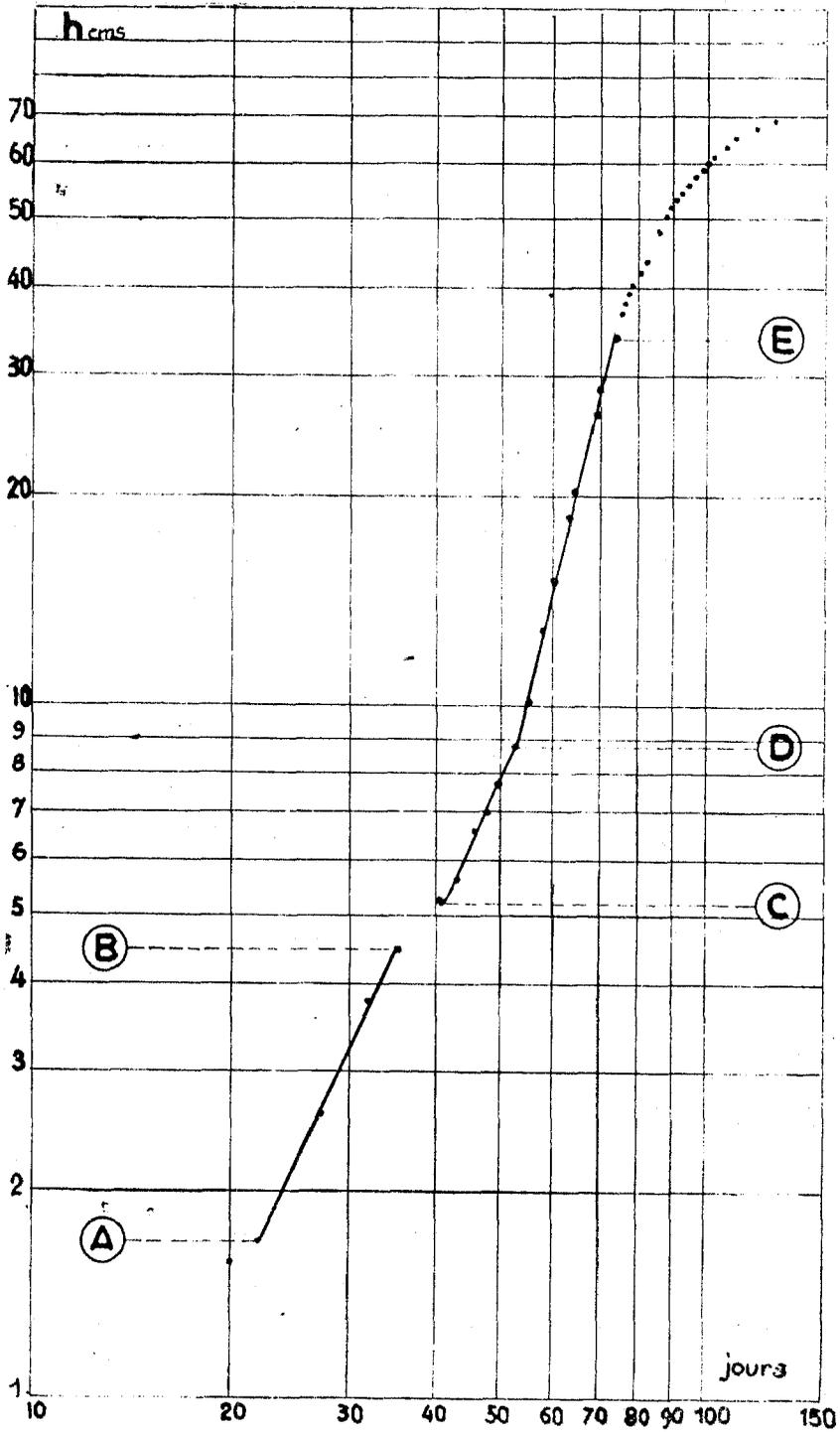


Figure 3. — Courbe transformée bilogarithmique de la courbe expérimentale de la Figure 2

de la conserve d'olive. Le mécanisme paraît faire intervenir les propriétés réductrices de ces composés (potentiel oxydo-réducteur). Également des réactions acides sont invoquées.

Disons qu'il existe actuellement un très grand nombre de substances antioxygènes, connues, étudiées, et dont certaines se rencontrent dans le commerce sous des noms variables. Pour mémoire, citons :

- les antioxygènes naturels des huiles, que le Professeur DUBOULOZ a étudiés dans un travail remarquable : huile de soja, huile de coton, huile de sésame hydrogénée, de kapok hydrogénée, huile de germe de blé seule ou en présence d'acide citrique, farine d'avoine ;
- les tocophérols, et composés se rapportant aux tocophérols en mélange avec l'acide ascorbique ;
- les quinines et mélanges avec acide ascorbique ;
- les phosphatides divers (lecithines) ;
- acide phosphorique, phosphoreux, acides organiques divers, oxalique, tartrique, citrique, ascorbique...

Notre étude qualitative du comportement de certains antioxygènes a été conduite en présence de certains de ces corps : huile de germe de blé, de farine d'avoine, de farine de soja, de vitamines C, PP, E, B. Enfin, comme il était convenu que la lumière catalyse l'oxygénation, nous avons mis en observation parallèle un essai conduit à l'obscurité. L'essai témoin d'huile d'olive naturelle permet les comparaisons.

C'est également une méthode manométrique qui a été utilisée. Nous opérons à pression constante.

L'appareil est représenté par la Figure 4. Il se compose d'une série d'éléments constitués chacun par une ampoule reliée à un tube manométrique vertical de 120 cm. environ. Tous ces tubes sont soudés sur un tube collecteur horizontal qui porte des tubes verticaux F, M, L, plus courts que les tubes plongeurs précédents, et finalement un réservoir à mercure R. Enfin, une burette B permet d'ajouter, de temps en temps, du mercure dans le réservoir R.

Dans chaque ampoule, est placé un même volume d'huile d'olive (25 cm<sup>3</sup>). Puis on ajoute dans certaines ampoules un des antioxygènes cités. On garde une ampoule témoin à l'huile naturelle, puis une ampoule contenant de l'huile naturelle est complètement noircie par une peinture opaque noire.

Les tubes F, M, L étant ouverts, on remplit, par une manœuvre spéciale les tubes d'oxygène pur et on amène le mercure au niveau 0 horizontal dans tous les tubes plongeurs. On ferme alors les tubes F, M, L.

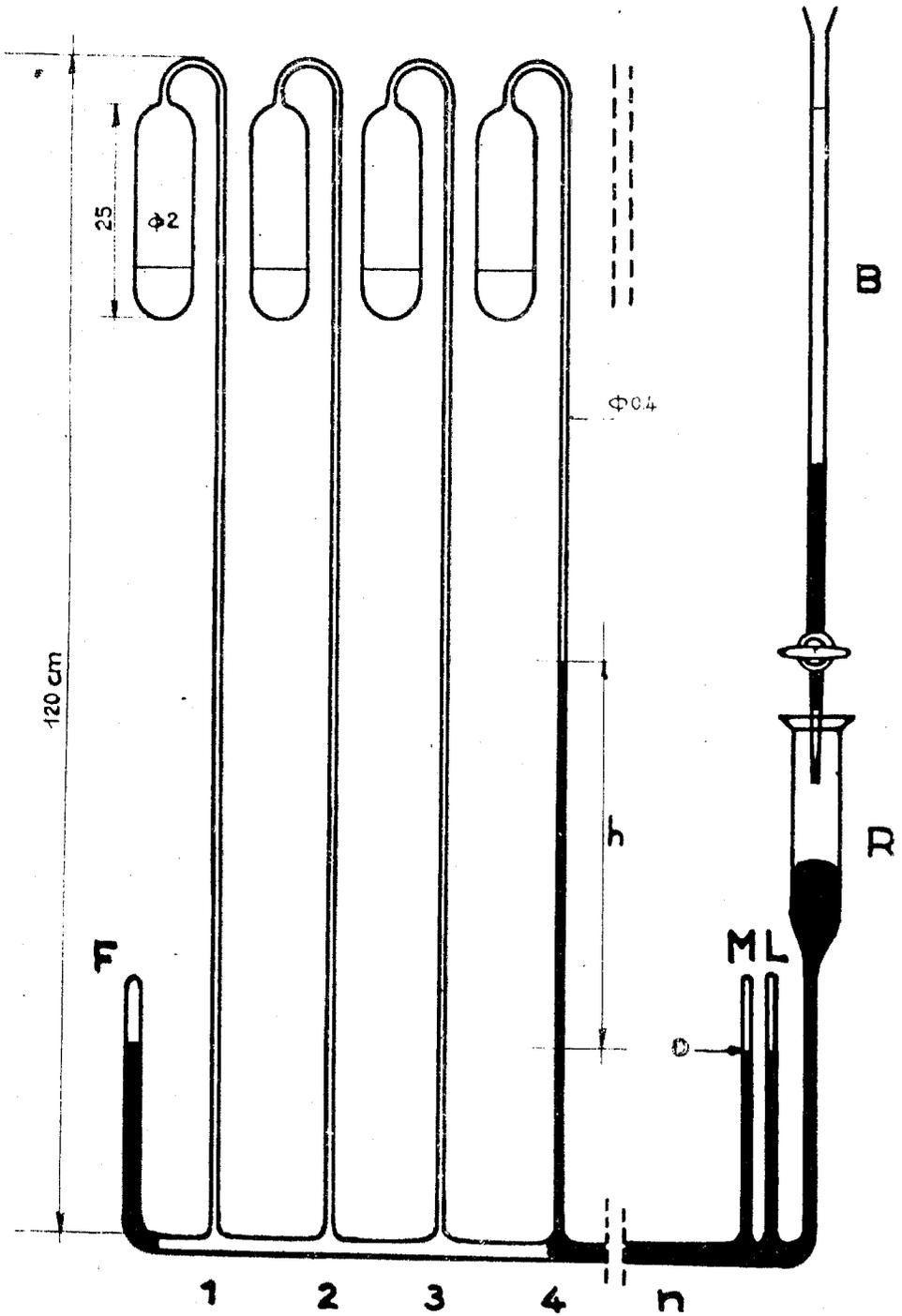


Figure 4. — Appareil pour l'étude comparative de l'autooxygénation de l'huile d'olive en présence d'anti-oxygènes

Quand l'absorption d'oxygène se produit dans le temps, le mercure monte dans le tube plongeur de chaque ampoule. Pour apprécier la hauteur du mercure, on a soin en versant à la burette du mercure dans le réservoir R, de réajuster le niveau du mercure dans les tubes F, M et L au niveau 0 de départ. On obtient de la sorte des lectures de colonnes de mercure qui sont toujours ramenées aux mêmes conditions.

Les résultats de nos mesures figurent dans le tableau suivant et dans les courbes de la Figure 5, avec les indicatifs suivants :

HN : Huile d'olive naturelle.

PP : Huile d'olive plus vitamine PP (0,10 g.).

C : Huile d'olive plus vitamine C (0,10 g.).

E : Huile d'olive plus vitamine E (0,006 g.).

GB : Huile d'olive plus huile de germe de blé (1,24 g.).

B : Huile d'olive plus vitamine B.

FS : Huile d'olive plus huile de farine de soja (2 g.).

HO : Huile d'olive naturelle à l'obscurité.

FA : Huile d'olive plus huile de farine d'avoine (0,528 g.).

I : Huile d'olive plus acide citrique.

Nomb. de jours	HN	PP	C	E	GB	B	FS	HO	FA	I
2	3.7	2.3	2.5	2.7	1.6	2.6	2.0	1.5	2.8	3.2
4	5.6	3.15	3.5	3.4	1.95	3.2	2.55	1.3	2.8	4.7
5	6.6	3.60	4.0	3.9	4.3	4.2	2.9	1.7	2.8	5.55
6	7.8	4.15	4.6	4.4	2.7	3.7	3.3	2.1	3.0	6.5
8	10.2	5.0	5.7	5.3	3.4	5.0	3.05	2.5	4.6	8.2
11	12.7	6.0	6.7	6.2	4.1	5.9	4.6	2.8	2.4	9.95
14	15.8	7.0	8.0	7.3	4.8	7.0	5.4	3.	3.5	12.35
17	17.8	7.8	8.9	8.0	5.4	7.8	6.0	3.1	3.8	14.1
18	19.5	8.7	9.75	8.8	6.0	8.6	6.6	3.2	4.4	15.7
20	21.3	9.1	10.2	9.2	6.3	9.0	6.8	3.25	4.7	17.0
22	22.9	9.85	10.9	9.8	6.8	9.7	7.3	3.5	3.6	18.1
23	23.5	9.9	10.9	9.8	6.7	9.7	7.25	3.6	3.1	18.5
25	25.7	10.75	11.7	10.7	7.4	10.5	7.9	3.8	3.6	20.3
29	29.1	12.5	13.3	12.1	8.4	11.9	9.0	3.9	3.2	23.3
33	32.7	13.9	14.7	13.5	9.3	13.1	10.0	4	3.6	26.8
36	35.2	15.5	16.2	14.8	10.4	14.3	11.1	4.1	4.0	29.2
39	38.0	17.0	17.4	16.2	12.2	15.3	12.2	4.2	4.6	31.8
41	39.9	18.1	18.3	17.3	13.9	15.9	13.0	4.6	4.9	33.6
43	41.8	19.2	19.3	18.3	15.9	16.6	13.8	4.7	4.6	35.4
46	43.5	20.4	20.3	19.3	17.3	17.3	14.7	4.9	3.7	37.2
48	45.0	21.6	21.4	20.4	18.0	18.0	15.5	5.1	4.5	38-8
51	47.1	23.1	22.6	21.8	19.4	18.9	16.5	5.2	4.8	41.1
53	48.5	24.1	23.4	22.7	20.1	19.4	17.2	5.4	4.8	42.5
62	54.3	28.3	27.0	26.7	23.3	21.5	20.0	6.0	5.5	48.6

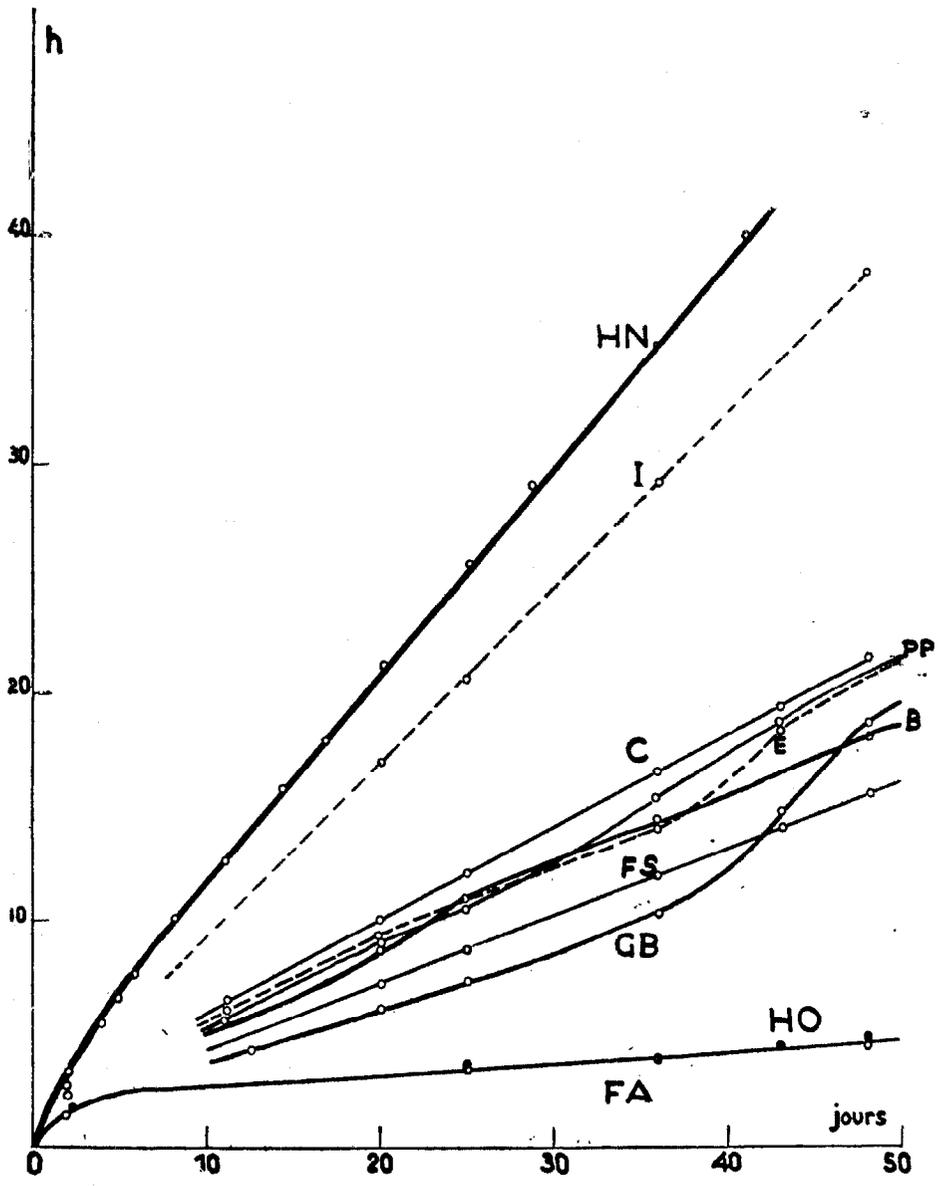


Figure 5. — Courbes expérimentales obtenues avec le dispositif de la Figure 4.

De l'examen des chiffres précédents et de l'éventail des courbes qui leur correspondent et sont représentés sur la Figure 5, il résulte que, dans la période inductionnelle, initiale, l'action des produits essayés est sensiblement différente. L'essai à l'acide citrique seul ralentit assez faiblement la vitesse de réaction ; les vitamines C, B, PP, 1, se groupent très sensiblement de C à B, dans une région commune ; les huiles de farine de soja et de farine de blé, donnent des résultats plus intéressants, enfin l'huile de farine d'avoine apporte la meilleure solution. On se rend compte qu'elle agit très sensiblement comme l'échantillon placé à l'abri des radiations lumineuses.

## CONCLUSIONS

Comme nous l'indiquons au début de ce travail, nous pensons simplement apporter une contribution modeste au problème de la rancidité chimique par auto-oxygénation de l'huile d'olive au cours de sa conservation.

1° Il s'agissait d'utiliser une méthode commode d'examen de la progression de la réaction. Nous avons laissé de côté la mesure de l'indice de Lea, et nous avons employé les méthodes manométriques. Nous avons réalisé les montages aussi simples que possible. Le dispositif manométrique a l'avantage de pouvoir être rendu enregistreur par des appareillages convenables ;

2° Nous avons maintenu l'huile immobile au contact de l'oxygène dans des conditions qui rappellent le plus possible la situation de l'huile au contact de l'air dans les bacs de stockage ;

3° Nous montrons, dans la première partie de cet exposé, que les huiles végétales présentent une oxygénation assez lente, ce qui du reste était connu depuis longtemps. Egaleme nt, il a été reconnu, par les auteurs différents, que le passage de la période d'induction à la période d'oxydation rapide s'effectue insensiblement et on rencontre des difficultés à apprécier la fin de la première phase et le début de la seconde. Nous avons pu montrer, autant que les hypothèses de travail qui nous ont guidé sont exactes, que la transformée bilogarithmique de la courbe d'absorption à volume constant, nous a donné des indications intéressantes sur ce premier point ;

4° En ce qui concerne l'étude qualitative des anti-oxygènes utilisés dans nos essais, nous retiendrons :

a) La vitamine E, ou tocophérol, qui est reconnue comme l'anti-oxygène des huiles animales. Certains chercheurs avaient déjà indiqué le comportement complexe du tocopherol dans le problème de la conservation anti-oxygène des huiles végétales. Nous retrouvons bien effectivement que cet anti-oxygène amène une courbe d'absorption d'oxygène de forme non rectiligne, et paraît être sensiblement comparable aux vitamines C, PP et B, et d'un effet anti-oxygène moins marqué que celui de B.

b) Si nous tenons compte de ce que l'on imagine sur le comportement biochimique des anti-oxygènes qui paraissent devoir entrer dans des mécanismes comparables aux phénomènes enzymatiques généraux, avec les notions complexes de l'association enzymatique multiple, nous comprenons l'intérêt qu'il y a à s'adresser aux anti-oxygènes complexes présents dans les substances végétales. Nous constatons alors que sur nos courbes, l'huile de farine de soja, de germe de blé, sont déjà plus anti-oxygènes que les produits vitaminés à texture chimique plus ou moins débarrassés des co-antioxygènes. Parmi ces complexes, c'est l'huile de farine d'avoine qui se montre la plus active. Du reste, l'étude systématique de l'huile de farine d'avoine obtenue par extraction ménagée à l'éther de pétrole, a permis d'explicitier le comportement antioxygène de ce produit, et d'autre part, a permis la diffusion commerciale de ce produit qui, notamment, est utilisé depuis quelques années pour imprégner les papiers destinés à l'emballage des corps gras concrets.

5° Nous indiquons, en terminant cet exposé, que le mécanisme bio-chimique délicat et complexe de l'action anti-oxygène, particulièrement dans les huiles végétales, demande une attention toute spéciale, et qu'il y a, comme l'indique le professeur DUBOULOZ, toujours intérêt à procéder à l'obtention industrielle de l'huile d'olive dans des conditions particulièrement attentives qui laissent dans l'huile certains anti-oxygènes naturels qui viennent catalyser l'action complémentaire d'un antioxygène supplémentaire ajouté artificiellement.

## BIBLIOGRAPHIE

1. On trouvera une étude générale des anti-oxygènes dans la monographie de DUFRAISSE, un « Traité de Chimie Organique », de V. GRIGNARD, t. II, Masson, Paris, 1936 ; et des mises au point sur les anti-oxygènes des huiles dans :
2. E. ANDRE : L'altération spontanée des corps gras, Moyen de l'éviter et d'y remédier. Conférence.
3. ANDRE : Parfumerie, 1943, 1, 92.
4. D. ATHERTON et T. HILDITCH : *J. Chem. Soc.*, 1944, 105.
5. BRADWAY et MATTILL : *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 2405.
6. J. BOLLAND et H. KOCK : *J. Chem. Soc.*, 1945, 145.
7. CHEVALLIER, MATHERON et ROUX : *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1941, 23, 1001.
8. M. CARRIERE et A. PELLERO : *Bull. Mat. Gras. Marseille*, 1946, 30, 18.
9. DIEMAIR et FOX : *Angew. Chem.*, 1939, 52, 482.
10. DIEMAIR, LUDWIG et WEISS : *Fett u. Seifen*, 1943, 50, 349.
11. DUBOULOZ et HEDDE : *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1942, 24, 1137.
12. P. DUBOULOZ : *Ind. Corps Gras*, 1945, 1, 68.
13. P. DUBOULOZ : *Ind. Corps Gras*, vol 1, n° 3, sept. 1945, p. 68.
14. G. DUPONT et J. LEVY : *C.R. Acad. Sciences*, 1929, 189, 763.
15. G. DUPONT et J. LEVY : *Bull. Soc. Chim. France*, 1930, 47, 60.
16. DUPONT et J. LEVY : *Bull. Soc. Chim. France*, 1930, 47, 147.
17. G. DUPONT, J. LEVY et J. ALLARD : *Bull. Soc. Chim. France*, 1930, 47, 942.
18. G. DUPONT et J. ALLARD : *Bull. Soc. Chim. France*, 1930, 47, 1216.
19. G. DUPONT et J. ALLARD : *C.R. Acad. Sciences*, 1930, 190, 1419.
20. G. DUPONT, J. LEVY et J. ALLARD : *C.R. Acad. Sciences*, 1930, 190, 1302.
21. Ch. DUFRAISSE et P. CHOVIN : La catalyse négative.
22. C. DUFRAISSE : Catalyse d'autooxydation, anti-oxygène et pro-oxygène.
23. FIEDLER : *Fette u. Seifen*, 1938, 638.
24. R. FRENCH, H. OLCOTT et H. MATTILL : *Ind. Eng. Chem.*, 1935, 27, 724.
25. E. FARMER et D. SUTTON : *J. Chem. Soc.*, 1943, 119 et 122.
26. GREENBANK et HOLMES : *Ind. Eng. Chem.*, 1925, 15, 625.
27. GREENBANK et HOLMES : *Ind. Eng. Chem. anal. Ed.* 1930, 2, 9.
28. E. GLIMM et E. SEEGER : *Fette u. Seifen*, 1941, 48, 322.
29. V. GRIGNARD : *Traité de Chimie Organique*, vol. 2, p. 1147.
30. HILDITCH et PAUL : *J. Soc. Chem. Ind.*, 1937, 56, 23 T.
31. HILDITCH et SLEIGHTHOLME : *J. Soc. Chem. Ind.*, 1932, 51, 39 T.
32. HOLMES, CORBETT et HARTZLER : *Ind. Eng. Chem.*, 1936, 28, 133.

33. HEFTER SHONFELD : *Chemie und Technologie der Fette und Fette produkte*, vol. 1, p. 416.
34. HANDBUCH der LEBENSMITTEL : *Chemie*, vol. iv, p. 282.
35. R. HOLMAN et G. BURR : *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, 68, 562.
36. HEFTER SCHONFELD : *Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte*, vol. 1, p. 416.
37. HANDBUCH der Lebensmittel-Chemie. vol. 4, p. 282.
38. HANDBUCH der katalyse.
39. KALOYERAS : *J. Amer. Oil Chemist's Society*, fév. 1946, 24, p. 39-41.
40. LEA : *Proc. Roy. Soc. London*, 1931, 108, 175, Référence et méthode données dans DIEMAR, LUDWIG et WEISS.
41. M. LOURY : *Bull. Mat. grasses Marseille*, 1944, 28, 138.
42. M. LOURY : *Corps gras*, 1944, 2, 137.
43. M. LOURY : *Industrie des corps gras*, 1945, 1, 14.
44. M. LOURY : *Corps gras*, vol. 11, n° 5, mai 1944, p. 137.
45. MATTILL : *J. Biol. Chem.*, 1931, 90, 141.
46. Voir en particulier : C. MOUREU et C. DUFRAISSE : C.R. du 2° Congrès Solvay, 1925, 526 ; et très nombreux mémoires parus dans divers périodiques (notamment *C.R. Acad. Scien. et Bull. Soc. Chim. France*).
47. MYERS, KASS et BURR : *Oil a. Soap*, 1941, 18, 107.
48. OLCOTT et MATTILL : *J. Biol. Chem.*, 1931, 93, 59.
49. OLCOTT et MATTILL : *J. Biol. Chem.*, 1934, 104, 422.
50. OLCOTT et MATTILL : *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1627.
51. OLCOTT et MATTILL : *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 58, 2204.
52. OLCOTT et EMERSON : *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1008.
53. C. PAQUOT : Autooxydation et oxydation par l'oxygène catalysée par les phtalocyanines des carbures éthyléniques et benzéniques. Masson, Paris, 1943.
54. C. PAQUOT : *Bull. Soc. Chim. France*, 1945, 12, 120.
55. C. PAQUOT : *Oléanigeux*, 1947, 2, 15.
56. J. RIPERT et J. SISLEY : *Ind. Corps Gras*, 1946, 2, 104.
57. TAUFEL : *Chemie* 1942, 35-36, 273
58. TAUFEL : *Fette u. Seifen*, 1943, 50, 387.
59. THALER et SCHOTTMAYER : *Fette u. Seifen*, 1942, 49, 646.
60. TAUFEL : *Das Berderben der Fette*, *Chemie*, 1941, n° 35-36, p. 273.
61. H. THALER et W. EISENLOHR : *Fette und Seifen*, 1941, 48, p. 321.
62. K. TAUFEL : *Fette u. Seifen*, 1941, 48, 745.