



REVISTA PORTUGUESA DE

# QUÍMICA

Rev. Port. Quím.,  
Vol. 10, N.º 1,  
pp. 1 - 64  
Lisboa — 1968



---

## índice

---

M. ALICE S. CONCEIÇÃO M. AMÉLIA R. PRAZERES	<b>1</b> MEDIÇÃO DA ACTIVIDADE DO <sup>45</sup> Ca EM AMOSTRAS SÓLIDAS
M. CARMO SANTOS F. GONÇALVES F. BARREIRA	<b>6</b> O PRODUTO $\eta \wedge$ PARA SOLUÇÕES DE PICRATO DE TETRAETILAMÓNIO EM NITROBENZENO A DIFERENTES TEMPERATURAS
J. MORRE	<b>11</b> CONTRÔLE ET IDENTIFICATION DES DENRÉES ALIMENTAIRES IRRADIÉES
M. HUCHETTE	<b>16</b> LA TRANSFORMATION DE L'AMIDON POUR USAGES INDUSTRIELS ET ALIMENTAIRES
J. KUFFERATH A. MOTQUIN L. POUPLARD F. VERHEYDEN	<b>24</b> L'EXPERTISE DES JAMBONS CUIITS ET AUTRES PRODUITS DU PORC
TH. VAN EEK	<b>41</b> PIMARICINE
MARIA JOAQUINA SILVÉRIO MARIA JOAQUINA CRUZ	<b>53</b> DETERMINAÇÃO DE CHUMBO E ZINCO EM CONCENTRADOS DE MINÉRIOS
M. F. LARANJEIRA M. E. FRONTEIRA E SILVA	<b>55</b> ISOTOPIC ANALYSES OF ROMAN LEAD FROM CONIMBRIGA AND OF GALENAS FROM NEIGHBOURING MINES
JOÃO DE OLIVEIRA CABRAL MARIA TERESA MENDONÇA MONTEIRO	<b>56</b> CLOROPIRIDINAS COMO LIGANDOS MOLECULARES
KURT JACOBSON	<i>Actualidades</i> <b>59</b> OTTO HAHN
	<i>Noticiário e Informações</i> <b>60</b> UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA <b>61</b> FEIRAS DE DÜSSELDORF <b>61</b> REUNIÕES INTERNACIONAIS <b>64</b> PUBLICAÇÕES

---

# REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade e edição da  
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA  
em continuação da  
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA  
fundada por  
Ferreira da Silva

---

*Director*

A. HERCULANO DE CARVALHO

---

*Editor*

C. M. PULIDO

---

*Comissão redactorial*

F. CARVALHO BARREIRA  
RENATO DA SILVA LEAL  
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA  
M. INÊS VALENTE SOARES  
VASCO TEIXEIRA  
JORGE VEIGA

---

*Delegado em Lourenço Marques*

V. PEREIRA CRESPO

---

*Delegado em Luanda*

M. ALICE SILVA DA CONCEIÇÃO

---

*Subsidiada pelas seguintes empresas*

SACOR  
SODA PÓVOA  
COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE  
SAPEC  
SIDERURGIA NACIONAL  
COMPANHIA UNIÃO FABRIL  
INDÚSTRIAS LEVER PORTUGUESA, LDA.  
NITRATOS DE PORTUGAL  
SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA  
AMONÍACO PORTUGUÊS  
COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS  
FIRESTONE PORTUGUESA  
INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.  
SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA

---

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

---

*Redacção e administração*

Faculdade de Ciências — Lisboa-2 (Tel. 67 68 69)  
e Instituto Superior Técnico — Lisboa-1 (Tel. 76 06 30)  
Bertrand (Irmãos), Lda.

---

*Gravuras, composição e impressão*

---

Publicação trimestral. Número avulso: 35\$00. Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 120\$00;  
outros países: U.S. \$6.00

## resumos

### MEDIÇÃO DA ACTIVIDADE DO $^{45}\text{Ca}$ EM AMOSTRAS SÓLIDAS

CONCEIÇÃO, M. Alice S., PRAZERES, M. Amélia R.

*Rev. Port. Quím.*, 10, 1, (1968) (em português)

*Prepararam-se amostras sólidas para contagem de  $^{45}\text{Ca}$  utilizando precipitados de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Fizeram-se estudos da absorção própria e verificou-se que a eficiência era superior no caso do  $\text{CaCO}_3$ , apesar do seu mais alto produto de solubilidade. O facto foi interpretado como sendo devido a um efeito da absorção própria que se sobrepõe ao rendimento de precipitação. Também se estudaram as condições de optimização da precipitação e da filtração.*

### O PRODUTO $\eta \wedge$ PARA SOLUÇÕES DE PICRATO DE TETRA-ETILAMÓNIO EM NITROBENZENO, A DIFERENTES TEMPERATURAS

SANTOS, M. Carmo, GONÇALVES, F., BARREIRA, F.

*Rev. Port. Quím.*, 10, 6, (1968) (em português)

*Com os dados da determinação rigorosa da viscosidade e da condutibilidade iónica de soluções de picrato de tetra-etilamónio em nitrobenzeno computou-se o produto  $\eta \wedge$  no intervalo de concentrações até  $55 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , a 25, 45 e 55°C. Admitindo serem válidas as relações de Kohlrausch e de Jones-Dole, respectivamente para a condutibilidade e viscosidade, estabelecemos uma expressão para a variação do produto  $\eta \wedge$  com a concentração. Com as aproximações efectuadas obtém-se uma relação linear em  $c^{1/2}$ , que verificámos ser válida até  $30 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .*

### CONTROLE ET IDENTIFICATION DES DENREES ALIMENTAIRES IRRADIEES

MORRE, J.

*Rev. Port. Quím.*, 10, 11, (1968) (em francês)

*Comunicação apresentada ao 7.º Congresso da Associação Internacional de Peritagem Química.*

### LA TRANSFORMATION DE L'AMIDON POUR USAGES INDUSTRIELS ET ALIMENTAIRES

HUCHETTE, M.

*Rev. Port. Quím.*, 10, 16, (1968) (em francês)

*Comunicação apresentada ao 7.º Congresso da Associação Internacional de Peritagem Química.*

### L'EXPERTISE DES JAMBONS CUIITS ET AUTRES PRODUITS DU PORC

KUFFERATH, J., MOTQUIN, A., POUPLARD, L., VERHEYDEN, F.

*Rev. Port. Quím.*, 10, 24, (1968) (em francês)

*Comunicação apresentada ao 7.º Congresso da Associação Internacional de Peritagem Química.*

### PIMARICINE

VAN EEK, Th.

*Rev. Port. Quím.*, 10, 41, (1968) (em francês)

*Comunicação apresentada ao 7.º Congresso da Associação Internacional de Peritagem Química.*

## notas

### DETERMINAÇÃO DE CHUMBO E ZINCO EM CONCENTRADOS DE MINÉRIOS

SILVÉRIO, M. Joaquina, CRUZ, M. Joaquina

*Rev. Port. Quím.*, 10, 53, (1968) (em português)

### ISOTOPIC ANALYSES OF ROMAN LEAD FROM CONIMBRIGA AND OF GALENAS FROM NEIGHBOURING MINES (ANÁLISE ISOTÓPICA DE CHUMBO ROMANO DE CONIMBRIGA E DE GALENAS DE MINAS PRÓXIMAS)

LARANJEIRA, M. F., SILVA, M. E. Fronteira e

*Rev. Port. Quím.*, 10, 55, (1968) (em inglês)

### CLOROPIRIDINAS COMO LIGANDOS MOLECULARES

CABRAL, João de Oliveira, MONTEIRO, M. Teresa Mendonça

*Rev. Port. Quím.*, 10, 56, (1968) (em português)

*Rev. Port. Quím.*, 10, (1968)

## résumés

MEDIÇÃO DA ACTIVIDADE DO  $^{45}\text{Ca}$  EM AMOSTRAS SÓLIDAS (DETERMINATION DE L'ACTIVITÉE DU  $^{45}\text{Ca}$  EN SOURCES SOLIDES)

CONCEIÇÃO, M. Alice S., PRAZERES, M. Amélia R.

*Rev. Port. Quím.*, 10, 1, (1968) (en portugais)

On a préparé des sources solides pour l'avalation de l'activité du  $^{45}\text{Ca}$  en précipitant sur des formes de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . On a fait des études de absorption propre et on a vérifié que l'efficiencie était meilleur dans le cas du  $\text{CaCO}_3$  malgré le produit de solubilité plus élevé. Ce résultat a été interprété comme un effect de absorption propre qui est plus important que la solubilité. On a aussi étudié les conditions optimes pour la précipitation et pour la filtration.

O PRODUTO  $\eta \wedge$  PARA SOLUÇÕES DE PICRATO DE TETRA-ETILAMÓNIO EM NITROBENZENO, A DIFERENTES TEMPERATURAS (LE PRODUIT  $\eta \wedge$  DES SOLUTIONS DE PICRATE DE TETRAETHYLAMMONIUM EN NYTROBENZÈNE A DES DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES)

SANTOS, M. Carmo, GONÇALVES, F., BARREIRA, F.

*Rev. Port. Quím.*, 10, 6, (1968) (en portugais)

Avec les résultats des évaluations de la conductivité et de la viscosité des solutions de picrate de tetra-éthylammonium en nitrobenzène nous avons computed le produit  $\eta \wedge$  pour des concentrations jusqu'à  $55 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , à 25, 45, 55°C. En admettant l'applicabilité des relations de Kohlrausch et Jones-Dole pour la conductivité et la viscosité, nous sommes arrivés à une relation linéaire entre le produit  $\eta \wedge$  et  $c^{1/2}$  en introduisant certaines approximations. Cette relation est en accord avec nos résultats jusqu'à  $30 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .

CONTROLE ET IDENTIFICATION DES DENREES ALIMENTAIRES IRRADIES

MORRE, J.

*Rev. Port. Quím.*, 10, 11, (1968) (en français)

Communication présentée au 7<sup>ème</sup> Congrès de l'Association Internationale d'Expertise Chimique.

*Rev. Port. Quím.*, 10, (1968)

LA TRANSFORMATION DE L'AMIDON POUR USAGES INDUSTRIELS ET ALIMENTAIRES

HUCHETTE, M.

*Rev. Port. Quím.*, 10, 16, (1968) (en français)

Communication présentée au 7<sup>ème</sup> Congrès de l'Association Internationale d'Expertise Chimique.

L'EXPERTISE DES JAMBONS CUIITS ET AUTRES PRODUITS DU PORC

KUFFERATH, J., MOTQUIN, A. POUPLARD, L., VERHEYDEN, F.

*Rev. Port. Quím.*, 10, 24, (1968) (en français)

Communication présentée au 7<sup>ème</sup> Congrès de l'Association Internationale d'Expertise Chimique.

PIMARICINE

VAN EEK, Th

*Rev. Port. Quím.*, 10, 41, (1968) (en français)

Communication présentée au 7<sup>ème</sup> Congrès de l'Association Internationale d'Expertise Chimique.

## notes

DETERMINAÇÃO DE CHUMBO E ZINCO EM CONCENTRADOS DE MINÉRIOS (DOSAGE DE PLOMB ET ZINC EN DES CONCENTRÉS DE MINERAUX)

SILVÉRIO, M. Joaquina, CRUZ, M. Joaquina

*Rev. Port. Quím.*, 10, 53, (1968) (en portugais)

ISOTOPIC ANALYSES OF ROMAN LEAD FROM CONIMBRIGA AND OF GALENAS FROM NEIGHBOURING MINES (ANALYSE ISOTOPIC DE PLOMB ROMAIN DE CONIMBRIGA ET DE GALENES DE MINES DES PROXIMITÉS)

LARANJEIRA, M. F., SILVA, M. E. Fronteira e

*Rev. Port. Quím.*, 10, 55, (1968) (en anglais)

CLOROPIRIDINAS COMO LIGANDOS MOLECULARES (CLOROPIRIDINES COMME LIGANDS MOLECULAIRES)

CABRAL, João de Oliveira, MONTEIRO, M. Teresa Mendonça

*Rev. Port. Quím.*, 10, 56 (1968) (en portugais)

# abstracts

MEDIÇÃO DA ACTIVIDADE DO  $^{45}\text{Ca}$  EM AMOSTRAS SÓLIDAS (MEASUREMENTS OF  $^{45}\text{Ca}$  ACTIVITY USING SOLID SOURCES)

CONCEIÇÃO, M. Alice S., PRAZERES, M. Amélia R.

*Rev. Port. Quím.*, 10, 1, (1968) (in Portuguese)

Solid sources for  $^{45}\text{Ca}$  counting were prepared using  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  precipitates. The self-absorption on the sources were studied, and it was found that efficiency was higher for the  $\text{CaCO}_3$  sources in spite of its higher solubility product. This can be explained as a result of self-absorption. The best conditions for precipitation and filtration were also studied.

O PRODUTO  $\eta \wedge$  PARA SOLUÇÕES DE PICRATO DE TETRA-ETILAMÓNIO EM NITROBENZENO, A DIFERENTES TEMPERATURAS (THE PRODUCT  $\eta \wedge$  FOR TETRA-ETHYLAMMONIUM PICRATE SOLUTIONS IN NYTROBENZENE AT DIFERENT TEMPERATURES)

SANTOS, M. Carmo, GONÇALVES, F., BARREIRA, F.

*Rev. Port. Quím.*, 10, 6, (1968) (in Portuguese)

Using the viscosities and conductivities of tetra-ethylammonium picrate solutions in nitrobenzene the product  $\eta \wedge$  has been computed at 25, 45 and 55°C. Assuming that a simple Kohlrausch and a Jones-Dole equations are valid for conductivity and viscosity we arrived to a linear relationship between  $\eta \wedge$  and  $c^{1/2}$  using some valid approximations. The relation fits the results up to  $30 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .

CONTROLE ET IDENTIFICATION DES DENREES ALIMENTAIRES IRRADIEES

MORRE, J.

*Rev. Port. Quím.*, 10, 11, (1968) (in French)

Presented at the 7<sup>th</sup> Congress of the International Association of Chemical Experts.

LA TRANSFORMATION DE L'AMIDON POUR USAGES INDUSTRIELS ET ALIMENTAIRES

HUCHETTE, M.

*Rev. Port. Quím.*, 10, 16, (1968) (in French)

Presented at the 7<sup>th</sup> Congress of the International Association of Chemical Experts.

L'EXPERTISE DES JAMBONS CUITS ET AUTRES PRODUITS DU PORC

KUFFERATH, J., MOTQUIN, A., POUPLARD, L., VERHEYDEN, F.

*Rev. Port. Quím.*, 10, 24, (1968) (in French)

Presented at the 7<sup>th</sup> Congress of the International Association of Chemical Experts.

PIMARICINE

VAN EEK, Th.

*Rev. Port. Quím.*, 10, 41, (1968) (in French)

Presented at the 7<sup>th</sup> Congress of the International Association of Chemical Experts.

## notes

DETERMINAÇÃO DE CHUMBO E ZINCO EM CONCENTRADOS DE MINÉRIOS (LEAD AND ZINC DETERMINATION IN CONCENTRATED ORES)

SILVÉRIO, M. Joaquina, CRUZ, M. Joaquina

*Rev. Port. Quím.*, 10, 53, (1968) (in Portuguese)

ISOTOPIC ANALYSES OF ROMAN LEAD FROM CONIMBRIGA AND OF GALENAS FROM NEIGHBOURING MINES

LARANJEIRA, M. F., SILVA, M. E. Fronteira e

*Rev. Port. Quím.*, 10, 55, (1968) (in English)

CLOROPIRIDINAS COMO LIGANDOS MOLECULARES (CLOROPIRIDINES AS MOLECULAR CHELANTS)

CABRAL, João de Oliveira, MONTEIRO, M. Teresa Mendonça

*Rev. Port. Quím.*, 10, 56, (1968) (in Portuguese)

(Um tratado para a resolução de problemas dos  
cientistas investigadores e analistas  
... da maior fonte de  
instrumentos analíticos do mundo)

---

### **varian analytical instrument division**

NMR, EPR e espectrómetros de massa para determinar  
estruturas moleculares; sistemas de dados para  
instrumentos analíticos.

---

### **cary instruments**

espectrofotómetros e electrómetros de lâmina  
vibrante (electro vibradores) que servem as  
ciências biológicas, físicas e químicas.

---

### **varian techtron**

espectrofotómetros de precisão e acessórios para  
análise química por absorção atómica.

---

### **varian aerograph**

a mais completa e versátil linha de cromatógrafos  
de fase gasosa, sistemas de computação de dados em CG,  
radiodensitómetros para cromatografia em camada fina,  
e detectores de cromatografia de fase líquida.

---



# **varian**

## **instrument group**

Representantes exclusivos para Portugal:

**EMILIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.ª, LDA.**

(Casa fundada em 1854)

Rua de Santo António, 137-145 — PORTO

Rua Antero de Quental, 17-1.º — LISBOA

**PROTECÇÃO TOTAL  
DAS SUAS CULTURAS,  
COM PESTICIDAS**



**OS ADUBOS DAS  
BOAS COLHEITAS**

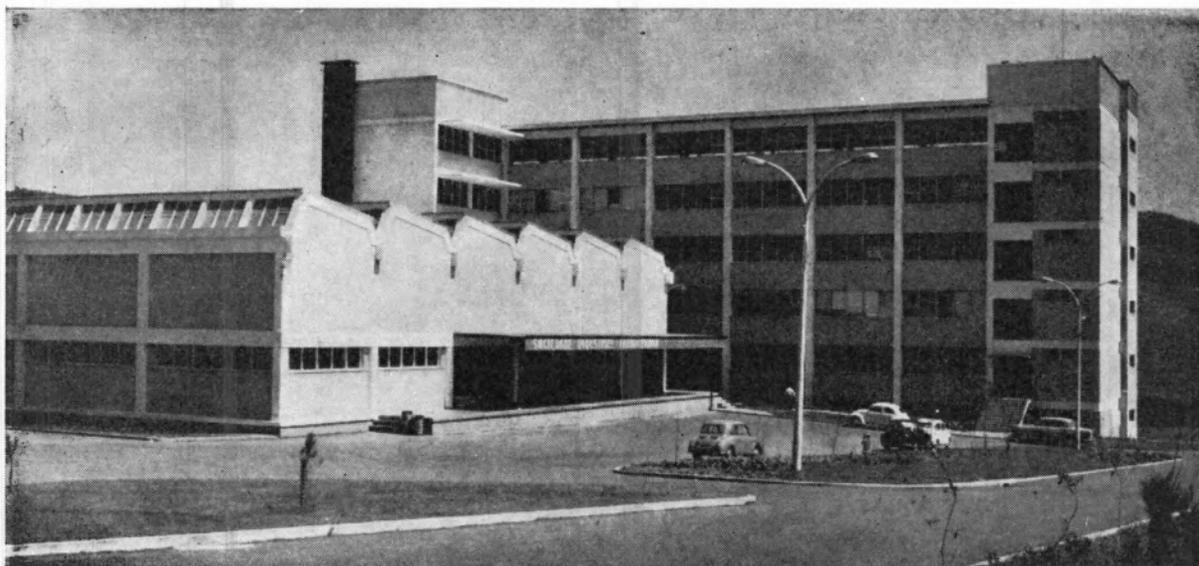
**NITRATOS DE PORTUGAL**

**CAMINHO CERTO  
DO BOM  
AGRICULTOR**

# SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA, S. A. R. L.

Travessa da Espera, 3  
Telef. 3 35 51 (10 linhas)  
Lisboa

LABORATÓRIOS AZEVEDOS

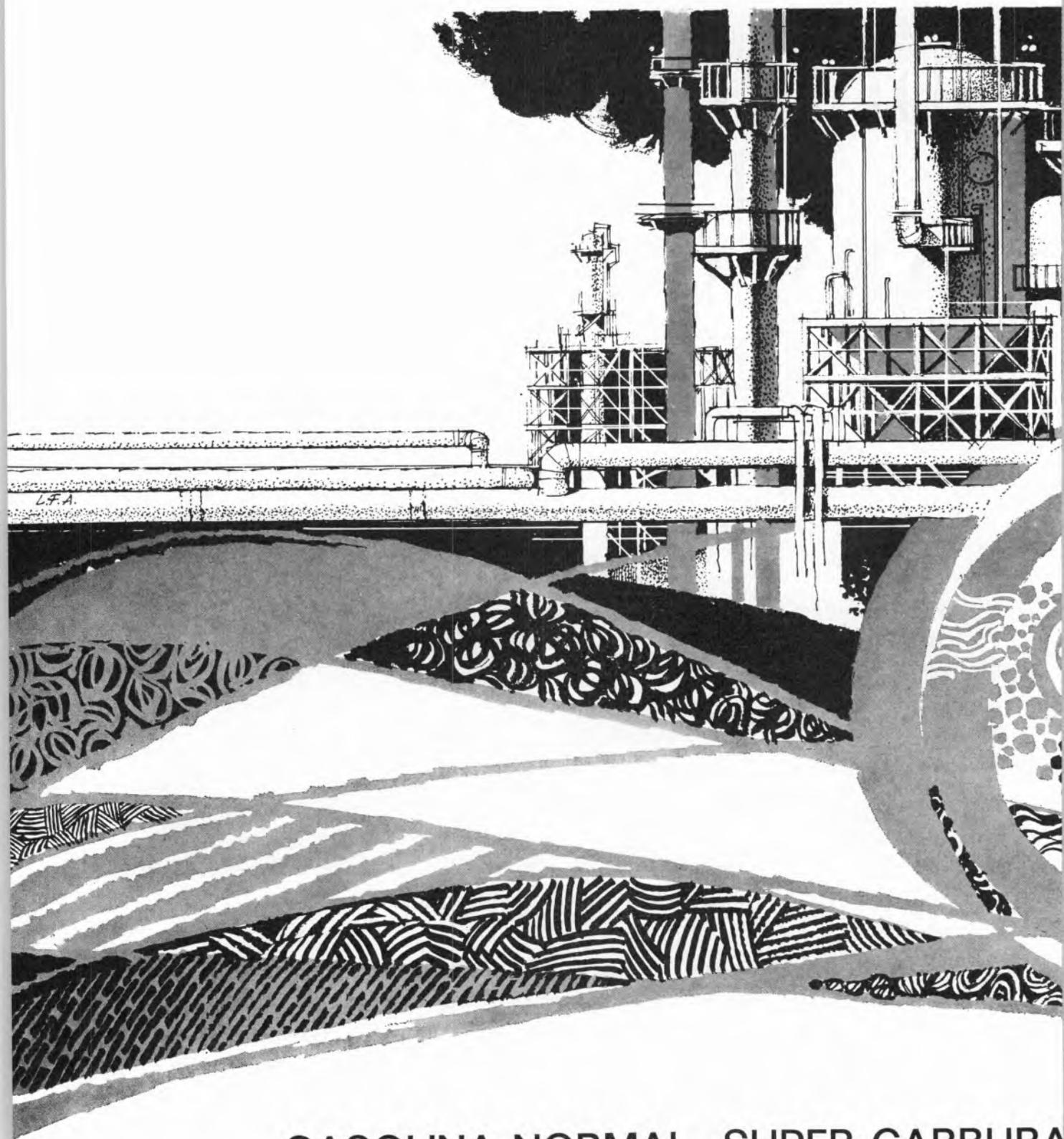


Novas Instalações Industriais na Portela da Ajuda, Estrada Nacional de Sintra

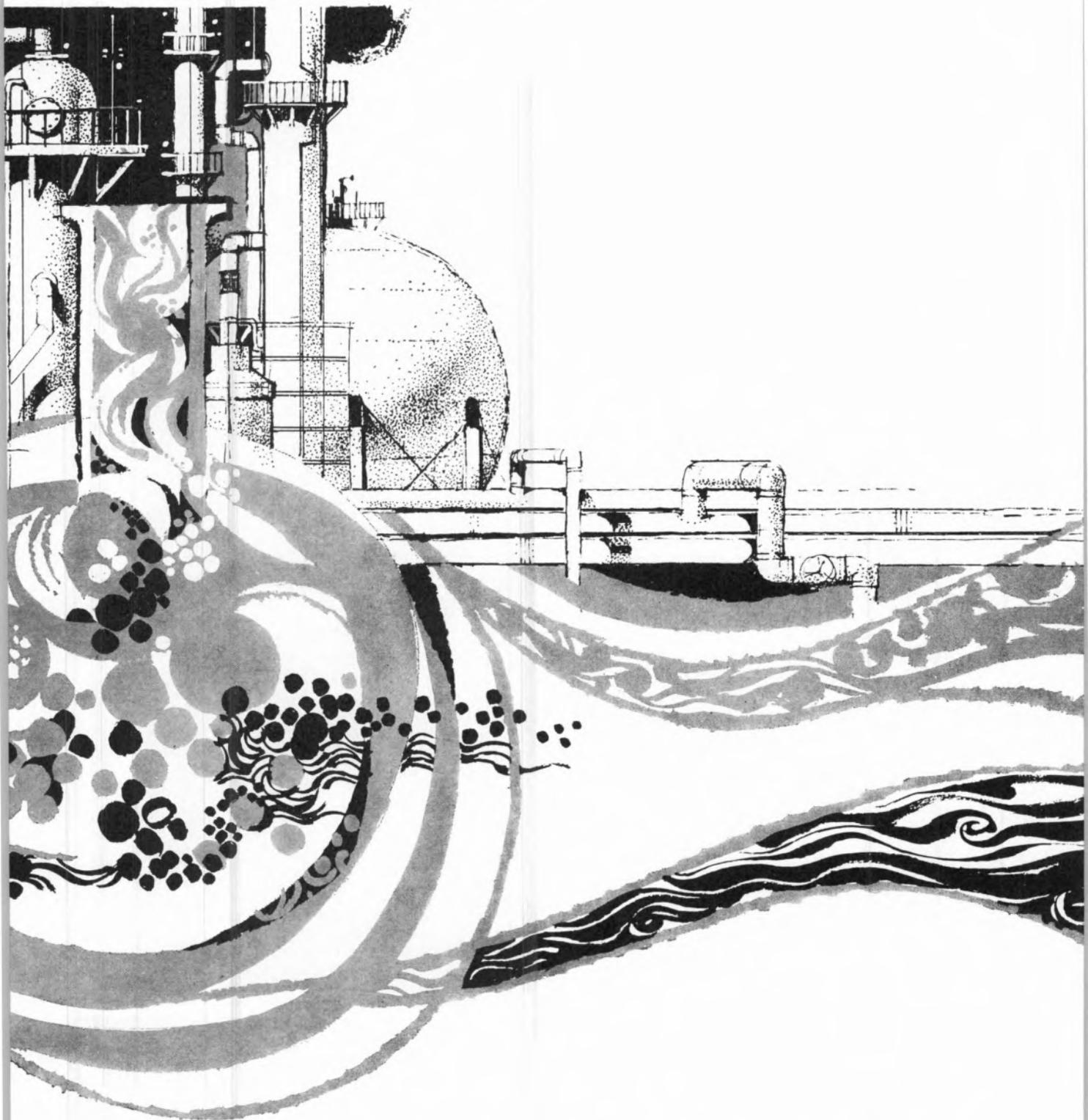
**Quase 2 séculos de trabalho e experiência  
ao serviço da medicina e da farmácia**  
Exportação de produtos farmacêuticos para África, Ásia e América

SUCURSAIS: **PORTO** — Rua de Santa Catarina, 589  
**VISEU** — Rua Formosa, 111  
**TORRES NOVAS** — R. Nova de Dentro, 17  
**COIMBRA** — R. Ferreira Borges, 5, 2.º  
**C. DA RAINHA** — R. Duarte Pacheco, 11  
**C. BRANCO** — Av. Marechal Carmona  
**ÉVORA** — Rua dos Infantes, 32-A, 1.º  
**FARO** — Largo dos Mercados  
**RÉGUA** — Largo dos Aviadores

AGÊNCIAS: **MADEIRA**  
**AÇORES**  
**S. TOMÉ E PRÍNCIPE**  
**GUINÉ**  
**CABO VERDE**  
**ANGOLA**  
**MOÇAMBIQUE**  
**MACAU**



GASOLINA NORMAL SUPER CARBURA  
PETRÓLEO PARA MOTORES FUEL-OIL ASFALT  
METANO ETANO BUTANO (GAZCIDLA

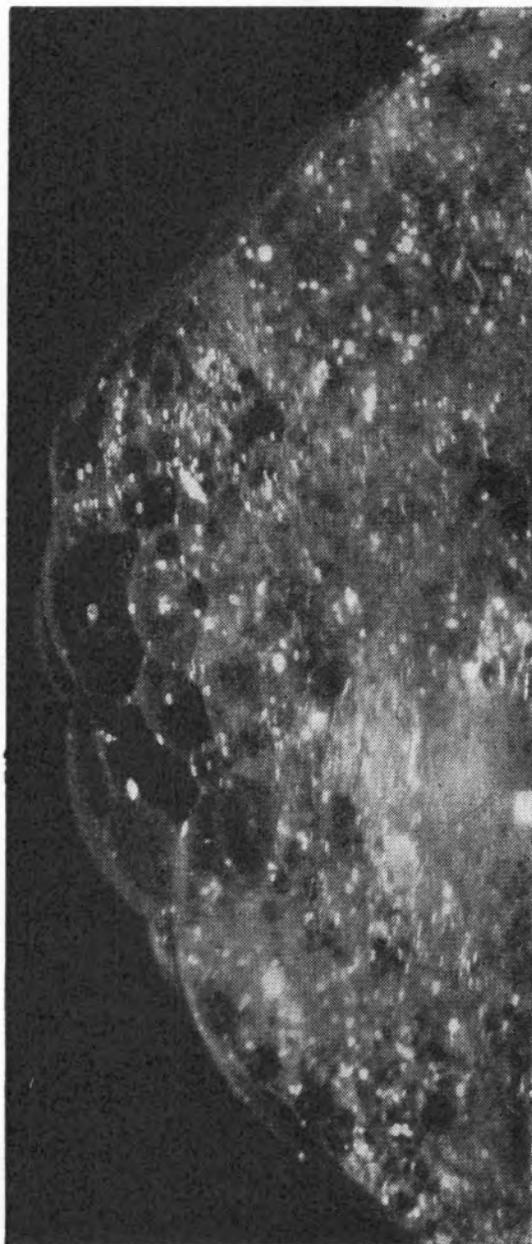


TE GASÓLEO JET-FUEL  
ENXOFRE WHITE-SPIRIT  
PROPANO (PROPACIDLA)

**SACOR**

# oleum sulfúrico

- \*  
na fabricação de ácidos gordos,  
a partir dos resíduos  
de refinação;
- \*  
nas reacções de sulfonação de óleos;
- \*  
na fabricação de detergentes  
intervindo na operação de sulfonação  
do dodecilbenzeno;
- \*  
nas reacções de nitração orgânica,  
na indústria dos explosivos.
- \*  
na fabricação do D. D. T.  
por condensação



## FABRICAMOS

produtos de  
qualidade,  
obedecendo  
a especificações  
bem definidas



## UTILIZAMOS

meios de  
entrega  
eficientes;  
embalagens  
apropriadas,  
satisfazendo  
ensaios de controle

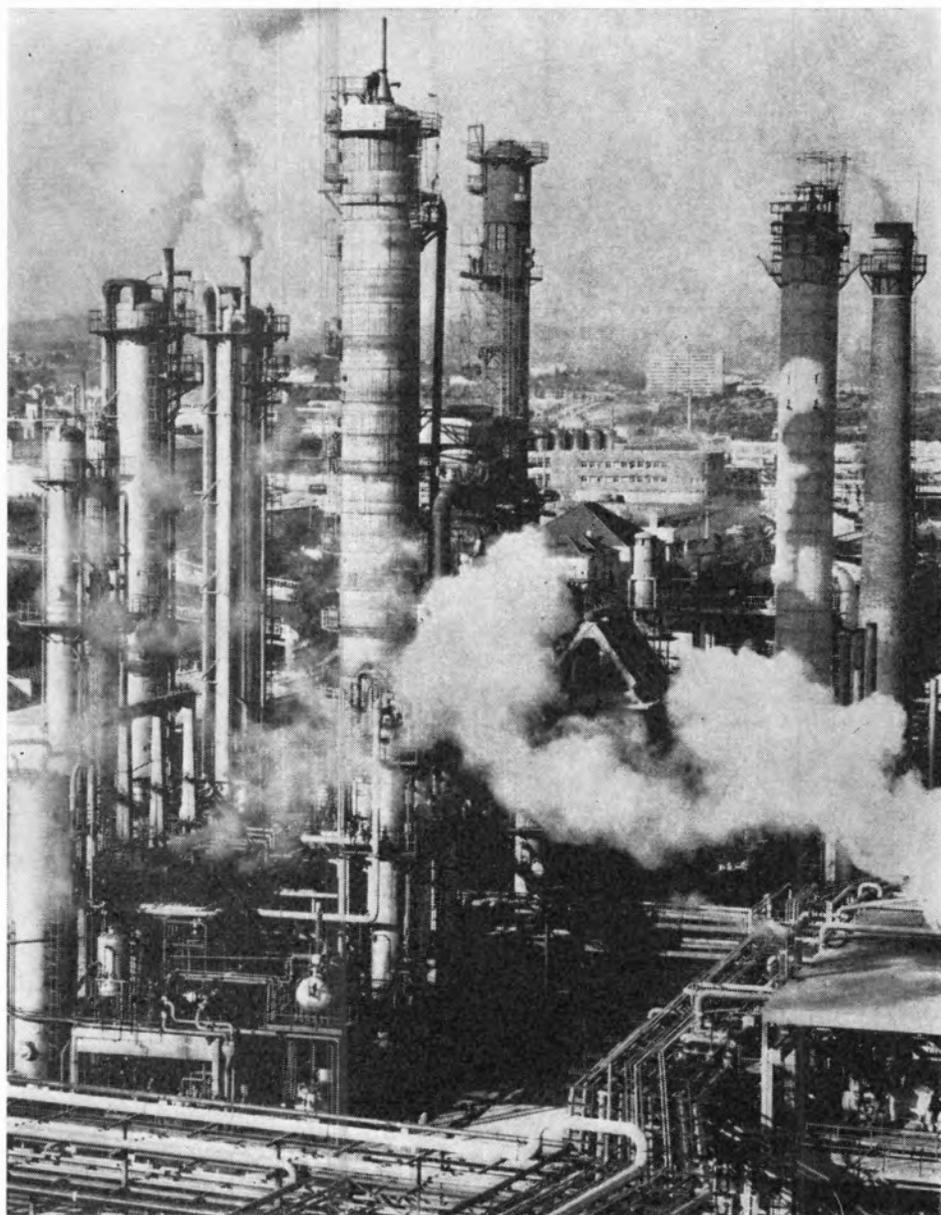
## OFERECEMOS

assistência técnica  
para a realização  
mais conveniente  
da entrega,  
armazenagem  
e utilização  
dos produtos

# SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA, S.A.R.L.

EMPREENHIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

CAPITAL REALIZADO 300 000 CONTOS



*Vista Parcial  
das Unidades  
de Produção  
e Purificação  
de Gás de Síntese*

produções principais: AMONIACO, por via química, para fábricas de adubos azotados e GÁS, para a concessão municipal das COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE.

matérias-primas: AR ATMOSFÉRICO, PRODUTOS E SUBPRODUTOS DA REFINARIA DA SACOR.

# Especial para a barba dura



creme de barbear

# Gibbs

**COM G-11**



**Gibbs** amacia a barba. Mesmo a barba mais dura cede facilmente com esta espuma abundante e espessa.

**Gibbs** permite-lhe escanhoar perfeitamente. Tão perfeitamente que fica bem barbeado durante todo o dia.

**Gibbs** contém G-11, o anti-séptico que protege a saúde da sua pele.



**Gibbs**

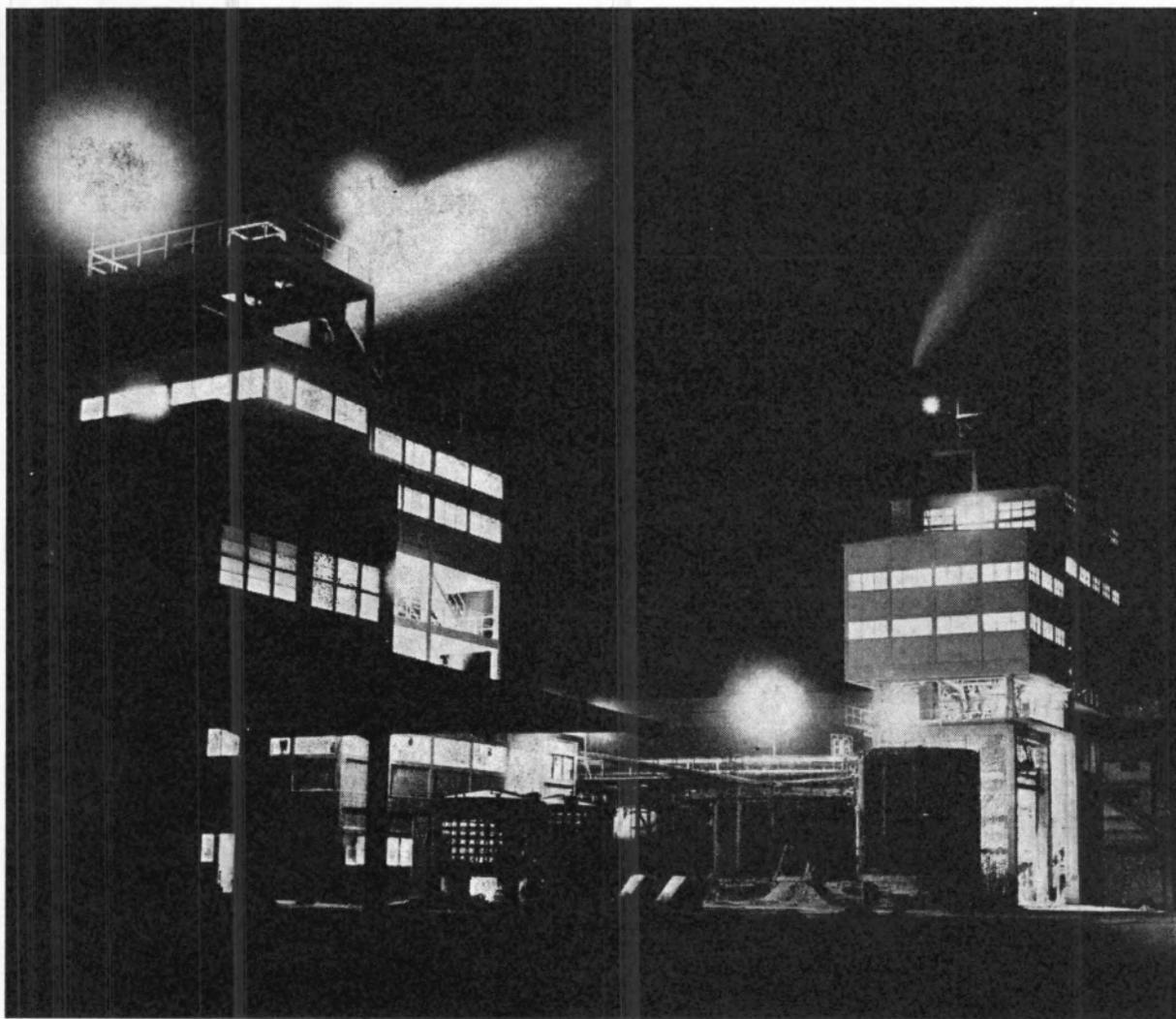
PREÇO 15\$00

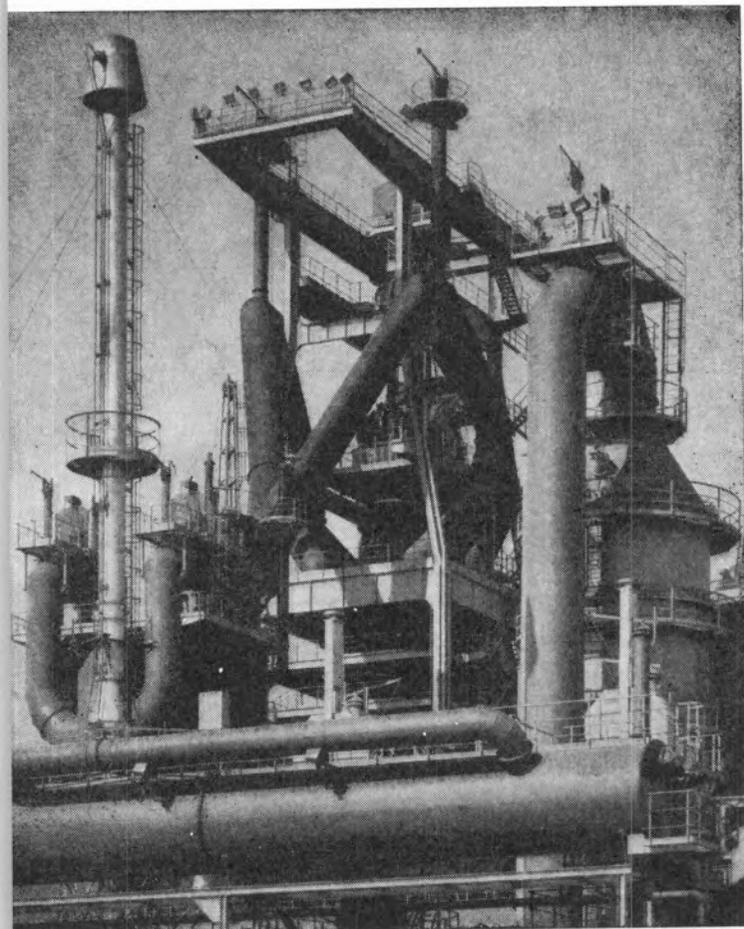
LEVER 63-08-04



# "SAPEC..

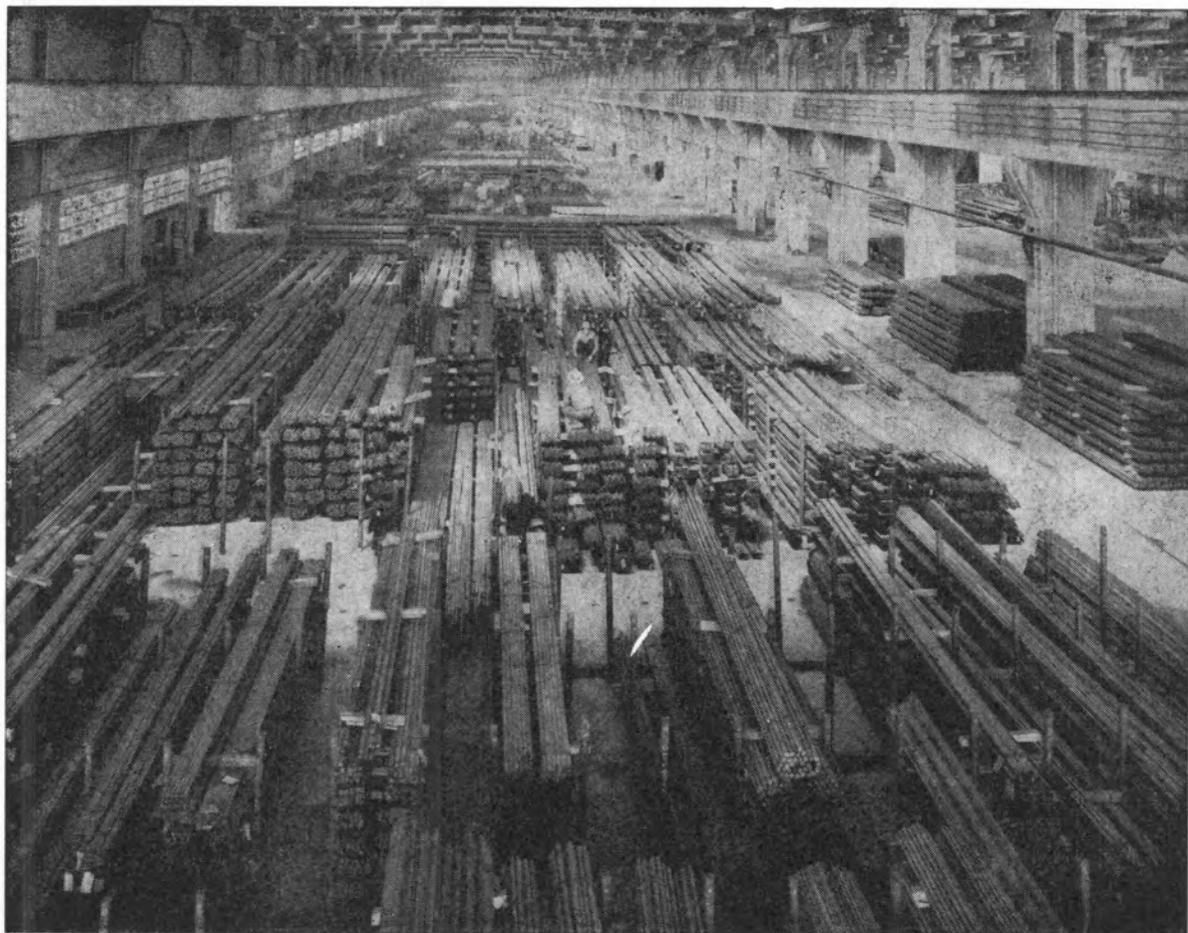
UMA ORGANIZAÇÃO  
AO SERVIÇO DA  
LAVOURA NACIONAL





## **aço português produtos siderúrgicos**





**SIDERURGIA  
NACIONAL S. A. R. L.**

**RUA BRAAMCAMP 17 LISBOA**

UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da

**SODA PÓVOA** S.A.R.L.

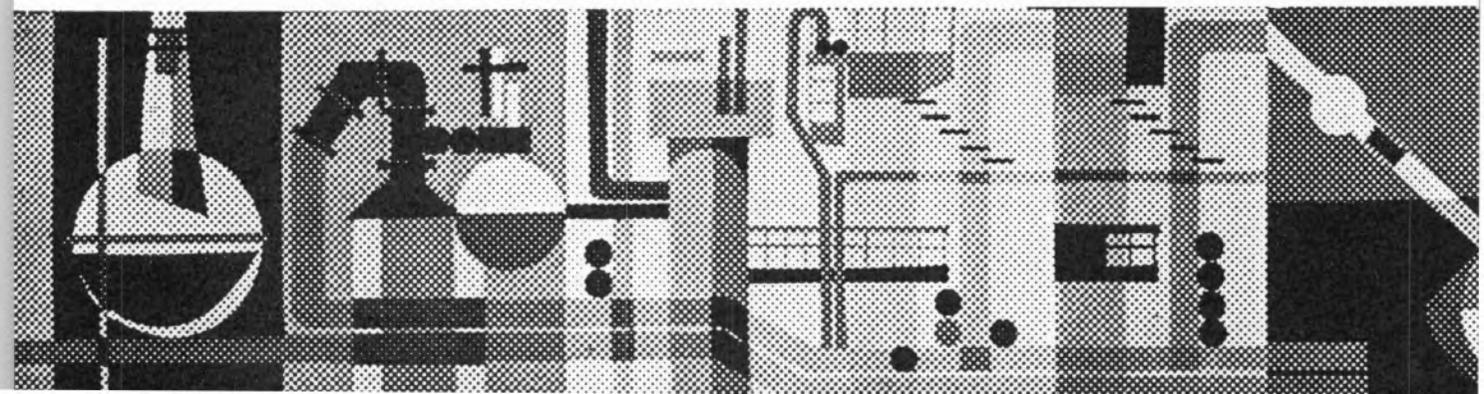
FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

TÍTULOS DE «STANDARD» MUNDIAL GARANTIDOS NOS PRODUTOS À SAÍDA DAS SUAS FÁBRICAS

- Ácido clorídrico, comercial, puro e «pro-análise»
- Bicarbonato de sódio, refinado e farmacêutico
- Carbonato de sódio, em pó
- Carbonato de sódio denso
- Clorato de sódio
- Cloreto de cal
- Cloro líquido
- Hipoclorito de sódio
- Soda cáustica em bloco, em palhetas e em lixívia
- Silicato de sódio, em pedra e em solução
- Tricloreto de etileno

SEDE E FÁBRICAS:  
PÓVOA DE SANTA IRIA  
TEL. 05 90 09

ADMINISTRAÇÃO E DIRECÇÃO COMERCIAL:  
RUA FIALHO DE ALMEIDA, 3, 1.º — LISBOA  
TEL. 53 51 31

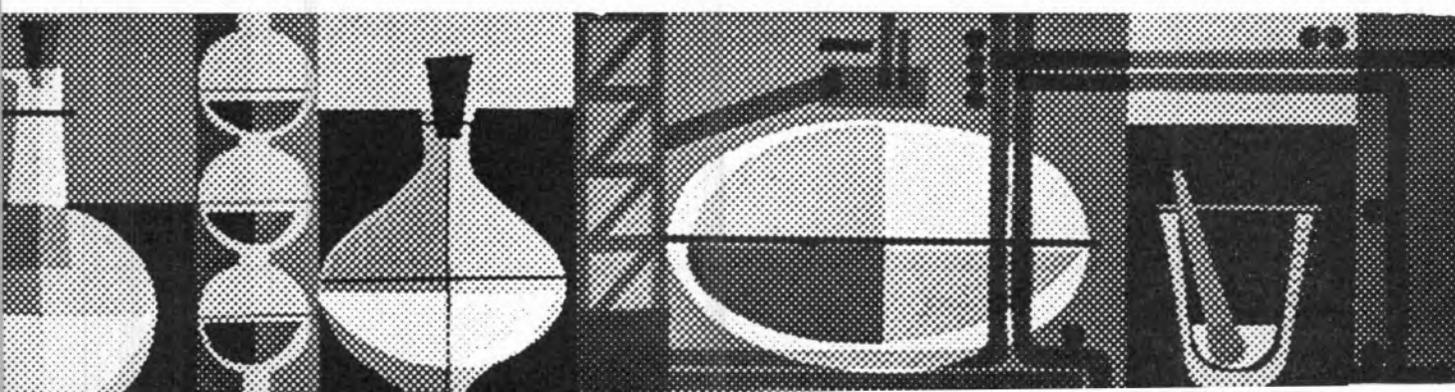




**FABRICOS CIENTIFICAMENTE ESTUDADOS E CONTROLADOS**

$$f(\omega) = \frac{\int_0^{\pi} \sin^2 \omega t \, d\omega t}{\int_0^{\pi} \sin^2 \omega t \, d\omega t}$$

$$y = K_3 \frac{dx}{0.4} + K_2 x + K_1 \int_{t_1}^{t_2} x \, dt$$



---

# MINAS E METALURGIA S. A. R. L.

*uma nova indústria nacional*

ALBERGARIA A NOVA

TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

## **CARBONETO DE TUNGSTÉNIO e todas as suas aplicações**

produtos

**pábit**

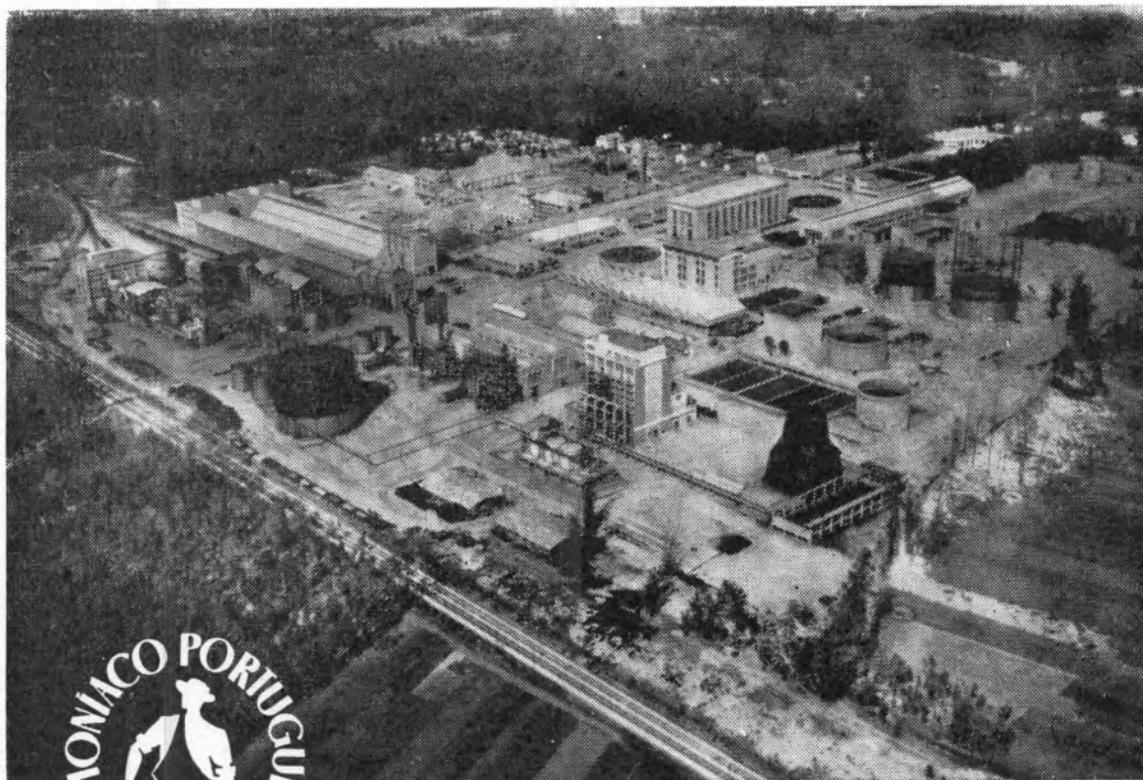
*um sinónimo de alta qualidade*

---

BARRENAS ♦ BITS ♦ FERROS DE TORNO  
MATERIAL PARA MÁQUINAS FERRAMENTAS  
PASTILHAS ♦ FIEIRAS ♦ EBONITAGEM  
LIGAS COM FORTE TEOR DE TUNGSTÉNIO PARA CONTACTOS ELÉCTRICOS

---

# "AMONÍACO PORTUGUÊS", S.A.R.L.



Estas são as instalações fabris de «AMONÍACO PORTUGUÊS», S.A.R.L., em Estarreja, onde desde Fevereiro de 1952 até ao fim de Junho de 1968 se produziram cerca de 1 250 000 toneladas de

## SULFATO DE AMÓNIO

*O adubo azotado que a Lavoura experimentou no passado e utiliza no presente, com a confiança saída da experiência feita.*

Além do benefício resultante para a Economia Nacional de terem ficado em Portugal divisas que antes eram drenadas para o estrangeiro, acresce que mais de 170 000 toneladas do consagrado fertilizante azotado foram exportadas, nomeadamente para Espanha, Vietnam, Chipre, Inglaterra, Zâmbia, Marrocos, Líbano, Jordânia, Turquia, Iraque, Síria e Irlanda, com a conseqüente entrada dos correspondentes cambiais.

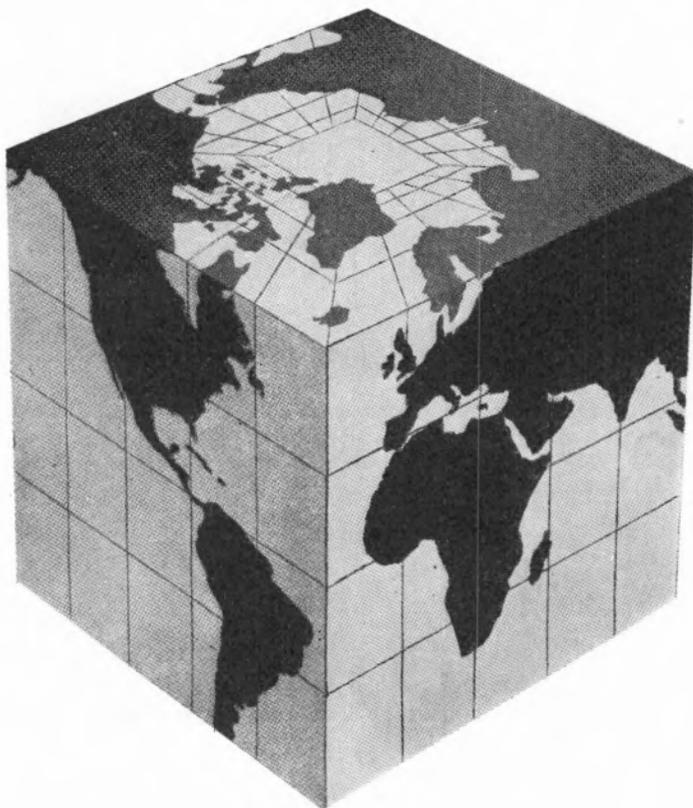


OS PRODUTOS QUÍMICOS

**AMEROID®**

SÃO ESPECIALMENTE CONCEBIDOS PARA AS SEGUINTE  
APLICAÇÕES:

- TRATAMENTO DE ÁGUAS
- TRATAMENTO DE COMBUSTÍVEIS
- MANUTENÇÃO DE EQUIPAMENTO



OS PRODUTOS

AMEROID

ESTÃO EM

TODOS OS

CANTOS

DO MUNDO

AJAX  
AMSTERDAM  
ANTWERP  
ARUBA  
ASHTABULA  
AUGUSTA  
BALBOA  
BALTIMORE  
BARCELONA  
BEAUMONT  
BILBOA  
BOMBAY  
BORDEAUX  
BOSTON  
BREMEN  
BROWNSVILLE  
BUENOS AIRES  
BUFFALO  
CADIZ  
CALCUTTA  
CAPETOWN  
CEUTA  
CHARLESTON  
CHICAGO  
CLEVELAND  
COLON  
CORPUS CHRISTI  
CRISTOBAL  
CURACAO  
DETROIT  
DULUTH SUPERIOR  
DUNKIRK  
DURBAN  
EMDEN  
FT. LAUDERDALE  
FLUSHING  
FREMANTLE  
GALVESTON  
GENOA  
GHENT  
GOTEBORG  
HALIFAX  
HAMBURG  
HONG KONG  
HOUSTON  
IMMINGHAM  
JACKSONVILLE  
KIEL CANAL  
KITAKYUSHUSHI  
KOBE  
LAS PALMAS  
LE HAVRE  
LISBOA  
LIVERPOOL  
LONDON  
LOS ANGELES  
MARSEILLE  
MELBOURNE  
MIAMI  
MOBILE  
MONTEVIDEO  
MONTREAL  
NAGASAKI  
NANTES  
NAPLES  
NEWCASTLE  
NEW ORLEANS  
NEW YORK  
NORFOLK  
OSAKA  
OSLO  
PAINSVILLE  
PALERMO  
PHILADELPHIA  
PIRAEUS  
PORT COLBORNE  
PORT DE BOUC  
PORT SAID  
PORTLAND, ME.  
PORTLAND, ORE.  
QUEBEC CITY  
RIJEKA  
RIO DE JANEIRO  
ROTTERDAM  
ROUEN  
SAN FRANCISCO  
SAN PEDRO  
SAO PAULO  
SAVANNAH  
SEATTLE  
SINGAPORE  
SOUTHAMPTON  
ST. JOHN N.B.  
SWANSEA  
SYDNEY  
TAMPA  
TARANTO  
TENERIFFE  
TOLEDO  
TORONTO  
TRIESTE  
VALLETTA  
VENICE  
WEST VANCOUVER  
WILHELMSHAVEN  
YOKOHAMA

Representado em Portugal e Províncias Ultramarinas por:

**TERMO-TÉCNICA, LDA.**

Largo de S. Julião, 12, 2.º-Dt.º — Telef. 32 77 66, 3 50 70, 3 52 50 — LISBOA-2

Agente no Norte

**ARNALDO NASCIMENTO**

Rua Faria Guimarães, 74-78 — Telef. 490404 — PORTO

**ASSISTÊNCIA TÉCNICA COM PESSOAL ESPECIALIZADO**



## MEDIÇÃO DA ACTIVIDADE DO $^{45}\text{Ca}$ EM AMOSTRAS SÓLIDAS (1)

M. ALICE S. CONCEIÇÃO (2)

M. AMÉLIA R. PRAZERES (2)

Laboratório de Estudos de Radioisótopos  
Junta de Investigações do Ultramar  
Escola Nacional de Saúde Pública e Medicina Tropical — Lisboa

*Prepararam-se amostras sólidas para contagem de  $^{45}\text{Ca}$  utilizando precipitados de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Fizeram-se estudos da absorção própria e verificou-se que a eficiência era superior no caso do  $\text{CaCO}_3$ , apesar do seu mais alto produto de solubilidade. O facto foi interpretado como sendo devido a um efeito da absorção própria que se sobrepõe ao rendimento da precipitação. Também se estudaram as condições de optimização da precipitação e da filtração.*

## 1 — INTRODUÇÃO

Na avaliação da actividade das substâncias radioactivas existe uma tendência geral para utilizar, sempre que possível, a medição com contadores de cintilação, de preferência aos detectores G. M., em virtude do aumento de eficiência, que é apreciável.

Acresce ainda a favor deste tipo de detectores a circunstância de poderem fornecer informações utilizáveis em espectrografia, na análise de amostras complexas.

A esta tendência não têm escapado mesmo os radionúclidos emissores de partículas  $\beta$  de baixa energia, para os quais se emprega o método da cintilação líquida.

Para o radionúclido  $^{45}\text{Ca}$ , emissor de partículas  $\beta$  com a energia máxima de 0,25 MeV, têm sido sugeridas várias técnicas de medida de actividade pelo método da cintilação líquida (1, 2, 3, 4).

A substância cintiladora é usualmente dissolvida em solventes orgânicos não miscíveis com a água. A quantidade desta que pode ser admitida no sistema está limitada pela sua imiscibilidade com o solvente orgânico e pelo efeito de «extinção» que a sua presença provoca. Se a primeira dificuldade pode ser em parte resolvida pela adição de um terceiro componente à mistura (geralmente o álcool etílico), com o fim de baixar a temperatura crítica de solubilidade, já a segunda limitação tem resolução mais complexa.

Os inconvenientes da presença da água obrigam a que se tenha procurado estudar soluções cintiladoras com composição tal que possam ser utilizadas com líquidos biológicos ou com soluções resultantes da dissolução em ácido clorídrico das cinzas resultantes da calcinação de produtos biológicos.

Quando a quantidade de cálcio é apreciável, a solubilização do residuo mineral obriga à introdução de quantidades apreciáveis de água, muito mais elevadas do que as que podem estar presentes no líquido cintilador. Esta dificuldade pode impedir a utilização do método de cintilação em fase líquida e a necessidade do recurso à determinação da actividade através da preparação de amostras sólidas e à utilização de detectores de G. M.. Recentemente, J. STEINBERG (5)

(1) Trabalho realizado em parte com um subsídio da Junta de Energia Nuclear.

(2) Investigadoras subsidiadas pela Junta de Investigações do Ultramar.

recorreu a este método. Para a precipitação do cálcio com o fim de obter amostras sólidas parecia ser o oxalato de cálcio a forma mais indicada. É correntemente utilizada como forma de precipitação do cálcio em química analítica e está bem estabelecida a técnica desta precipitação. Outro sal que podia ser considerado como forma de precipitação é o carbonato. O seu produto de solubilidade é superior ao do oxalato, respectivamente  $0,87 \times 10^{-3}$  e  $2,57 \times 10^{-9}$ .

Outro factor deve, no entanto, ser considerado. O  $^{45}\text{Ca}$  é um emissor de baixa energia e os efeitos da absorção na própria amostra são significativos. O oxalato de cálcio tem uma massa molecular de 146,12 e o carbonato de 100,09. Assim, por grama de cálcio, temos massas inertes que são superiores em cerca de 77 % no caso do oxalato.

Presumimos que este efeito se podia sobrepor ao da diferença de produtos de solubilidade, pelo que decidimos estudar experimentalmente as eficiências na medida da actividade em amostras sólidas de oxalato e carbonato de cálcio.

## 2 — PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 — SOLUÇÃO RADIOACTIVA

Todo o trabalho foi efectuado a partir de soluções de cloreto de cálcio, preparadas com  $^{45}\text{Ca}$ . A escolha deste sal baseou-se no facto de o material biológico a que interessa aplicar o método de medida que nos propomos estudar poder ser sempre levado a esta forma, que, de resto, tem sido a mais frequentemente utilizada, em qualquer caso.

As soluções utilizadas foram preparadas a partir de uma amostra de carbonato de cálcio irradiado, que foi dissolvido no menor volume possível de ácido clorídrico diluído e depois completado com água até ao volume previsto. Prepararam-se várias soluções com diferentes concentrações, mas sempre próximas de  $0,02 \text{ g cm}^{-3}$  (1). A actividade específica apresentava valores próximos de  $0,12 \mu\text{ci cm}^{-3}$ .

### 2.2 — INSTALAÇÃO PARA A MEDIDA DAS ACTIVIDADES

Usou-se um tubo Geiger-Müller de janela de mica, com massa superficial indicada pelo fabricante como estando entre  $1.2$  e  $1.5 \text{ mg cm}^{-2}$ , ligado a uma instalação electrónica convencional. Para diminuição da radiação de fundo utilizou-se um castelo de chumbo.

### 2.3 — PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras para contagem foram preparadas tomando  $3,0 \text{ cm}^3$  de solução activa. O cálcio foi precipitado sob a forma de carbonato ou oxalato, em condições de pH que adiante se especificam, para cada caso particular. O precipitado foi filtrado em discos de papel de filtro Whatman 542 ou Millipore com  $0,8$  e  $8 \mu$  de porosidade, por sucção, em suporte de vidro poroso. A secagem prévia na unidade filtrante efectuou-se por passagem de ar e acetona no caso dos discos de papel e só por passagem de ar quando se utilizaram os filtros Millipore. Completou-se esta secagem com exposição à lampada de infravermelhos, depois de a amostra ter sido transferida para um porta-amostras de alumínio ao fundo do qual se fixou com um pouco de cola celulósica.

## 3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 — INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO

Estudou-se a influência do pH do meio sobre o rendimento de precipitação, quer no caso dos precipitados de carbonato de cálcio, quer de oxalato. Os cuidados habituais para a separação do cálcio e magnésio não estavam em causa.

Ao mesmo tempo estudou-se o efeito do envelhecimento dos precipitados, visto esta operação conduzir normalmente a melhores condições de filtração. Em todos os casos, depois da precipitação, tomámos o cuidado de aquecer o sistema até próximo da ebulição para coagular o precipitado.

Os resultados obtidos constam do quadro 1, onde se indicam as actividades medidas em amostras preparadas com precipitados obtidos a diferentes valores de pH e filtrados através de papel de filtro.

Dos valores apresentados no quadro podem tirar-se as seguintes conclusões:

- i) No intervalo considerado não há diferenças sensíveis provocadas pela variação do pH do meio quando se efectua a precipitação;
- ii) O envelhecimento do precipitado conduz a melhor rendimento no caso do carbonato, não introdu-

(1) Escolheu-se esta concentração, por ser a mais conveniente para o tamanho dos porta-amostras e por conduzir a volumes razoáveis.

Quadro I

## ACTIVIDADES MEDIDAS EM AMOSTRAS PREPARADAS COM PRECIPITADOS OBTIDOS A DIFERENTES VALORES DE PH E FILTRADOS ATRAVÉS DE PAPEL DE FILTRO

Ph	5	6	7	8	9	10	11
Carbonato sem envelhecimento	10 026 $\pm 100$	10 041 $\pm 100$	10 034 $\pm 100$	10 198 $\pm 101$	10 193 $\pm 101$	10 104 $\pm 100,5$	9 641 $\pm 98$
Carbonato envelhecido 24 W	10 142 $\pm 100,5$	10 245 $\pm 101$	10 185 $\pm 101$	10 338 $\pm 101,5$	10 222 $\pm 101$	10 130 $\pm 100,5$	10 142 $\pm 100,5$
Oxalato sem envelhecimento	7 670 $\pm 87,5$	7 809 $\pm 88,5$	7 850 $\pm 88,5$	7 892 $\pm 88,9$	7 722 $\pm 87,8$	7 820 $\pm 88,5$	7 654 $\pm 87,5$
Oxalato envelhecido 24 W	7 660 $\pm 87,5$	8 004 $\pm 89,5$	7 860 $\pm 88,5$	7 886 $\pm 89$	7 654 $\pm 87,5$	7 838 $\pm 88,5$	7 826 $\pm 88,5$

zindo alterações apreciáveis na precipitação com o oxalato;

iii) Verifica-se um maior rendimento, em termos de eficiência, quando as amostras são preparadas com carbonato de cálcio. Este assunto será tratado seguidamente com mais pormenor.

Em face destes resultados iniciais, fixaram-se, para estudos mais completos da eficiência, as seguintes condições na preparação das amostras :

- i) Precipitação sob a forma de carbonato a um pH entre 7 e 11;
- ii) Precipitação sob a forma de oxalato adicionando o reagente precipitante (oxalato a 4%) em meio

ácido, alcalinizando posteriormente com hidróxido de sódio até viragem do alaranjado de metilo.

## 3.2 — INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE FILTRAÇÃO

Uma vez obtido o precipitado sob a forma de carbonato ou oxalato de cálcio, é necessário estudar as condições mais favoráveis para a preparação das amostras, especificamente quais as condições de filtração que se apresentavam como mais favoráveis. Os factores a estudar sob o tipo de filtro e em cada caso a influência do envelhecimento.

A partir de uma mesma solução fizeram-se várias precipitações, seguindo a técnica atrás mencionada sob as formas de carbonato e oxalato.

Quadro II

## ACTIVIDADES MEDIDAS EM AMOSTRAS OBTIDAS POR DIFERENTES PROCESSOS DE FILTRAÇÃO

Tipo de filtro	Condições de envelhecimento	Precipitado com $\text{Co}_3^{2-}$	Precipitado com $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
Papel Whatman 542	sem envelhecimento	13 582 $\pm$ 88	11 468 $\pm$ 396
Papel Whatman 542	com envelhecimento	14 222 $\pm$ 76	12 793 $\pm$ 154
Millipore 0,8 $\mu$	sem envelhecimento	13 468 $\pm$ 203	12 804 $\pm$ 275
Millipore 0,8 $\mu$	com envelhecimento	14 288 $\pm$ 95	13 240 $\pm$ 201
Millipore 8 $\mu$	sem envelhecimento	13 064 $\pm$ 201	12 184 $\pm$ 161
Millipore 8 $\mu$	com envelhecimento	13 442 $\pm$ 123	12 881 $\pm$ 207

Metade de cada um dos dois grupos de precipitados foi filtrado imediatamente e a outra deixada a envelhecer até ao dia seguinte. Nas filtrações utilizaram-se filtros de papel Watman 542, filtros Millipore com porosidades de 0,8 e 8  $\mu$ . Os resultados apresentados no quadro II respeitam às médias obtidas com 10 amostras em cada lote. Cada média é acompanhada pelo respectivo desvio-padrão.

Da análise do quadro podem tirar-se as seguintes conclusões:

- i) O envelhecimento dos precipitados conduz sempre a uma maior eficiência, como, de resto, seria de esperar, visto que o envelhecimento provoca, além de outros efeitos, o aumento dos cristais do precipitado, à custa dos de pequenas dimensões, o que melhora a filtração;
- ii) A utilização do filtro Millipore, com porosidade inferior à do papel, não melhora apreciavelmente os resultados, donde se conclui que os filtros de papel conduzem à máxima eficiência intrínseca do processo. A redução por um factor de 10 na porosidade dos filtros Millipore não introduz diferenças sensíveis, o que reforça o facto atrás apontado;
- iii) Como mais surpreendente, ressalta a circunstância de ser, em todas as condições estudadas, que aliás variavam largamente, maior a eficiência da medida radioactiva quando se utiliza a precipitação com o carbonato.

### 3.3 — CURVAS DE ABSORÇÃO

A maior eficiência de contagem apresentada pelas amostras preparadas através de precipitação sob a forma de carbonato pode ser explicada por um efeito de absorção própria. Devemos ter presente que, por átomo de cálcio, existem na molécula-grama do respectivo carbonato 60,01 g de outros elementos, ao passo que esta quantidade sobe a 106,04 g no oxalato. Em igualdade de actividade devida ao  $^{45}\text{Ca}$  e supondo constante a relação entre átomos activos e inactivos de cálcio, há entre os dois precipitados uma diferença sensível na absorção própria, que será particularmente significativa no caso deste emissor beta de baixa energia.

O efeito pode ser esclarecido experimentalmente pelo

traçado de curvas de absorção própria com duas séries de amostras sólidas de carbonato e oxalato de cálcio obtidas a partir da mesma solução activa de cloreto de cálcio.

As curvas da fig. 1 traduzem os resultados desta experiência. Os precipitados foram obtidos pela técnica fixada e a filtração foi efectuada em papel Whatman 542.

Em ordenadas na fig. 1 marcam-se as actividades medidas e em abcissas os volumes de solução activa de cloreto de cálcio que foi utilizada para a preparação de cada amostra. As linhas verticais, nesta representação, são linhas de isoactividade absoluta. As eficiências relativas de medida obtêm-se, facilmente, pela intersecção dessas linhas com as curvas.

Em igualdade de actividade absoluta, as amostras preparadas sob a forma de carbonato apresentam

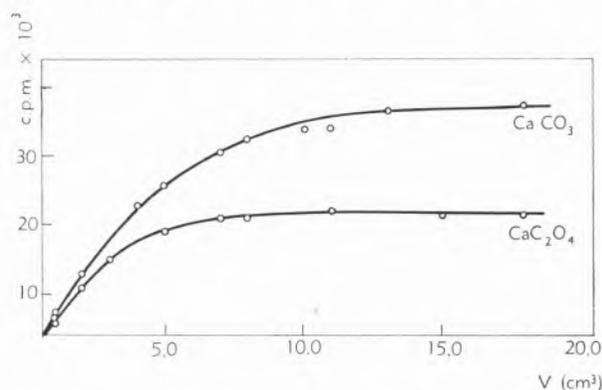


Fig. 1 — Variação da actividade medida em amostras de  $\text{CaCO}_3$  e de  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  em função do volume da solução de  $^{45}\text{Ca}$  empregada.

sempre actividades mais elevadas que as preparadas sob a forma de oxalato e a respectiva saturação verifica-se para valores muito mais elevados da quantidade de cálcio activo empregado. Estes resultados, só por si, confirmam a hipótese formulada.

Se admitirmos que a absorção das partículas  $\beta$  se dá por forma exponencial, a actividade  $I$  de cada amostra de espessura  $d$  será dada pela expressão:

$$I = I_{\infty} (1 - e^{-\mu d})$$

onde  $I_{\infty}$  é a actividade correspondente à saturação e  $\mu$  o coeficiente de absorção.

Passando a logaritmos decimais e fazendo as necessárias alterações, obtêm-se, facilmente:

$$2,303 \log (I_{\infty} - I) = \log I_{\infty} - \mu d$$

A representação gráfica de  $\log(I_\infty - I)$  em função de  $d$  será uma recta de coeficiente angular  $-\frac{\mu}{2,303}$ .

A fig. 2 traduz gráficamente a dependência encontrada nos dois casos, a qual, dentro do rigor experimental, confirma a hipótese da absorção exponencial.

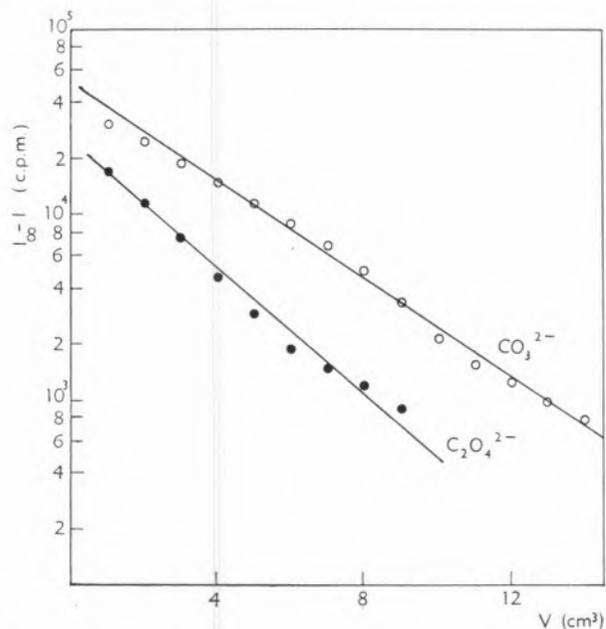


Fig. 2 — Variação do logaritmo da diferença entre a actividade na saturação e a actividade medida, com o volume da solução de  $^{45}\text{Ca}$  empregada na preparação das amostras.

Pelo método dos mínimos quadrados fez-se o cálculo dos coeficientes de absorção, que resultaram iguais a 0,297 e 0,352  $\text{cm}^{-3}$ <sup>(1)</sup>, respectivamente para o carbonato e oxalato.

Tendo em atenção as massas moleculares dos precipitados, podem transformar-se estes coeficientes de absorção em coeficientes de absorção mássicos.

Obtém-se para o carbonato e oxalato, respectivamente, 2,03 e 1,68  $\text{mg}^{-1}\text{cm}^2$ . Estes valores deveriam ser coincidentes se não houvesse outros efeitos que se sobrepõem à simples absorção exponencial das partículas  $\beta$  de baixa energia. A diferença de cerca de 10% que se regista, em relação ao valor médio, pode ser explicada por um efeito de difusão na própria amostra, cuja extensão depende da natureza do precipitado, tendo em conta as diferentes composições, e, portanto, os números atômicos médios.

#### 4 — CONCLUSÕES

A análise efectuada mostra que não devem ser desprezados os diferentes factores que podem influir na eficiência da contagem, sendo estes tanto ou mais importantes quanto os factores de ordem puramente analítica, como sejam o produto de solubilidade e as dimensões do precipitado. Neste caso particular os efeitos actuam em sentido contrário, com predomínio dos primeiros.

#### AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Prof. J. Fraga de Azevedo as facilidades para a realização deste trabalho e ao Prof. F. Barreira a sua orientação e a colaboração prestada na discussão dos resultados.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Carr, T. E. F. e Parsons, B. J., *Intern. J. Appl. Radiation Isotopes*, **13**, 57 (1962).
2. Humphreys, E. R., *Intern. J. Appl. Radiation Isotopes*, **16**, 345 (1965).
3. Kumar, M. A., *Intern. J. Appl. Radiation Isotopes*, **17**, 556 (1966).
4. Hutchinson, F., *Intern. J. Appl. Radiation Isotopes*, **18**, 136 (1967).
5. Sternberg, J., *Intern. J. Appl. Radiation Isotopes*, **17**, 497 (1966).

#### ABSTRACT

Solid sources for  $^{45}\text{Ca}$  counting were prepared using  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  precipitates. The self-absorption on the sources were studied, and it was found that efficiency was higher for the  $\text{CaCO}_3$  sources in spite of its higher solubility product. This can be explained as a result of self-absorption. The best conditions for precipitation and filtration were also studied.

(<sup>1</sup>) A expressão do coeficiente de absorção,  $\mu$ , em  $\text{cm}^{-3}$ , que não é muito usual, resulta de ter usado para ordenadas os gráficos da fig. 1, os volumes da solução de cloreto de cálcio empregada para a preparação das amostras. Esta quantidade é proporcional à quantidade de  $^{45}\text{Ca}$  em cada amostra. Desta forma resulta possível a comparação das eficiências quando se utilizam as duas formas de precipitação.



## O PRODUTO $\eta \wedge$ PARA SOLUÇÕES DE PICRATO DE TETRAETILAMÓNIO EM NITROBENZENO A DIFERENTES TEMPERATURAS

M. CARMO SANTOS  
F. GONÇALVES  
F. BARREIRA

Comissão de Estudos de Energia Nuclear  
Núcleo de Química-Física  
Faculdade de Ciências — Lisboa

*Com os dados da determinação rigorosa da viscosidade e da condutibilidade iónica de soluções de picrato de tetra-etilamónio em nitrobenzeno computou-se o produto  $\eta \wedge$  no intervalo de concentrações até  $55 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , a 25, 45 e 55°C. Admitindo serem válidas as relações de Kohlrausch e de Jones-Dole, respectivamente para a condutibilidade e viscosidade, estabelecemos uma expressão para a variação do produto  $\eta \wedge$  com a concentração. Com as aproximações efectuadas obtém-se uma relação linear em  $c^{1/2}$ , que verificámos ser válida até  $30 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .*

## 1 — INTRODUÇÃO

A viscosidade de soluções electrolíticas e a respectiva condutibilidade são dois processos de transporte em fase líquida que têm estado intimamente ligados no que respeita ao respectivo tratamento teórico.

Quando é utilizado o modelo hidrodinâmico para a descrição da condutibilidade, a viscosidade do meio toma papel decisivo, visto que, com a aplicação da lei de Stokes, se admite que a mobilidade iónica resulta da acção do campo eléctrico sobre os iões, que se movem num meio viscoso, caracterizado pela sua viscosidade macroscópica.

Deste tratamento resulta

$$\eta_0 \lambda_0 = \frac{|z| F^2}{N 6 \pi} \cdot \frac{1}{r}$$

onde  $r$  representa o raio do ião e as outras letras têm o significado habitual. As quantidades que figuram no segundo membro são constantes e daí a afirmação da constância do produto  $\eta_0 \lambda_0$ , que constitui a bem conhecida regra de Walden.

Esta constância está longe de ser verificada experimentalmente de forma satisfatória, e por isso, ao lado de tentativas mais ou menos empíricas destinadas a introduzir correcções tendentes a pôr a expressão de acordo com a experiência, surgiu o critério melhor fundamentado da necessidade de incluir também a constante dieléctrica como factor caracterizante do meio onde os iões se movem. Esta orientação foi seguida por BORN (1) e mais recentemente por FUOSS (2), BOYD (3) e ZWANZIG (4).

É facto que em todos estes tratamentos, ao adoptar-se como ponto de partida fundamental a equação de Stokes, se estabelece uma relação causal entre a viscosidade e a mobilidade iónica, tendo esta o papel de efeito.

Parece mais correcto aceitar que ambos os fenómenos, viscosidade e condutibilidade iónica, são determinados pelas propriedades intrínsecas dos líquidos. A mobilidade iónica resulta da acção de um campo eléctrico que se sobrepõe ao movimento browniano. No caso da viscosidade é um gradiente de velocidades que desempenha este papel. Isto não implica uma completa independência dos dois fenómenos, simplesmente ficam abolidas as relações causais entre eles.

As expressões até hoje disponíveis para descrever a variação da condutibilidade iónica equivalente em função da concentração dos electrólitos contêm explicitamente a viscosidade e a constante dieléctrica do solvente. A variação da viscosidade das soluções em função da concentração é expressa pela equação de Jones & Dole

$$\eta = \eta_0 (1 + A c^{1/2} + B c) \quad [1]$$

onde o parâmetro A se refere aos efeitos interiónicos e o B aos efeitos ião-solvente.

Regra geral, a viscosidade e a mobilidade iónica variam em sentidos opostos, em face das variações de factores externos. Dadas as relações existentes entre estes dois parâmetros, podia-se ser levado a supor que o produto  $\eta \wedge$  não sofresse variações apreciáveis com a concentração. Foi verificado experimentalmente que assim não é (5, 6), nem seria de prever, desde que se utilizasse o tratamento geralmente adoptado para exprimir as variações da viscosidade e da condutibilidade equivalente com a concentração.

Admitamos que a condutibilidade equivalente está ligada ao seu valor limite pela equação

$$\wedge = \wedge_0 - K c^{1/2} \quad [2]$$

onde no coeficiente K se englobam todos os efeitos interiónicos.

As aproximações que seguidamente vamos fazer justificam que se não tenha recorrido a expressões mais completas que contêm outros termos de muito menor importância.

Multiplicando ordenadamente ambos os membros das equações [1] e [2], obtém-se facilmente

$$\wedge \eta = \tau_0 [\wedge_0 + (A \wedge_0 - K) c^{1/2} + (B \wedge_0 - K A) c - K B c^{3/2}] \quad [3]$$

Para soluções diluídas é legítimo desprezar os termos onde figura a variável  $c^{1/2}$  com expoente superior à unidade. Esta aproximação justifica-se não só pela ordem de grandeza dos diferentes termos como também pelo facto de os coeficientes de  $c$  e  $c^{3/2}$  conterem produtos dos coeficientes das equações [1] e [2], o que corresponde a considerar correcções de segunda ordem.

Em todo o intervalo de concentrações em que estas aproximações forem válidas poderá escrever-se

$$\wedge \eta = \tau_0 [\wedge_0 + (A \wedge_0 - K) c^{1/2}] \quad [4]$$

supondo-se, de resto, que este intervalo não é maior que o intervalo de validade de [1] e [2].

## 2 — PARTE EXPERIMENTAL

Utilizou-se nitrobenzeno Analar, que foi destilado duas vezes a baixa pressão e, finalmente, passado através de uma coluna de alumina, previamente lavada até estar isenta de ião cloreto.

O picrato de *tetra*-etilamónio foi precipitado a partir soluções aquosas do respectivo hidróxido e de ácido pícrico, ambos Analar. O sal foi recristalizado duas vezes com água de condutibilidade e outras duas com etanol, finalmente foi seco na estufa a 150°C e conservado em exsiccador.

As condutibilidades das soluções foram medidas em células do tipo Washburn, em vidro Pyrex com electrodos de platina, cobertos com uma pequena camada de negro de platina.

As constantes das células foram determinadas com recurso à equação de LIND, ZWOLENIK & FUOSS (7) a 25°C. Às outras temperaturas foram calculadas a partir do valor a 25°C, usando o método proposto por ROBINSON & STOKES (8).

A ponte de condutibilidade era do tipo clássico, utilizando caixas de resistência com a precisão de 0,05%. Como detector usou-se um oscilógrafo, depois de o sinal proveniente da ponte ter sido ampliado num amplificador transistorado de 3 andares. A ponte estava isolada do oscilador e do detector por transformadores. O ponto médio do secundário do transformador de entrada estava ligado à terra, servindo de terra de Wagner, desde que os dois braços da ponte sejam iguais.

Na determinação da viscosidade relativa das soluções usou-se um viscosímetro de nível suspenso tipo Ubbelohde com um tempo de escoamento de cerca de 45 min. a 25°C. Na determinação da viscosidade do solvente empregou-se um viscosímetro de Ostwald, usando como líquido de referência a água à mesma temperatura. Efectuaram-se as habituais correcções cinéticas.

Os tempos de escoamento foram determinados com um relógio electrónico baseado num oscilador de cristal.

A passagem do nível do líquido nas marcas do viscosímetro foi detectada visualmente; o início e final do intervalo de tempo de escoamento era comandado manualmente no relógio por meio de um microinterruptor, de baixo tempo morto.

As densidades do nitrobenzeno e das soluções foram determinadas com um picrómetro de volume variável, calibrado com água, à mesma temperatura.

Todas as determinações foram feitas em banhos termostáticos com oscilações de temperatura não superior a 0,01°C. Nas medidas de condutibilidade o fluido usado no termóstato foi óleo; para as determinações de viscosidade, água.

### 3 — RESULTADOS

Os resultados das medidas de condutibilidade, que são apresentados pormenorizadamente noutra trabalho

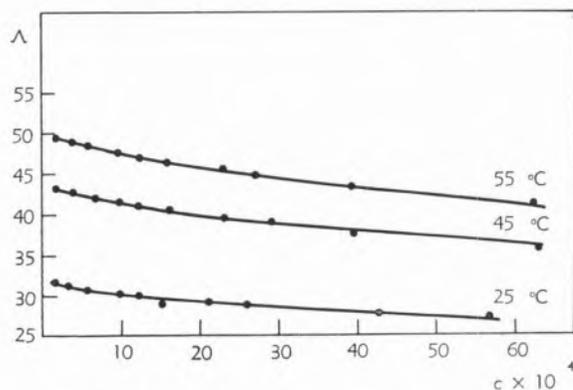


Fig. 1 — Condutibilidade equivalente de soluções de picrato de tetra-etilamônio em nitrobenzeno, em função da concentração, a 25, 45 e 55°C. Os pontos representam os resultados experimentais e as linhas são a tradução gráfica da equação [5] com os parâmetros computados.

(9), foram analisados em termos da equação de Fuoss-Onsager para electrólitos associados

[5]

$$\Lambda = \Lambda_0 - S(c_i)^{1/2} + E c \log c \gamma + J c \gamma - K_A \Lambda_0 f^2 c \gamma$$

usando um computador IBM 650 e o programa de KAY (10), ligeiramente modificado. Na fig. 1 encontram-se representadas as curvas que melhor traduzem os resultados e os valores individuais. Os desvios em relação a esta curva nunca excederam os 0,6% e na maior parte das vezes são muito menores. Os resultados

individuais da viscosidade das soluções, que serão publicados pormenorizadamente noutra local (11), foram analisados em termos da equação de Jones & Dole, utilizando o método dos mínimos quadrados. As curvas que melhor traduzem os resultados, bem assim como os valores individuais, estão indicadas na fig. 2. Os desvios entre os valores experimentais e os computados, a partir da equação, nunca excederam os 0,07%.

Como não tivéssemos utilizado as mesmas soluções para as determinações da condutibilidade e da viscosidade, não foi possível calcular directamente os valores do produto  $\eta \Lambda$ , a partir dos resultados experimentais.

Recorrendo às equações [1] e [5], com os valores calculados dos diferentes parâmetros, fizeram-se interpolações para certos valores fixos da concentração, que se utilizaram para avaliar o produto  $\eta \Lambda$ . Estes valores foram usados na construção das curvas da fig. 3.

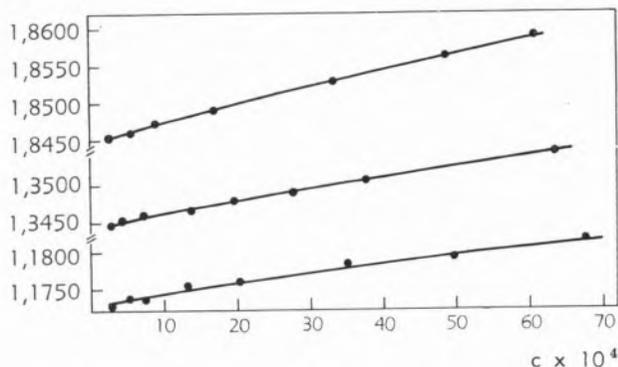


Fig. 2 — Viscosidade de soluções de picrato de tetra-etilamônio em nitrobenzeno, em função da concentração, a 25, 45 e 55°C. Os pontos representam os resultados individuais e as linhas a tradução gráfica da equação [1] com os parâmetros calculados.

### 4 — DISCUSSÃO

A condutibilidade equivalente extrapolada para diluição infinita e a viscosidade do solvente correspondentes às três temperaturas a que se trabalhou, encontram-se no quadro I, bem assim como os respectivos produtos. A regra de Walden não é rigorosamente verificada, sendo, no entanto, a diferença no produto  $\Lambda_0 \eta_0$ , correspondente às duas temperaturas extremas, de cerca de 1%, com variação sistemática. Este facto não é de estranhar, visto a verificação da regra de

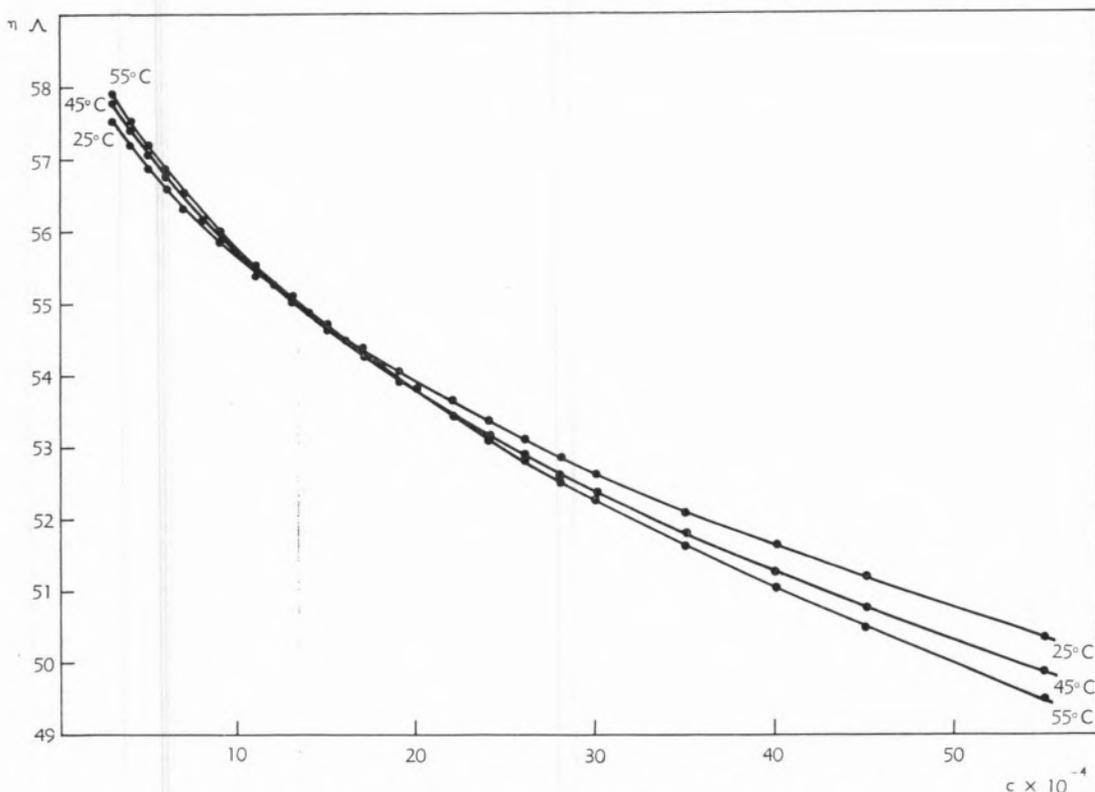


Fig. 3 — Variação do produto  $\eta \Lambda$  com a concentração, para soluções de picrato de tetra-etilamónio em nitrobenzeno a 25, 45 e 55°C.

Walden não se observar sempre que os iões e as moléculas do solvente têm dimensões próximas.

PODOLSKI (12), partindo da hipótese, geralmente aceite, de que o coeficiente B da equação de Jones & Dole traduz os efeitos ião-solvente e que estes, no respeitante à condutibilidade, estão contidos em  $\Lambda_o$  (hipótese

Quadro I

t	$\Lambda_o$	$\eta_o$	$\Lambda_o \eta_o$
25°C	32,46	1,8440	59,86
45	44,86	1,3438	60,28
55	51,55	1,1726	60,45

válida em qualquer dos modelos hidrodinâmico ou cinético), estabeleceu uma relação linear entre o logaritmo da mobilidade iónica e o coeficiente B de Jones & Dole. Esta relação não é verificada pelos nossos resultados, na medida em que a condutibilidade apresenta uma variação monótona e o coeficiente B apresenta um mínimo a 45°C. O imperfeito conhecimento do completo significado e conseqüente expressão de

B mostram ser difícil uma relação directa com a condutibilidade limite, o que é posto em evidência por este nosso resultado.

As curvas da fig. 3, que representam a variação do produto  $\Lambda \eta$  em função da concentração, têm uma variação monótona no intervalo estudado, que vai de 0 a  $5,5 \times 10^{-3}$  mole  $dm^{-3}$ . Os mínimos encontrados por outros autores (5, 6) situam-se em zonas de concentração muito mais elevada. O efeito de temperatura não altera muito o produto  $\eta \Lambda$  para baixas concentrações, mas as curvas começam a divergir à medida que a concentração aumenta.

Na fig. 4 encontram-se as representações gráficas do produto  $\eta \Lambda$  em função de  $c^{1/2}$ . Pela equação [4] prevê-se, com as aproximações indicadas, que a variação seja linear. Assim é, efectivamente, para as soluções mais diluídas, havendo um desvio sistemático para concentrações superiores a  $30 \times 10^{-4}$  mole  $dm^{-3}$ .

Os coeficientes angulares das porções rectilíneas são os previstos em [4].

O desvio não pode ser atribuído ao uso das equações (1) e (2), que, como se viu anteriormente, traduzem formalmente os valores experimentais.

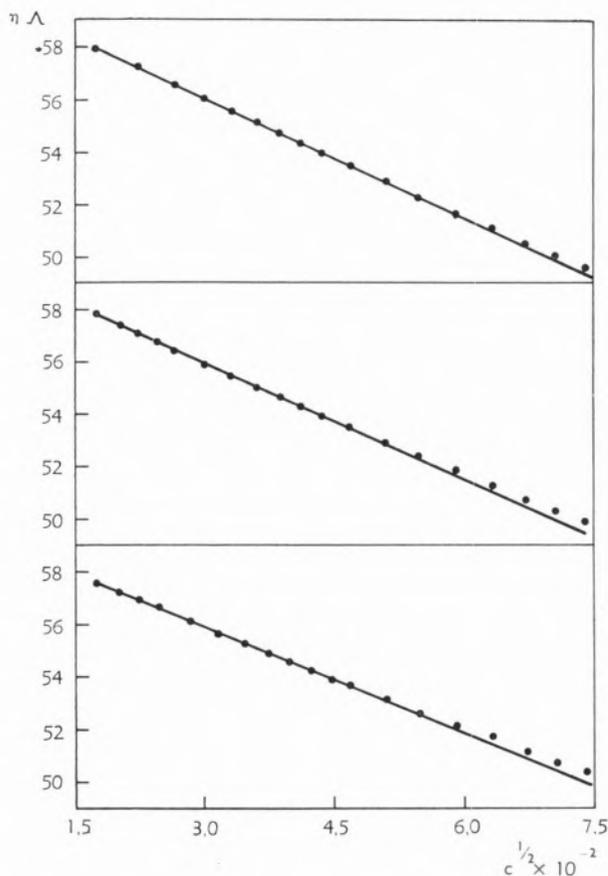


Fig. 4 — Variação do produto  $\eta \Lambda$  com  $c^{1/2}$  para soluções de picrato de tetra-etilamónio em nitrobenzeno a 25, 45 e 55°C.

As aproximações feitas para obter [4] basearam-se em considerações numéricas dos valores das diferentes potências de  $c^{1/2}$  e, nesse aspecto, estão correctas na medida em que o resultado é verificado para baixas concentrações, e também na consideração da multiplicidade dos efeitos, o que já não parece tão legítimo, pois que, se os dois factores, concentração e multiplicidade dos efeitos, fossem convergentes, a equação teria de se verificar para concentrações muito mais elevadas.

Das diferentes observações efectuadas parece poder concluir-se que, efectivamente, a condutibilidade da solução não é, em geral, uma simples consequência da viscosidade, como o modelo hidrodinâmico admite e que levava ao uso da equação semiempírica da forma

$$\Lambda = (\eta_0/\eta) (\Lambda_0 - K c^{1/2})$$

que era utilizada ainda recentemente e que verificámos ser apenas válida para baixas concentrações.

## AGRADECIMENTOS

Queremos agradecer ao Centro de Estudos de Electrónica da Comissão de Estudos de Energia Nuclear, de que é director o Prof. M. Abreu Faro, o estudo e construção do relógio electrónico, utilizado nas determinações da viscosidade; ao Prof. R. L. Kay, do Mellon Institute (U. S. A.), a cedência do programa; ao director do Centro de Cálculo Científico da Fundação Calouste Gulbenkian a autorização para a utilização do computador; ao Dr. António Cadete, do mesmo Centro, a realização das modificações no programa e a assistência na realização dos cálculos.

## BIBLIOGRAFIA

1. Born, M., *Z. Physik*, **1**, 221 (1920).
2. Fuoss, R. M., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **45**, 807 (1959).
3. Boyd, R. H., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1281 (1961).
4. Zwanzig, R., *J. Chem. Phys.*, **38**, 1603 (1963).
5. Seward, R. P., *J. Phys. Chem.*, **62**, 758 (1958).
6. Longo, F. R., Kerstetter, J. D., Kumosinski, T. F., Evers, E. C., *J. Phys. Chem.*, **70**, 431 (1966).
7. Lind, J., Zwolenik, J., Fuoss, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1557 (1959).
8. Robinson, R. A., Stokes, R. H., «Electrolyte Solutions», Butterworths, London (1959), p. 97.
9. Santos, M. C., Barreira, F. — A publicar.
10. Kay, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2099 (1960).
11. Gonçalves, F., Barreira, F. — A publicar.
12. Podolski, R. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4442 (1958).

## ABSTRACT

Using the viscosities and conductivities of tetra-ethylammonium picrate solutions in nitrobenzene the product  $\eta \Lambda$  has been computed at 25, 45 and 55°C. Assuming that a simple Kohlrausch and a Jones-Dole equations are valid for conductivity and viscosity we arrived to a linear relationship between  $\eta \Lambda$  and  $c^{1/2}$  using some valid approximations. The relation fits the results up to  $30 \times 10^{-4}$  mole  $dm^{-3}$ .



## CONTROLE ET IDENTIFICATION DES DENREES ALIMENTAIRES IRRADIEES

J. MORRE

Laboratoire de Radiobiologie du Service Vétérinaire  
de la Préfecture de Police — 39 rue de Dantzig — PARIS

### 1 — INTRODUCTION

Aux méthodes classiques de conservation des aliments: séchage, salage, chaleur, froid, est venue s'ajouter ces années-ci une nouvelle technique: la radio-conservation des aliments (1): l'aliment protégé d'une réinfection ultérieure par une enveloppe isolante est soumis à un flux de rayonnements provenant soit de radio-éléments artificiels Cobalt 60 et Césium 137, soit d'un accélérateur de particules. Les germes ou les parasites sont détruits, les enzymes sont inactivés, la maturation des fruits et la germination des tubercules est ralentie, ainsi la conservation des produits périssables se trouve prolongée.

### 2 — AUTORISATION D'EMPLOI DES RAYONNEMENTS ACCORDÉE OU EN COURS D'ÉTUDE

A ce jour des autorisations ont été accordées dans certains pays.

Au Canada: autorisation d'irradier les pommes de terre à la dose maxima de 15 krads par le Cobalt 60. Aucun étiquetage spécial n'est requis.

En U. R. S. S.: les pommes de terre (7 à 10 krads), les légumes et fruits séchés (100 krads) ou frais (300 krads) et les viandes (500 krads) peuvent être conservées par l'irradiation due au Cobalt 60.

Aux U. S. A.: les autorisations sont nombreuses depuis 1963: le bacon peut être traité par le Cobalt 60 et le Césium 137 ou les électrons et les rayons X d'une énergie inférieure à 5 MeV à la dose de 4,5 à 5,6 Mrads. Les farines sont désinsectisées à la dose de 20 à 50 krads par le Cobalt 60.

On empêche les pommes de terre de germer par une dose de 5 à 15 krads délivrée par le Cobalt 60 ou le Césium 137.

Les oranges peuvent subir une pasteurisation de surface par les mêmes radio-éléments à la dose de 75 à 200 krads.

Enfin l'irradiation des emballages est possible.

Par contre en Europe aucune autorisation n'a été encore donnée, sauf au Danemark pour traiter des pommes de terre destinées au Groenland.

### 2.1 — DEMANDES DEPOSÉES PRÈS DES MINISTÈRES INTÉRESSÉS

AUX U. S. A.: légumes desséchés traités à des doses de 300 à 400 krads par le Cobalt 60 ou le Césium 137.

Communication présentée au 7<sup>ème</sup> Congrès de l'Association Internationale d'Expertise Chimique, réuni à Lisbonne du 11 au 15 septembre 1967.

*poissons*: aiglefin, morue, sole, merlan à des doses de 100 à 200 krads délivrées par le Cobalt 60 ou le Césium 137 soit par des électrons de 10 MeV maximum ou des rayons X.

*fraises*: 100 à 200 krads par le Cobalt 60 ou le Césium 137.

*jambon*: 3.500 à 5.600 krads par le Cobalt 60 ou le Césium 137.

*EN U. R. S. S. : produits de charcuterie et viande.*

*EN ANGLETERRE : épices et viande de cheval réservée aux animaux.*

*EN FRANCE*: enfin une demande est en cours pour le traitement des *pommes de terre*.

### 3 — NECESSITE D'EFFECTUER UN CONTROLE AVANT DE DÉLIVRER L'AUTORISATION

Cette nouvelle méthode de conservation des denrées périssables est extrêmement séduisante: le produit est traité dans son emballage définitif, les modifications physico-chimiques du produit sont faibles, en particulier les protéines de la viande ou des oeufs ne sont pas coagulées (avantage sur la chaleur) et l'aliment peut être conservé après traitement à la température ambiante (avantage sur le froid).

Mais cette méthode est loin de faire l'unanimité des hygiénistes, car à priori on peut penser à:

- un effet sur la valeur alimentaire de l'aliment,
- à la production de produits toxiques ou cancérogènes,
- à une destruction sélective des germes microbiens avec un effet mutagène possible,
- à une radioactivité induite.

Enfin, fait expérimental, des odeurs et des goûts anormaux prennent naissance au cours de l'irradiation.

C'est pourquoi, avant d'accorder les autorisations, on a entrepris des essais d'alimentation animale et des analyses pour juger de ces risques. Ces contrôles sont longs et coûteux, mais ils sont rigoureusement nécessaires pour chaque autorisation.

### 3.1 — VALEUR ALIMENTAIRE DES ALIMENTS IRRADIÉS

Les acides aminés des protides sont partiellement désaminés, en particulier la cystine, la cystéine et la méthionine qui donnent des composés soufrés.

La valeur biologique des protéines et l'action des enzymes digestifs sur ces protéines ne semblent pas modifiées.

Pour les lipides il y a formation de certains composés indésirables extrêmement voisins de ceux décelés après un traitement thermique. D'autre part la digestion des matières grasses irradiées semble plus lente que celle des témoins.

Pour les glucides, au contraire, par fractionnement des chaînes de l'amidon, la digestion serait plus aisée. Les vitamines dans les aliments se trouvent protégées et sont moins radio-sensibles qu'en solution. La thiamine est la plus sensible avec la vitamine K. Cette dernière disparaît presque totalement, ce qui a produit chez les animaux nourris exclusivement par des aliments irradiés des accidents hémorragiques, mais il n'y a pas de production de produits empêchant la coagulation du sang.

Les vitamines A et C sont beaucoup moins sensibles et semblent détruites par des réactions secondaires.

Il ne faut pas s'inquiéter de tels résultats, il n'y a pas de méthode de conservation parfaite et toutes ont leur défaut: la chaleur détruit ainsi une certaine quantité de vitamines. Par des techniques appropriées, il est certain que ce risque peut être fortement diminué: irradiation à basse température, en atmosphère d'azote, etc. ...

### 3.2 — PRODUCTION DE PRODUITS TOXIQUES OU CANCÉRIGÈNES

Les radiations ionisantes produisent des coupures des molécules avec production de radicaux libres et réarrangement ultérieur, ce qui donne de nouveaux composés chimiques qui peuvent n'être pas exempts de toxicité. Nous pensons aux travaux de HOLSTEN, SUGGL et STEWARD (2) qui ont montré que des cultures de cellules de carottes, qui poussaient sur un milieu synthétique irradié, présentaient un développement moindre que les témoins.

Ceci tendrait à démontrer que dans le milieu de culture, il y a production d'un composé toxique pour les cellules. Ce composé prend naissance à partir du saccharose, mais n'a pu être identifié.

De même en élevant des mouches *Drosophiles* sur des milieux irradiés, on a constaté un nombre statistiquement significatif de mutations.

Tous ces faits ne doivent pas être minimisés, mais il ne faut pas s'empressez de généraliser à l'homme, car il y a de grandes différences de comportement entre des êtres monocellulaires ou des insectes et les mammifères. La barrière intestinale s'oppose à l'entrée éventuelle de nombreux composés indésirables.

Plus intéressants sont les essais d'alimentation animale qui ont été entrepris avec un grand luxe de moyens sur diverses espèces: singes, chiens, hamsters et surtout rats. Tous les résultats ont été traités statistiquement et analysés avec soin.

Aucun effet toxique à court terme ou à long terme, aucun produit cancérigène n'a pu être décelé à ce jour malgré le grand nombre de contrôles entrepris. Au Laboratoire de Radiobiologie du Service Vétérinaire, nous avons entrepris une telle étude sur le rat nourri avec des biscuits aux oeufs irradiés et les résultats confirment ceux déjà fournis.

D'autre part, par une suite de séparations par distillation sous vide à très basse température ou par entraînement par solvants suivi d'analyses par chromatographie sur papier ou en phase vapeur par électrophorèse ou par spectrographie de masse, on essaie d'identifier les composés nouveaux qui prennent naissance.

Cette recherche est ardue vu la complexité et le nombre des composés ainsi formés et aussi, il faut bien l'avouer, des faibles connaissances que nous avons de l'aliment normal, viande en particulier. Mais cette étude s'attaque au problème lui-même et permet une correction possible des méthodes d'irradiation.

### 3.3 — PRODUCTION D'ODEURS ET DE GOÛTS ANORMAUX

Ceci est à rapprocher de la production de produits toxiques; le mécanisme de formation est le même. L'étude en a été très poussée, car leur production freine dans une large mesure l'emploi des radiations ionisantes: dès que la dose devient importante, ces odeurs et ces goûts rendent l'aliment peu appétissant.

Si on veut dissocier ces odeurs et ces goûts, on sépare rapidement les odeurs sulfurées dues à la désintégration des acides aminés et celles dues aux carbonyles: aldéhydes et cétones produits par les lipides. Mais quand

on approfondit la question, on s'aperçoit qu'en outre il y a une «odeur d'irradiation» qui est une entité parfaitement définie, et reproductible, et dont l'intensité ne dépend que de la dose. Cette odeur serait due à des carbures aliphatiques non saturés de  $C_2$  à  $C_{10}$  (C. MERRITT Jr.) (3).

### 3.4 — CONTRÔLE MICROBIOLOGIQUE

Les radiations exercent un effet lethal sur les micro-organismes et on définit une dose unité qui diminue d'un facteur 10 le nombre des bactéries. Cette dose varie énormément d'une espèce à l'autre. Ce sont les germes sporulés qui sont les plus résistants: type *Clostridium botulinum*; par contre ceux du type *Salmonella* sont très sensibles aux radiations.

D'autre part le risque de voir apparaître des germes mutants ou résistants ne doit pas être exclu (M. IGRAM) (4).

### 3.5 — RADIOACTIVITÉ INDUITE

C'est de loin le risque le plus faible et le problème est parfaitement élucidé: sous réserve de n'irradier qu'avec des rayonnements d'une énergie inférieure à 10 MeV, il n'y a aucun risque de radioactivité induite.

Les quelques rares composés radioactifs qui pourraient se produire ont une période de quelques minutes et disparaissent donc immédiatement, ceci ne peut avoir lieu qu'avec les accélérateurs d'électrons; avec le  $Co^{60}$  et le  $Cs^{137}$  il n'y a aucun risque car l'énergie mise en jeu (1,33 et 0,66 MeV) est beaucoup trop faible pour créer une radioactivité induite.

## 4 — CONTROLE INTERNATIONAL

De tous ces essais, il ressort que moyennant certaines précautions, il semble bien que le risque dû aux aliments irradiés autorisés à ce jour, soit extrêmement faible et en tous cas égal à celui des autres modes de conservation.

Mais il n'empêche que de tels aliments vont poser aux autorités sanitaires des problèmes difficiles. Les essais effectués qui ont été rapportés ici sont extrêmement longs et coûteux et demandent un personnel et un matériel hautement spécialisés. On ne peut répéter les expériences pour chaque produit dans chaque pays.

C'est pourquoi à défaut d'une haute autorité supra nationale, comme cela existe pour la protection des populations contre la transmission des maladies légalement contagieuses: variole, peste, choléra, il y aurait grand intérêt à ce que des accords bilatéraux et multilatéraux soient établis pour le passage des frontières (Dr. J. SPAANDER) (5).

Comme actuellement on a la chance qu'aucun règlement n'est encore pris par les divers gouvernements européens, il serait souhaitable que les études de salubrité, de non-toxicité soient faites en commun et que les résultats des uns soient acceptés par les autres.

C'est dans cet esprit qu'un comité mixte AIEA/FAO/OMS d'experts a exposé à Rome les bases techniques d'une réglementation des aliments irradiés en 1964 (6):

«1°) Les gouvernements devraient établir une réglementation pour le contrôle, la production, l'importation et l'exploitation et la distribution des aliments irradiés.

«2°) Cette réglementation comporterait également des normes de sécurité pour le consommateur.

«3°) Le contrôle légal devrait être basé sur la publication d'une «liste positive» des denrées individuellement autorisées avec le procédé de traitement par les radiations.

«4°) La distribution d'un aliment irradié ne pourrait être autorisée qu'après que les autorités compétentes nationales aient admis que l'aliment ne présente aucun risque pour le consommateur».

Les expérimentations effectuées dans les pays voisins pourront être prises en ligne de compte pour agréer ou refuser l'emploi des radiations pour un aliment déterminé.

Le contrôle de routine après délivrance de l'autorisation sera institué à la production. Après accord des pays importateurs, il y aura une surveillance des installations et du personnel proposé à l'irradiation et une méthode dosimétrique devra être proposée avec indicateurs étalonnés répondant aux normes officielles.

## 5 — IDENTIFICATION DES DENRÉES ALIMENTAIRES IRRADIÉES

Il est bien évident que ce qui précède concerne le commerce loyal, mais il est possible qu'il y ait fraude soit en affichant irradié un produit qui ne l'est pas, soit en ne mentionnant pas l'irradiation.

C'est un problème difficile, car jusqu'à ce jour aucun composé n'a été produit ou détruit sélectivement par les radiations. Il faudrait trouver une réaction simple, ne nécessitant pas la présence d'échantillons témoins, comme par exemple la réaction de la phosphatase, qui permet de reconnaître un lait cuit d'un lait cru.

Passons rapidement en revue les diverses techniques possibles (A. LA FONTAINE et L. BUGYAKI) (7), il y a d'abord les modifications organoleptiques: ces méthodes simples ne sont pas à rejeter, mais elles sont difficiles à codifier d'un échantillon à l'autre. On étudiera tour à tour: la couleur, l'odeur, le goût, la texture, la viscosité, la tendance à donner un exsudat.

Plus scientifique est l'étude de la structure microscopique de l'aliment ou de la flore bactérienne, mais là aussi rien de spécifique n'a été trouvé: la structure de certains tissus est modifiée, la flore bactérienne est perturbée, mais on ne peut conclure.

L'étude du potentiel d'oxydo-réduction que l'on a proposé comme critère semble traduire uniquement la modification des espèces microbiennes.

Les techniques d'électrophorèse, de polarographie et d'immunologie sont plus prometteuses car elles traduisent la présence ou l'absence de certaines protéines, La chromatographie sur papier ou en phase vapeur cherche de même à identifier certains composés.

La spectrophotométrie a été la plus étudiée (8): par mesure en UV ou après réactions colorimétriques, on mesure la présence de certains composés aldéhydiques. Mais des altérations de vieillissement semblent produire les mêmes effets. Le dosage des caroténoïdes qui disparaissent par irradiation est peut-être intéressant de même que l'étude du spectre des lipides.

On a proposé enfin l'étude de l'état paramagnétique du noyau, c'est intéressant car sa modification traduit la présence de radicaux libres créés par l'irradiation, mais certains composés en possèdent et ceux fournis par irradiation tendent à disparaître par recombinaison.

On voit que ce problème est loin d'être résolu, pourtant il est d'importance, c'est pourquoi de nombreux chercheurs poursuivent cette étude.

## 6 — CONCLUSION

En conclusion de ce travail: le contrôle de la valeur alimentaire et de la non-toxicité des aliments irradiés dont la liste limitative est publiée, a été effectué avant leur mise en vente avec un luxe de précautions qui n'avait jamais été fait pour aucun autre mode de conservation.

La réglementation de ces produits devra être internationale pour éviter des contrôles dispendieux et longs dans chaque pays.

L'identification des denrées irradiées frauduleusement est un problème non encore résolu.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Morre, J., *Rev. Hyg. Med. Soc.*, **13**, 260 (1965).
2. Holsten, R. D., Sugll, M. et Steward, F. C., *Nature*, **27**, 850 (1965).
3. Merritt Jr., Ch., «Proc. Intern. Symp. Food Irradiation, Karlsruhe, 1966», IAEA, Vienne, 1967, p. 197.
4. Ingram, M. et Roberts, T. A., «Proc. Intern. Symp. Food Irradiation, Karlsruhe, 1966», IAEA, Vienne, 1967, p. 267.
5. Spaander, J., «Congrès sur les Aliments Irradiés», Jouy-en-Josas, 1966.
6. «Rapport Technique 316 de l'OMS, (Réunion d'Experts tenue du 21 au 28 Avril 1964)», Rome, 1964.
7. Lafontaine, A. et Buggy, L., «Etude sur les Méthodes d'Identification des Denrées Alimentaires Irradiées», Doc. Euratom 2402 F., 1965.
8. Thieulin, G., Morre, J. et Richou, L., *Ann. Alim. Nut.*, **27**, 6, B 385 (1963).



## LA TRANSFORMATION DE L'AMIDON POUR USAGES INDUSTRIELS ET ALIMENTAIRES

M. HUCHETTE

Etablissements ROQUETTE Frères — LESTREM  
Pas-de-Calais — FRANCE

Communication présentée au 7<sup>ème</sup> Congrès de l'Association Internationale d'Expertise Chimique, réuni à Lisbonne du 11 au 15 septembre 1967.

La transformation de l'amidon pour usages industriels et alimentaires requiert, pour être bien comprise, un léger retour en arrière sur la constitution et la nature du produit de base.

Synthétisé par voie biochimique, source d'hydrates de carbone, l'amidon est l'une des matières organiques les plus répandues du monde végétal, où il constitue la réserve nutritionnelle des organismes.

Il présente différentes formes et il est d'usage de discerner les amidons de céréales et ceux de tubercules. A la première classe se rattachent le maïs, le blé, le riz; tandis que la fécule de pomme de terre, le tapioca caractérisent la deuxième classe.

Plus ou moins pur, selon son origine, l'amidon est accompagné de débris organiques et minéraux qui proviennent de la graine elle-même ou du tubercule dans lesquels s'est effectuée la synthèse, ces débris échappant aux procédés les plus modernes de raffinage.

C'est ainsi que l'on trouve encore dans les amidons de grains, jusqu'à 1 % d'impuretés, constituées essentiellement de matières grasses et de matières protéiques, tandis que dans les amidons de tubercules les cendres prédominent.

Différentes également sont les dimensions et la forme des granules selon leur origine.

De 3 à 100 microns, d'un contour rond, oval ou polygonal, tels se présentent physiquement les quelques 1000 à 1500 milliards de granules que contient chaque kilo d'amidon.

### 1 — LA MOLECULE D'AMIDON

Chimiquement, on y retrouve la même diversité.

En effet, si l'amidon est une macromolécule apparemment simple, d'un motif élémentaire, analogue à celui de la cellulose, par contre la séquence de ce motif glucose, les types de liaisons, les rapports des constituants amylose-amylopectine, varient presque à l'infini, conférant aux produits autant de propriétés, bonnes ou mauvaises, entre lesquelles l'utilisateur doit faire son choix.

Amylose et amylopectine, par leur nature et leur rapport, engendrent sans doute les plus grandes conséquences.

Le premier, l'amylose, polymère  $\alpha$  1-4 du glucose, est pratiquement linéaire, quoique les récentes études de GREENWOOD et BANKS aient prouvé l'existence de cer-

taines ramifications extrêmement faibles. Il constitue la partie cristalline, la plus organisée du granule.

Le second, l'amylopectine, polymère aux mêmes motifs, est, par contre, ramifié en forme de touffe, le réseau étant consolidé surtout par les liaisons transversales  $\alpha$  1-6 toutes les 20 ou 30 unités glucose, et aussi par quelques liaisons  $\alpha$  1-3.

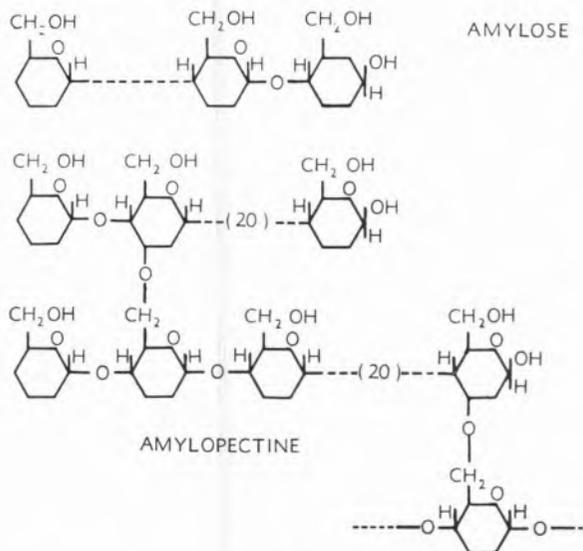


Fig. 1

Ces deux constituants d'apparence simple, comme le montre la fig. 1, feraient, sans doute, de l'amidon une molécule également simple.

Mais dans le granule, amylose et amylopectine sont disposées en couches radiales à arrangements tangentiels, comme l'ont prouvé de récentes études au microscope électronique.

Ces couches radiales sont organisées autour d'un hile qui occupe une position bien déterminée dans chaque amidon, et qui marque le croisement des zones sombres et claires si spécifiques en lumière polarisée.

En outre, une grande diversité existe au sein même des constituants. Il n'y a plus Amylose et Amylopectine, mais des amyloses et des amylopectines.

Le degré de polymérisation de l'amylose, par exemple, varie de 250 à 2000 selon l'origine de la plante: tandis que les mêmes variations se retrouvent dans l'amylopectine, elle même plus lourde que la précédente, les plus grandes masses moléculaires se trouvant dans les deux cas, au sein des tubercules.

Les liaisons aussi sont très différentes d'un amidon à un autre: du type courant  $\alpha$  1-6  $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2$  pour les liaisons transversales de l'amylopectine du

grain, elles acquièrent une certaine polarité, dans la pomme de terre où l'on admet une réticulation phosphore, l'édifice pouvant ainsi être assimilé à un poly-electrolyte négatif.

Quant aux proportions relatives des constituants, elles ne font qu'éloigner encore les espèces: la quantité d'amylose très élevée dans certains maïs hybrides, 70 voire 80 %, est en effet inexistante dans l'amidon de maïs cireux, tandis qu'elle avoisine 25 - 30 % dans les amidons de maïs et de pomme de terre ordinaires.

## 2—COMPORTEMENT D'UNE DISPERSION D'AMIDON

Il est évident qu'une telle diversité dans la matière première sous-entend déjà des comportements très différents en application, où dans la majorité des cas, papeterie, textile, alimentation, adhésifs, etc. ... l'amidon est dispersé, puis solubilisé dans l'eau pour donner l'empois. Tandis que dans le granule, amylose et amylopectine occupent une organisation radiale et tangentielle compacte, la dispersion des macromolécules, qui forment une solution colloïdale, permet de libérer le potentiel macromoléculaire de l'amidon cru.

Les propriétés qui en résultent sont la réflexion directe de l'organisation moléculaire, de la composition chimique et de l'architecture moléculaire de l'ensemble. Toutes, en particulier, le comportement à la chaleur, au froid, aux forces de cisaillement, aux agents chimiques, sels ou acides sont régies par cet édifice moléculaire.

### 2.1—COMPORTEMENT À LA CHALEUR

Le premier phénomène observé quand l'eau et l'amidon sont mis en présence, c'est l'absorption du premier par le second. Le grain gonfle, son réseau moléculaire se détend et augmente de volume. La pression osmotique intérieure s'intensifie; une partie des molécules diffuse sous forme de gros agglomérats, qui sous l'effet de la température, et dans des conditions de concentrations normales, libèrent peu à peu les molécules une à une.

Le début du gonflement, de même que sa vitesse et sa durée, la température d'apparition de la viscosité, sont des caractéristiques importantes de chaque amidon. Les figs. 2 et 3 donnent une idée de ces caractéristiques, différentes d'une variété à une autre.

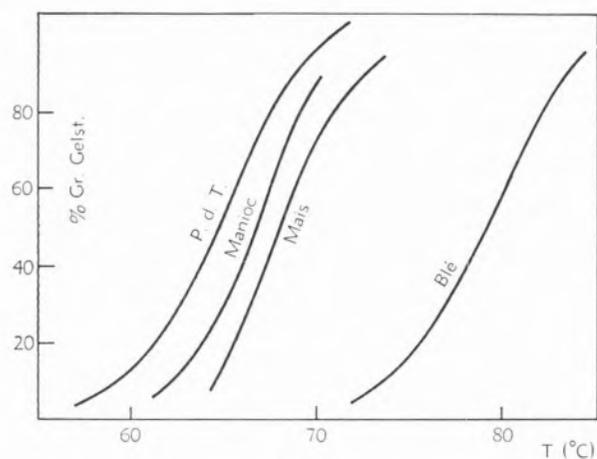


Fig. 2

Les amidons de tubercules ont un point d'absorption, c'est-à-dire un gonflement, plus rapide et plus complet, pour une même température que ceux de céréales. Il est donc plus facile d'empêser les uns que les autres, et ce phénomène trouve son explication dans la différence des forces micellaires, dans la différence des degrés d'association.

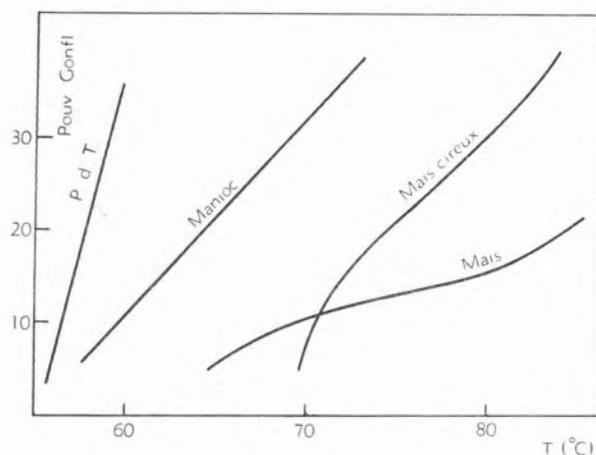


Fig. 3

Le gonflement maximum atteint, survient alors une chute de viscosité due à l'action conjuguée sur les granules gonflés, de la chaleur et souvent des forces de cisaillement. Les molécules s'individualisent, la fragmentation devient de plus en plus grande, n'épargnant que quelques agglomérats de micelles macromoléculaires, ou même certains grains plus résistants. C'est ce magma colloïdal qui caractérise un empois d'amidon. La viscosité de l'amidon de tubercule plus élevée en début du cycle et due à la plus grande solubilité et à la fragmentation plus aisée des grains, est, par contre,

très fragile aux températures élevées et aux forces de cisaillement comme l'indique la fig. 4.

Maïs, si les amidons de céréales sont sensiblement plus résistants, il n'existe cependant pas dans la nature d'amidons, pas même dans les hybrides de maïs, susceptibles de supporter des températures élevées et prolongées comme celles d'une stérilisation par exemple, sans perdre une grande partie de leurs propriétés.

Et l'on comprend alors toutes les conséquences réelles dans le domaine industriel et surtout alimentaire.

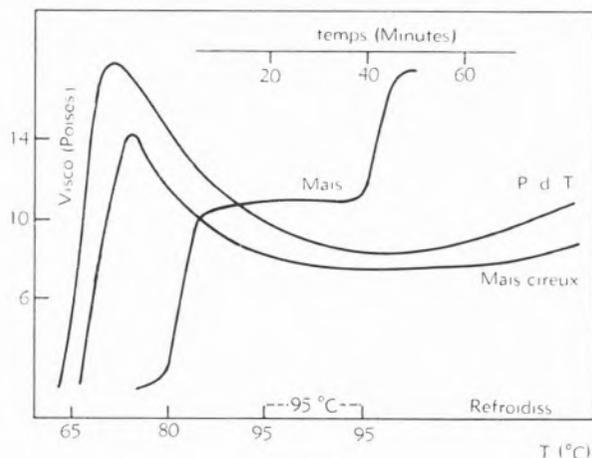


Fig. 4

## 2.2 — COMPORTEMENT AU REFROIDISSEMENT

Le comportement à chaud des empois bon ou mauvais, c'est donc d'abord ce que l'on constate ou que l'on déplore, quand on teste un amidon.

Maïs le comportement au refroidissement n'en est pas moins instructif et important, puisqu'il détermine en final la raison d'être d'un amylicé en application. L'amidon, rappelons-le, est un polyglucose dont le motif élémentaire a 3 hydroxyles libres. On peut donc le considérer comme un polyalcool dont le taux d'hydroxyle est de 31,5%.

Et, c'est précisément aux hydroxyles que l'on doit le comportement rhéologique à froid des empois.

Entre eux, se créent en effet les liaisons hydrogènes qui engendrent la réassociation des chaînes moléculaires, lesquelles ont tendance à se paralléliser, une tendance beaucoup plus marquée d'ailleurs pour l'amylose. L'amylopectine, grâce à son réseau ramifié, s'oppose, quant à elle, à cette réassociation. Elle ne contribue que partiellement, et seulement grâce à ses bouts de chaînes linéaires, au phénomène que l'on nomme: la rétrogradation.

Et, en fait, celle-ci est une cristallisation: des empois dilués à 1 % précipitent, en effet, une amylose de structure cristallisée que l'on peut schématiser comme à la fig. 5.

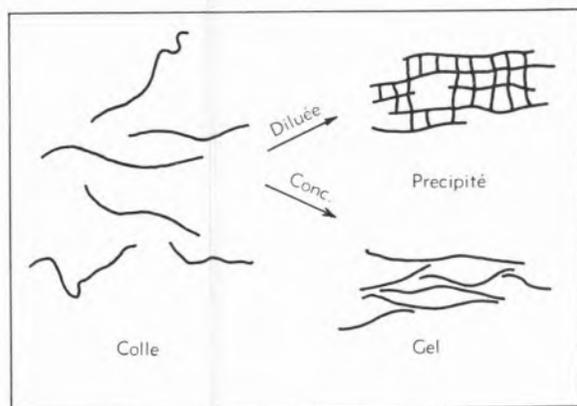


Fig. 5

Aussi devine-t-on les conséquences:

- la viscosité du milieu augmente
- les amidons de pomme de terre, de maïs, de blé, donnent au refroidissement des gels durs. Ils renferment, rappelons-le, jusqu'à 25 et 30 % d'amylose.
- et, seul, l'amidon de maïs cireux conserve une certaine viscoélasticité due à une réassociation très faible et à un taux de solubilité élevé.

Cette rétrogradation est évidemment inacceptable dans la majorité des applications, et si l'on songe qu'elle s'amplifie, en outre, au fur et à mesure que la température s'abaisse, l'on comprend alors les problèmes que pose un tel phénomène, dans par exemple, l'industrie de la congélation.

Dans ce cas d'ailleurs, les gels n'en restent pas là. Ils se séparent en deux phases. Il y a synérèse, phénomène irréversible, dans les conditions d'emploi, à la décongélation. La cristallisation de l'empois est devenue trop intense: une barrière s'oppose de nouveau à la pénétration de l'eau. Voilà encore des difficultés qui peuvent se présenter pour l'utilisation des amidons.

### 2.3 — COMPORTEMENT EN MILIEU ACIDE OU SALÉ

Une autre peut en outre, s'ajouter: l'exigence des milieux acides, en particulier, dans les applications ali-

mentaires, ou des milieux salés dans certaines applications industrielles, les forages, les piles par exemple. On aboutit alors, rapidement, surtout à haute température, à l'hydrolyse des liaisons glucosidiques, à la dégradation des empois, à leur liquéfaction.

### 3 — PROPRIÉTÉS RECHERCHÉES

Mais alors, pensera-t-on, l'utilisation des amidons ne présente que des inconvénients?

Non pas, fort heureusement, parce que s'il faut admettre que peu d'amidons sont, en fait, utilisés, à l'heure actuelle, à l'état natif, naturel, parce qu'ils ne répondent pas, le plus souvent, aux propriétés souhaitées, il faut aussi reconnaître la multitude des transformations qu'a pu subir, que subit et que subira à l'avenir, la molécule d'amidon, dans un but de facilité et de noblesse d'emploi.

Et nous ne parlons pas des transformations, qui par hydrolyse et hydrogénation, conduisent à la multitude des glucose, malto-dextine, dextrose ou sorbitol, mais seulement de celles réalisées pour modifier l'une ou l'autre des propriétés physiques ou chimiques de l'amidon à l'état de granule.

Ce que l'on cherche, en réalité, se déduit des exigences déjà décrites:

- ou bien simplement, un pouvoir épaississant ou liant à froid ou à chaud
- ou bien un pouvoir liant modéré permettant des concentrations importantes
- ou bien des propriétés rhéologiques spécifiques: stabilité à la stérilisation et même résistance à une simple cuisson prolongée, translucidité, onctuosité des empois, bonne tenue en milieu acide, ou à la fois en milieu acide et à la stérilisation, résistance à la congélation, décongélation et ...
- ou bien des caractères particuliers: caractère hydrophobe, caractère anionique ou cationique, insolubilisation totale dans l'eau, à chaud, ou en présence d'alcalis ou de sels minéraux. ...

Autant de propriétés que le fabricant s'est efforcé de conférer à l'amidon le plus souvent à la demande de l'utilisateur.

## 4 — AMIDONS SPÉCIAUX

Nous ne nous attarderons pas, malgré leur très grande importance en applications, sur les traitements classiques connus depuis très longtemps, de prégélatinisation, d'hydrolyse, de dextrinification.

— le premier étant simplement une transformation physique du grain, qui le rend soluble dans l'eau froide, après empesage et séchage sur des rouleaux chauffés à la vapeur. Les amidons prégélatinisés, par leur importance, forment néanmoins une classe à eux seuls, qui touche les vastes domaines de l'alimentation humaine et animale et ceux de l'industrie.

Ils entrent, par exemple, en grande quantité dans la formule des laits de reconstitution, en raison de leurs caractères nutritif et suspensif, comme traceurs également, la révélation à l'iode étant fortement accentuée par la prégélatinisation.

— en panification,  
— dans la constitution des puddings instantanés etc..

Tandis que dans les domaines industriels de la papeterie, du textile, des collages divers, des forages, de la fonderie, leur propriétés absorbantes et épaississantes dans l'eau froide les rendent d'utilisation avant tout pratique.

— Le second traitement, l'hydrolyse acide, donne naissance aux amidons dits fluides, qui permettent d'obtenir des colles à matières sèches élevées et qui donc, sauf la viscosité, conservent pratiquement toutes les caractéristiques des amidons natifs.

Leur emploi, est, par contre, très intéressant dans certains domaines où l'on requiert une très grande fluidité des empois à chaud, avec un faible empesage.

Quant à la dextrinification, elle pourrait, à elle seule, également, faire le sujet d'un exposé, tellement le traitement réalisé, par grillage à sec, à haute température est différent de ceux dont nous allons parler, tellement les formules de fabrication sont différentes et les applications diverses.

L'industrie de la dextrinification est, en outre, très ancienne. Plusieurs centaines de types existent, sur le marché, depuis les dextrans blanches jusqu'aux dextrans jaunes, employées dans tous les secteurs, du collage en particulier, où elles apportent le poissant désiré grâce à leur très grande solubilité.

Laissons donc ces trois types d'amidons spéciaux pour ne parler que des traitements plus récents d'oxydation, d'estérification et d'éthérisation, de réticulation ou de greffage, qui conduisent, selon les réactifs utilisés, à des dérivés beaucoup plus spécifiques, par modification de l'une ou l'autre imperfection de l'amidon de base.

Ces traitements d'ailleurs ont des points communs. Tout d'abord, ils laissent intact le granule d'amidon. Jamais il n'y a gélatinisation.

— Ils se passent ensuite tous en milieu aqueux hétérogène, sous forme de lait, à des températures ambiantes, à des pH voisins de la neutralité.

— Les quantités de réactifs qui entrent en réaction sont généralement et en particulier quand il s'agit de produits destinés à l'alimentation, ces réactifs sont utilisés à des doses très faibles. Dans certains cas même, ils peuvent être considérés comme de simples catalyseurs.

— Le protocole opératoire enfin bien connu se décompose en différentes phases :

- activation des groupes hydroxyles de l'amidon par un catalyseur alcalin très modéré
- addition du réactif qui met en compétition l'eau et l'amidon considéré alors comme un alcool de haut poids moléculaire
- purification et conditionnement du dérivé obtenu par les opérations classiques de filtration, lavage, séchage; chaque grain ayant conservé son individualité se comporte donc séparément. Il est ainsi débarrassé aisément de l'excès éventuel de réactif. Il répond tout à fait aux critères de pureté des amidons natifs.

Malgré ces points communs, deux grandes classes de produits se distinguent néanmoins par leur application: ceux destinés au secteur industriel et ceux destinés à l'alimentation.

Les premiers, font, évidemment, intervenir des réactifs multiples, sans autre restriction que le prix de revient.

Les seconds, par contre sont plus limités, et soumis, au préalable, à des études très longues biologiques et toxicologiques.

Dans la première classe: les amidons cationiques ont été très étudiés et sont appliqués, à l'heure actuelle, principalement en papeterie. Mis au contact des fibres

cellulosiques négatives, ils sont attirés par ces dernières, s'y fixent totalement par de véritables liaisons formant un réseau solide qui a l'avantage d'augmenter les caractéristiques du papier et de retenir le maximum des charges utilisées. D'où un double intérêt: un intérêt à la fois technique et économique, par récupération du maximum des charges, de l'oxyde de titane en particulier; un intérêt hygiénique par la clarification des eaux blanches qui forment les rejets.

Ce caractère cationique peut ainsi être conféré par de nombreux réactifs azotés, mais particulièrement par les dérivés d'amines tertiaires, portant des radicaux du type alkyle, aryle, aryalkyle, cycloalkyle, hydroxyalkyle, alkylène, hydroxyalkylène, tous se différenciant par la positivité plus ou moins accentuée de l'ion ammonium, et, par conséquent, par la réactivité plus ou moins grande conférée à l'amidon.

Les amidons anioniques eux, par opposition aux précédents, ont reçu une polarité négative, par apport de groupements carboxyliques, sulfoniques amidés.

De nombreux moyens existent pour introduire ces derniers.

L'oxydation ménagée par les hypochlorites jusqu'aux carboxyles et aux carbonyles est le plus ancien et le plus courant. Cette oxydation conduit néanmoins le plus souvent à la production simple d'amidons fluides à chaud.

Les Carboxyméthyl amidons obtenus par l'action de l'acide monochloracétique tout comme les CMC sont, par contre, un autre exemple de produits gonflants, riches en carboxyles.

L'acrylonitrile lui, conduit aux amides puis aux acides. Les lactones aux acides.

Les sulfones aux acides sulfoniques.

Les orthophosphates alcalins aux monoesters phosphatés de l'amidon.

Par introduction de ces groupements, il se crée des sites négatifs: les molécules paraissent se comporter comme des dipôles se repoussant, entre lesquels l'eau libre est capable de s'introduire. De ce fait, la viscosité augmente. Ces amidons possèdent donc, en général, un pouvoir gonflant élevé, dû, non pas à une polymérisation de la molécule, mais bien à la création des charges négatives.

Polarité très sensible malheureusement aux ions métalliques, tels que le calcium, qui, par voie de conséquence, influencent défavorablement la viscosité des empois.

D'autres amidons, à caractère non ionique, sont, par

contre, beaucoup moins influencés par le milieu dans lequel ils ont été empesés. Ce sont les amidons hydroxyalkylés à faible degré de substitution, obtenus par action de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène.

L'introduction de 0,05 à 0,1, groupe hydroxyéthyl et hydroxypropyl par unité glucose, suffit par exemple pour réduire la température de gélatinisation de l'amidon de base, pour en augmenter la vitesse de gonflement et la solubilité, pour changer totalement la transparence des empois, et empêcher la rétrogradation.

Nous ne ferons que citer les nombreux esters obtenus avec les anhydrides d'acides, tels les acétates dont nous reparlerons, ou avec les acides minéraux: nitrates, sulfates, xanthates, qui présentent peu d'intérêt pratiquement pour l'instant.

De même, les amidons dialdéhydes obtenus industriellement par action totale de l'acide périodique, mais encore trop coûteux pour être développés véritablement.

Ou les éthers allyliques.

Ou les amidons hydrophobes, très curieux parce qu'ils ont une répulsion pour l'eau et une mobilité extraordinaire, obtenus par fixation d'un acide gras, à un degré très faible de substitution.

Ou encore les carbamates obtenus par action des isocyanates, ou même aux obtenus par greffage avec d'autres polymères multiples, comme les acétates polyvinyliques, les acrylamides, et polyacrylamides, acrylates et metacrylates, très importants, très étudiés mais qui manquent encore d'intérêt pratique.

Par contre, d'autres traitements, beaucoup plus modestes, inoffensifs, mais aussi très efficaces, confèrent à l'amidon des propriétés extrêmement intéressantes, dans les domaines de l'industrie sans doute, mais aussi dans celui de l'alimentation.

Ces dérivés sont utilisés aux USA par exemple, depuis de nombreuses années et comprennent les amidons estérifiés, «avec au maximum 5 % d'anhydride acétique, 0,12 % d'anhydride adipique et 5 % d'anhydride acétique, avec l'acétate de polyvinyle jusqu'à 2,5 % de groupements acétyle dans le produit, avec 4 % d'anhydride succinique, avec 3 % d'anhydride 1-octényle succinique, 2 % d'anhydride 1-octényle succinique et 2 % de sulfate d'alumine, 0,1 % d'oxychlorure de phosphore et le trimetaphosphate de soude, jusqu'à fixer 0,04 % de phosphore dans le dérivé». La FDA approuve également différents agents éthérifiants comme l'acroléine jusqu'à 0,6 %, l'épichlorhydrine jusqu'à 0,3 %, l'oxyde

de propylène jusqu'à 25 % ainsi que les combinaisons acroléine-acétate de vinyl, épichlorhydrine-acide succinique, oxychlorure de phosphore et oxyde de propylène.

Certes, cette liste est un peu longue, et nous n'irons pas jusqu'à l'approuver sans aucune réserve. Par contre, nous avons la certitude que certains de ces amidons possèdent toute la valeur alimentaire des amidons natifs.

— parce que, d'une part, ils sont élaborés à partir de réactifs courants, utilisés le plus souvent en très petites quantités et dont l'excès est de toute manière éliminé par hydrolyse puis par lavage.

— parce que, surtout, les produits obtenus ont été soumis à des essais nutritionnels et toxicologiques très sérieux.

Ces études réalisées sur un nombre important de rats, recevant des régimes très riches en amidons (50 % de la ration) ont démontré que la valeur énergétique de ces amidons était intacte, et tout à fait comparable à celle des produits natifs. A la fin des expériences, aucune anomalie physiologique n'a pu être constatée sur les animaux.

Il en a été ainsi des amidons acétylés, des amidons réticulés ou stabilisés.

Les premiers obtenus par simple action de l'anhydride acétique en milieu aqueux légèrement alcalin sont remarquables de simplicité. Leur degré de substitution est très faible. Pour les variétés qui intéressent le domaine alimentaire, il ne dépasse jamais 0,07 groupe acétyle par unité anhydro glucose.

Par contre, cette faible substitution suffit pour donner aux empois des propriétés extrêmement intéressantes de stabilité. La tendance à la rétrogradation est pratiquement éliminée. Les groupes acétyle influencent de plus très favorablement leur pouvoir filmogène, leur pouvoir liant et leur température de gélatinisation.

Quant aux seconds, ils sont encore moins substitués. Alors qu'un carboxyméthyl amidon, ou une CMC faiblement substituée par exemple, ont un degré de substitution de 0,15 à 0,30, ce qui représente une quantité de réactif comprise entre 10 et 20 %, un traitement réticulant n'en demande que 0,01 à 0,1 %.

Et pourtant, l'influence sur la rhéologie des empois est extraordinaire comme l'indique le graphique 6.

Sur les empois à chaud, le gonflement devient con-

trôlable. Pour les faibles réticulations (1 pont pour 1000 à 2000 unités glucose) le gonflement augmente, car le granule doit absorber davantage d'eau afin d'équilibrer sa pression osmotique.

Pour les réticulations de l'ordre de 1 pour 100 à 1 pour 1000, le gonflement diminue progressivement, le réseau devenant plus imperméable à l'eau.

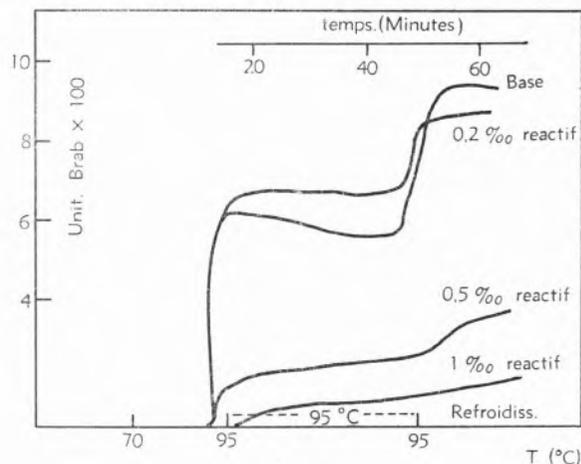


Fig. 6

Mais si le gonflement est contrôlé, alors la viscosité à chaud devient elle-même contrôlable, car la réticulation empêche la dispersion des agrégats et des molécules.

Elle renforce la résistance au cisaillement mécanique, ainsi que la résistance aux acides, comme le montre la fig. 7.

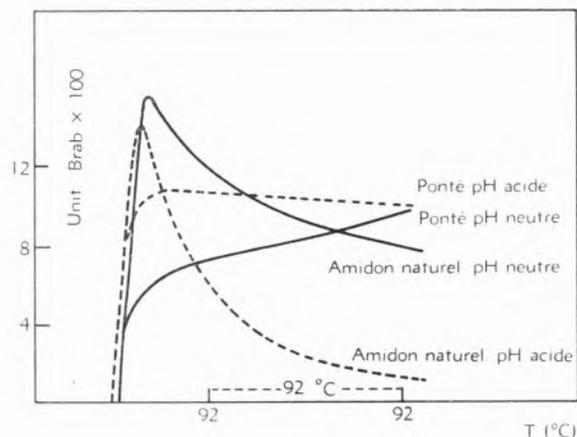


Fig. 7

Plus extraordinaires encore sont les conséquences sur le plan pratique.

Ces traitements pris séparément ou conjointement en raison de toutes les propriétés nouvelles qu'ils peuvent conférer aux empois d'amidon:

- texture courte, consistance crémeuse,
- résistance exceptionnelle aux températures élevées de la stérilisation, ou aux basses températures de la surgélation, même en milieu acide,
- résistance également aux variations provoquées par la congélation-décongélation.

peuvent, sans aucun doute, avantager de nombreuses applications alimentaires, où interviennent habituellement des amidons et des féculs natives, ou de la farine, tout en ouvrant de nombreuses perspectives pour la fabrication des compositions alimentaires nouvelles.

Nous ne citerons que:

- Les potages appertisés, surgelés, ou en sachets
- Les plats cuisinés
- Les sauces en boîtes, surgelés ou en sachets
- Les garnitures pour tartes
- Les crèmes-desserts en boîtes
- Les baby-food etc. ...

Cette liste, pour être complète, serait trop longue.

Elle suffit, néanmoins, avec les précédents, pour donner une idée de l'intérêt de la transformation des amidons, sous forme de granules, tant dans le domaine industriel qu'alimentaire.

Chaque classe d'amidon transformé pouvant d'ailleurs faire l'objet d'une étude séparée, c'est avec intérêt que nous nous proposons d'y revenir.



## L'EXPERTISE DES JAMBONS CUIITS ET AUTRES PRODUITS DU PORC

### Phosphatage et Humidification

J. KUFFERATH  
A. MOTQUIN  
L. POUPLARD  
F. VERHEYDEN

Laboratoire Intercommunal — Bruxelles  
Faculté de Médecine Vétérinaire de l'État — Bruxelles  
et  
Laboratoire d'analysis et de recherches Verheyden — Bruxelles

## INTRODUCTION

Théoriquement le perfectionnement des techniques ainsi que l'adoption de techniques nouvelles peuvent parfois modifier tellement les conditions de préparation et la composition de certaines denrées alimentaires que les anciens critères de qualité en sont bouleversés.

Tel est le cas actuellement dans le domaine du jambon cuit où le problème de la qualité, voire de l'honnêteté des produits, est devenu un sujet de brûlante actualité. Dans l'intérêt du consommateur, mais aussi dans l'intérêt des fabricants et vendeurs honnêtes, parmi lesquels naissent d'après controverses, il est apparu urgent de réexaminer la situation sur la base de données positives et sans tenir compte d'arguments parfois intéressés ou teintés d'*à priori*.

Rappelons d'abord ce qui s'est passé et à quoi les pratiques nouvelles ont mené.

Voici une quinzaine d'années (depuis 1952 environ) certains charcutiers se sont avisés d'utiliser le pouvoir hydratant remarquable de certains polyphosphates pour le saumurage et ensuite pour l'injection des jambons.

Ce n'est cependant qu'assez tardivement que cette pratique fut révélée publiquement <sup>(1)</sup> et en grande partie suite aux plaintes de fabricants excédés par la concurrence déloyale que, disaient-ils, les jambons «phosphatés» faisaient subir à leurs produits traditionnels. Une certaine inertie des pouvoirs publics et l'absence d'action répressive ont évidemment renforcé l'initiative des phosphateurs et rendu plus précaire encore la position de producteurs «traditionnels».

Selon les milieux professionnels eux-mêmes, l'injection de «phosphate» aux jambons permettrait d'incorporer artificiellement de l'eau à la viande à des taux allant jusqu'à 20 % du poids de la marchandise non traitée. Toutefois, aux préventions de falsification, les «phosphateurs» et leurs experts rétorquaient que les taux d'addition d'eau avancés étaient fort exagérés et que d'ailleurs, ce n'était pas par esprit de fraude qu'on «phosphatait» les jambons, mais uniquement pour

<sup>(1)</sup> Voir notamment la campagne menée en Belgique par UFIDEC (Union Féminine pour l'Information et la Défense des Consommateurs), bulletins UFIDEC n.° 2 (mars 1960), p. 8 à 10. L'emploi des polyphosphates n'est cependant pas limité à la Belgique. Aux Etats-Unis, une situation similaire a été dénoncée (voir notamment *Consumer Reports*, vol. 26, n.° 3, mars 1961 : «The Great Ham Robbery» p. 120/125 et vol. 26, n.° 8, août 1961 : «Act two: the Great Ham Robbery» p. 462/466).

<sup>(1)</sup> Communication présentée au 7<sup>ème</sup> Congrès de l'Association Internationale d'Expertise Chimique réuni à Lisbonne du 11 au 15 septembre 1967.

répondre au «désir du public qui demande des jambons plus humides et plus moëlleux». On peut incidemment remarquer qu'en l'absence d'enquête scientifique indépendante il est bien difficile de définir ce que désire le public.

De toute façon, en Belgique au moins, dès 1960, la situation dans la branche du jambon cuit était celle-ci: les «phosphateurs» pratiquaient des prix systématiquement inférieurs de 5 à 10 % et mettaient les fabricants «traditionnels» dans l'obligation soit de «phosphater» eux aussi, soit de perdre l'essentiel de leur clientèle ou même de faire faillite.

#### ARRÊTÉ BELGE DU 23 MARS 1961

Un arrêté parut enfin en Belgique, en date du 23 mars 1961, portant interdiction de l'emploi des phosphates dans les saumures. (1)

On triompha du côté «traditionnel» tandis qu'une certaine inquiétude paraissait envahir le clan des «phosphateurs» résolus.

En réalité, après examen détaillé, il apparut que le libellé en question était assez malencontreux et notamment sur deux points: 1°) il n'interdisait l'emploi de «phosphates» que dans les saumures et 2°) fixait comme seul critère de conformité un taux légal maximum de phosphore total, ce qui non seulement pouvait laisser place à des phosphatages limités, mais en outre devait inciter les amateurs de «phosphatage» à rechercher des produits de remplacement, puisque l'interdiction stipulée par cet arrêté ne concernait que les «phosphates» et ne limitait pas l'humidité de la viande.

Ajoutons, en outre, qu'on peut aussi regretter que l'arrêté en question ne se soit pas borné à régler le problème du jambon, mais ait assez inconsidérément voulu généraliser son application à tous les produits de la charcuterie et aux viandes préparées ce qui, entre parenthèses, mettrait en infraction toute une série de préparations parfaitement honnêtes (pâté de foie, pour ne citer qu'un exemple).

#### SITUATION ACTUELLE EN BELGIQUE

Quoi qu'il en soit, voici une description sommaire de la situation actuelle:

Une grosse majorité de fabricants de jambons continue à phosphater systématiquement leurs produits,

quoique plus modérément que précédemment. A noter que l'absence pratique de condamnations et en tous cas de *condamnations sévères* a fort encouragé cette attitude.

D'autres fabricants utilisent des ersatz de polyphosphates. On cite notamment: citrates, gluconates, sorbitol, pectine, méthyl-cellulose etc., tous produits apparemment proposés et d'emploi mis au point par l'industrie chimique, souvent sous des noms fantaisistes n'indiquant en rien leur nature réelle. On utilise également du plasma sanguin et du sérum de lait, et sans doute encore d'autres produits. Tous ces produits sont utilisés soit purs, soit en mélanges qui sont soit préparés par le charcutier lui-même, soit livrés avec mode d'emploi par des firmes spécialisées.

D'autres enfin, envisageant plus logiquement encore le but commercial poursuivi, c'est-à-dire l'humidification au maximum du jambon fini, ont mis au point des procédés nouveaux de cuisson (cuisson à basse température, cuisson sous pression, etc.) susceptibles de diminuer les pertes d'eau qui accompagnent normalement la cuisson traditionnelle.

A noter, au sujet de ces cuissons «faibles» à basse température, qu'elles offrent le risque de laisser survivre des germes pathogènes.

Inutile d'ajouter que les combinaisons entre ces différents procédés sont non seulement possibles, mais appliquées par les plus astucieux.

Au total donc, l'effet de l'arrêté royal belge de 1961, dont l'objectif était d'empêcher le phosphatage et la concurrence déloyale qui en résultait, a été faible et, dans certains cas, nul. De l'aveu de certains producteurs, la situation actuelle n'est guère améliorée par rapport à la période précédant 1960. De toute façon, la concurrence entre jambons «traités» et jambons «traditionnels» continue en fait.

De l'avis de dégustateurs et de gens de métier, la qualité moyenne du jambon fabriqué en Belgique continue à baisser et influence la vente de façon défavorable.

On nous a affirmé que ce n'aurait été que grâce à des exportations imprévues que le chiffre global des ventes de jambon belge a pu être maintenu ces dernières années. Aussi, certains responsables de la profession, considérant l'établissement progressif du marché commun européen, envisagent-ils l'avenir d'une façon très pessimiste.

(1) Moniteur belge du 17 avril 1961; pages 3356 et 3357.

Par contre, dans le camp des «phosphateurs» on a fait appel à des «experts» pour essayer de prouver devant les tribunaux que l'emploi des «phosphates» est un «progrès» technique apparemment uniquement destiné à satisfaire la demande expresse de la clientèle et, d'autre part, pour tenter de convaincre la Justice que le taux limite de phosphates totaux cité par l'arrêté royal du 23 mars 1961 (2,20 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur substance sèche, dégraissée, déchlorurée) serait nettement trop bas et risquerait donc de faire condamner des produits et des fabricants parfaitement honnêtes. Devant de telles constatations et une telle discordance d'opinions, il s'avérait nécessaire de faire le point.

C'est à quoi a visé la présente étude, qui, en dehors de toute idée préconçue, sauf celle de la nécessité de faire respecter l'honnêteté du commerce et les droits des consommateurs, a essayé d'apporter au débat des données de bases indispensables.

#### PLAN DE L'ÉTUDE

- 1) Insuffisance des analyses anciennes
- 2) Analyses de jambons et d'épaules crus
- 3) Analyses de jambons et d'épaules cuits de façon traditionnelle ou sans additifs
- 4) Analyses de jambons et d'épaules cuits avec additifs divers
- 5) Analyses de jambons du commerce
- 6) Conclusions générales à tirer de ces chiffres analytiques
- 7) Propositions de critères pour une législation sur les jambons

##### 1) INSUFFISANCE DES ANALYSES ANCIENNES

Si l'on essaie d'établir des normes analytiques pour les jambons cuits en se basant sur les données anciennes de la littérature et par exemple sur les chiffres publiés dans les différentes éditions de KÖNIG: «Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel», on constate rapidement que la plupart de ces quelques données sont incertaines et souvent même inutilisables. Les analyses y sont fréquemment incomplètes et certains chiffres sont manifestement faux (notamment plusieurs des quelques données relatives aux teneurs en phosphore total).

Des données plus récentes ont été publiées dans diverses tables de composition des aliments mais les chiffres analytiques cités sont arrondis et peu précis. De toute façon, il s'agit généralement de compositions moyennes et non de limites.

Par exemples:

- 1956 — W. HEUPKE et G. ROST — Was enthalten unsere Nahrungsmittel? — Frankfurt a/ Main  
 1957 — Voorlichtingsbureau voor de Voeding — Nederlandse Voedingsmiddelen Tabel. (N. B. Diverses éditions ont été faites de ces tables)  
 1961 — L. RANDOIN et coll. — Tables de composition des aliments  
 1963 — Agricultural Research Services (USA) — Composition of foods.

D'autre part, il y a lieu de tenir compte qu' *à priori*, rien ne prouve que les compositions n'aient pas changé depuis l'époque où furent effectuées certaines anciennes analyses.

En effet, depuis plus d'un demi-siècle, il y a eu une évolution manifeste tant dans les procédés et la direction de sélection des races de porcs que dans les conditions d'élevage et de nutrition de ces animaux. Certains affirment que ces modifications auraient pu entraîner des changements de composition centésimale. Il y a lieu d'ajouter à cela les divers traitements nouveaux appliqués avant l'abattage (antibiotiques, hormones, etc.) destinés non seulement à améliorer ou à accélérer l'engraissement mais aussi parfois à «gonfler» littéralement d'eau les bêtes au moment de la vente.

Enfin les conditions techniques de l'abattage lui-même, celles des manipulations, de l'entreposage des carcasses et des traitements de la viande, ont subi d'importantes modifications spécialement ces toutes dernières années. Or, il ne peut être exclu sans preuves que l'amélioration des conditions de transport du bétail, les progrès dus à l'abattage en chaîne, l'emploi généralisé du froid et celui croissant de la congélation rapide, l'augmentation de l'hygiène générale du travail, ainsi, enfin, que la généralisation du saumurage par injection et la mise au point des nouvelles techniques de cuisson, de maturation et d'emballage n'aient pu avoir modifié à ce point les caractéristiques des produits finis que les analyses anciennes ne soient plus du tout applicables aux jambons de fabrication loyale actuelle.

C'est pourquoi cette étude a commencé par une série d'analyses de viandes crues.

##### 2) ANALYSES DE JAMBONS ET D'ÉPAULES CRUS

Toutes les analyses citées ici ont été faites sur des échantillons prélevés par nous, soit sur des jambons ou épaules crus à l'entrée d'une usine et avant toute

Tableau 1

Numéro	Nature de l'échantillon	Humidité	Cendres	NaCl des cendres (* sur produit initial)	Matière grasse	Non gras organique sec	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sur substances sèche, dégraisée déchlorurée	Nombre de Feder	Humidité sur produit dégraisé	Cendres déchlorurées	Cendres déchlorurées sur substances sèche, dégraisée, déchlorurée
1	Jambon cru (entrée usine)	74,30	1,07	tr	3,30	21,33	0,47	2,09	3,48	76,8	1,07	4,77
2	» » » »	74,75	0,99	tr	4,00	20,26	0,42	1,97	3,68	77,9	0,99	4,65
3	» » » »	73,60	1,10	tr	3,25	22,05	0,47	2,03	3,33	76,1	1,10	4,75
4	» » » »	72,4	1,09	tr	4,71	21,80	0,49	2,14	3,32	76,0	1,09	4,76
5	» » » »	73,5	1,12	tr	4,76	20,62	0,51	2,35	3,56	77,2	1,12	5,15
6	» » » »	72,7	1,15	tr	3,16	22,99	0,53	2,20	3,16	75,1	1,15	4,76
7	» » » »	72,5	1,17	tr	3,28	23,05	0,53	2,19	3,14	74,9	1,17	4,83
8	» » » »	71,5	1,11	tr	5,00	22,39	0,50	2,13	3,19	75,3	1,11	4,72
10	» » » »	74,25	1,09	0,12*	2,13	22,53	0,48	2,03	3,29	75,9	(0,97)	(4,55)
11	» » » »	71,9	1,10	tr	5,80	21,20	0,50	2,24	3,39	76,3	1,10	4,93
12	» » » »	74,33	1,12	0,14*	3,29	21,26	0,45	2,00	3,49	76,8	(0,98)	(4,90)
13	Jambon cru	72,05	1,07	0,12*	3,60	23,28	0,43	1,79	3,09	74,7	(0,95)	(4,39)
14	» »	72,45	1,12	0,14*	4,95	21,48	0,42	1,87	3,37	76,2	(0,98)	(4,96)
15	» »	76,15	1,06	0,12*	3,74	19,05	0,41	2,05	3,99	79,1	(0,94)	(4,93)
16	» »	74,20	1,07	0,16*	1,52	23,21	0,46	1,90	3,19	75,3	(0,91)	(4,41)
17	Jambon cru, 1 nuit frigo atelier chevillage	71,5	1,10	tr	5,43	21,97	0,50	2,17	3,25	75,6	1,10	4,77
18	» » » » » »	73,4	1,07	tr	4,60	20,93	0,48	2,18	3,51	76,9	1,07	4,86
19	» » » » » »	71,5	1,15	tr	5,54	21,81	0,52	2,26	3,28	75,7	1,15	5,01
20	» » » » » »	72,7	1,11	tr	5,46	20,73	0,50	2,29	3,51	76,9	1,11	5,08
21	» » » » » »	73,18	1,23	0,12*	2,45	23,14	0,48	1,98	3,16	75,0	(1,11)	(5,05)
22	» » » » » »	72,65	1,10	0,10*	3,97	22,28	0,41	1,76	3,26	75,7	(1,00)	(4,70)
23	» » » » » »	73,30	1,20	0,07*	3,82	21,68	0,46	2,01	3,28	76,2	(1,20)	(4,76)
24	» » » » » »	74,05	1,18	0,05*	2,16	22,61	0,48	2,02	3,27	75,7	(1,18)	(4,96)
25	» » » » » »	72,72	1,13	0,08*	3,20	22,95	0,45	1,90	3,16	75,1	(1,13)	(4,69)
26	Jambon du jour, atelier chevillage	69,4	1,26	tr	4,03	25,31	0,57	2,15	2,74	72,3	1,26	4,74
27	» » » »	69,1	1,20	tr	5,23	24,47	0,54	2,10	2,83	72,9	1,20	4,67
28	J. cru, entrée usine, (sera cuit)	76,75	0,88	0,10*	1,20	21,17	0,47	2,14	3,62	77,7	(0,78)	(3,55)
29	» » »	75,25	1,00	0,10*	1,53	22,27	0,49	2,12	3,38	76,4	(0,90)	(3,88)
30	» » » »	73,80	1,06	tr	3,72	21,42	0,476	2,11	3,45	76,6	1,06	4,71
31	» » » »	75,40	1,08	tr	1,39	22,13	0,487	2,10	3,40	76,5	1,08	4,65
32	» » » »	74,25	1,12	tr	1,50	23,13	0,504	2,08	3,20	75,4	1,12	4,62
35	J. cru de piétrain (gauche n° 1)	74,7	1,11	abs.	3,08	21,11	0,51	2,30	3,54	77,0	1,11	5,00
36	1 » (droit n° 1)	74,5	1,07	abs.	3,47	20,96	0,50	2,27	3,55	77,2	1,07	4,86
37	» » (droit n° 2)	76,2	1,09	abs.	3,17	19,54	0,49	2,38	3,90	78,7	1,09	5,28
38	» » (gauche n° 2)	75,0	1,14	abs.	2,97	20,89	0,51	2,32	3,59	77,3	1,14	5,17
39	» » (droit n° 4)	75,2	1,14	abs.	2,06	21,60	0,52	2,29	3,48	76,8	1,14	5,01
40	» » (gauche n° 4)	74,3	1,13	abs.	3,12	21,45	0,51	2,29	3,46	76,7	1,13	5,00
41	» » (droit)	75,37	1,02	tr	2,14	21,47	0,45	2,00	3,35	77,0	1,02	4,54
42	» » (gauche)	75,88	0,99	tr	1,41	21,72	0,45	1,98	3,31	77,0	0,99	4,36
43	» » (droit)	75,15	1,10	tr	2,19	21,56	0,45	1,99	3,32	76,8	1,10	4,85
44	» » (gauche)	75,36	1,08	tr	2,61	20,95	0,45	2,04	3,42	77,4	1,08	4,90
	Moyennes J. crus, race ordinaire (31 éch.)	73,21	1,11		3,60	21,78	0,480	2,075	3,32	75,9	1,07	4,74
	Moyennes J. crus piétrain (10 éch.)	75,17	1,09		2,62	21,13	0,484	2,186	3,49	77,2	1,09	4,90

Tableau II

Numéro	Nature de l'échantillon	Humidité	Cendres	NaCl des cendres (* sur produit initial)	Matière grasse	Non gras organique sec	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sur substances sèche, dégraissée, déchlorurée	Nombre de Fedler	Humidité sur produit dégraissé	Cendres déchlorurées	Cendres déchlorurées sur substances sèche, dégraissée, déchlorurée
50	Epaule crue, entrée usine	72,2	0,99	tr	7,56	19,25	0,43	2,12	3,75	78,1	0,99	4,89
51	» » » »	72,7	0,96	tr	6,50	19,84	0,43	2,07	3,66	77,8	0,96	4,62
52	» » » »	72,4	1,09	tr	5,17	21,34	0,47	2,10	3,39	76,3	1,09	4,86
53	» » » »	73,7	1,05	tr	5,95	19,30	0,47	2,31	3,81	77,5	1,05	5,16
54	» » » »	73,2	1,02	tr	7,11	18,67	0,46	2,34	3,92	78,8	1,02	5,18
55	» » » »	74,8	1,08	tr	3,20	20,92	0,48	2,18	3,57	77,3	1,08	4,91
56	» » » »	73,75	1,07	0,12 *	4,40	21,78	0,42	1,83	3,39	77,1	(1,07)	(4,68)
57	» » » »	70,85	1,00	0,10 *	7,25	20,90	0,42	1,92	3,39	76,4	(1,00)	(4,57)
58	» » » »	76,00	1,00	0,10 *	3,15	19,85	0,40	1,92	3,82	78,5	(1,00)	(4,80)
59	» » » »	73,85	1,10	0,10 *	4,37	20,68	0,43	1,97	3,57	77,2	(1,10)	(5,05)
60	» » » »	73,60	1,01	0,12 *	4,05	21,34	0,40	1,79	3,44	76,7	(1,01)	(4,52)
61	» » » »	74,15	1,02	0,14 *	5,35	19,48	0,41	2,00	3,81	78,3	(1,02)	(4,98)
62	Ep. crue, atelier chevillage	68,70	1,10	0,10 *	8,84	21,36	0,41	1,83	3,22	75,4	(1,10)	(4,90)
63	» » » »	63,75	1,00	0,15 *	15,70	19,55	0,40	1,95	3,26	75,6	(1,00)	(4,87)
64	» » » »	74,80	1,10	0,12 *	3,33	20,77	0,44	2,01	3,60	77,4	(1,10)	(5,04)
65	» » » »	65,20	1,05	0,10 *	13,45	20,30	0,40	1,87	3,21	75,3	(1,05)	(4,92)
66	» » » »	72,95	1,03	0,15 *	6,05	19,97	0,40	1,90	3,65	77,6	(1,03)	(4,90)
67	Ep. crue, entrée usine (sera cuite)	76,98	0,95	0,10 *	1,69	20,38	0,41	1,92	3,78	78,3	(0,85)	(4,00)
68	» » » »	76,00	1,00	0,10 *	2,92	20,08	0,46	2,18	3,78	78,3	(0,90)	(4,28)
69	» » » »	74,9	1,06	tr	4,10	19,94	0,48	2,29	3,76	78,1	1,06	5,05
70	» » » »	76,8	1,06	tr	2,31	19,83	0,47	2,25	3,87	78,6	1,06	5,07
71	» » » »	76,8	1,07	tr	2,20	19,93	0,45	2,14	3,85	78,5	1,07	5,10
Moyennes		73,09	1,04		5,6	20,25	0,43	2,04	3,61	77,4	1,04	4,87
75	Ep. crue de piétrain (gauche porc n° 1)	74,5	1,13	tr	4,66	19,71	0,50	2,40	3,78	78,1	1,13	5,42
76	» » » (droite, porc n° 1)	74,3	1,11	tr	4,63	19,96	0,49	2,33	3,72	77,9	1,11	5,27
77	» » » (droite, porc n° 2)	75,5	1,09	tr	4,33	19,08	0,49	2,43	3,96	78,9	1,09	5,40
78	» » » (gauche, porc n° 2)	76,3	1,11	tr	3,69	18,90	0,49	2,45	4,04	79,2	1,11	5,55
79	» » » (droite, porc n° 4)	73,4	1,07	tr	5,27	20,26	0,49	2,30	3,62	77,5	1,07	5,02
80	» » » (gauche, porc n° 4)	74,4	1,07	tr	4,23	20,30	0,49	2,29	3,67	77,7	1,07	5,01
81	» » » (droite, porc n° 3)	76,66	0,98	tr	2,29	20,07	0,46	2,19	3,64	78,5	0,98	4,66
82	» » » (gauche, porc n° 3)	74,24	1,06	tr	4,18	20,52	0,46	2,13	3,44	77,5	1,06	4,91
83	» » » (droite, porc n° 5)	75,44	1,10	tr	3,02	20,44	0,46	2,14	3,50	77,8	1,10	5,11
84	» » » (gauche, porc n° 5)	74,55	1,06	tr	4,48	19,91	0,40	1,91	3,56	78,0	1,06	5,06
Moyennes — Epauls piétrain (22 éch.)		74,93	1,08		4,1	19,91	0,47	2,25	3,69	78,1	1,08	5,14
Moyenne générale des épaules crues (10 éch.)		73,66	1,05		5,1	20,14	0,44	2,10	3,63	77,6	1,05	4,95

manipulation, soit encore directement à l'atelier de chevillage au moment de la découpe. La concordance des compositions montre que les teneurs relativement élevées en phosphore constatées ne sont pas dues, comme nous l'avions craint un instant, à une injection frauduleuse de certains jambons, faite à notre insu après l'abattage.

Les méthodes analytiques utilisées n'offrent aucune particularité notable. Nous les donnons cependant, en annexe, afin de bien préciser les techniques suivies.

Le tableau I donne nos chiffres analytiques relatifs au jambon cru.

Le tableau II suivant, lui, groupe des analyses d'épaules crues.

Il est toutefois à noter que les analyses ont porté sur le maigre des jambons et épaules, préalablement débarassés de la couche superficielle et des inclusions importantes de gras.

Des chiffres analytiques obtenus, il ressort :

1° — Que l'humidité sur viande crue ne dépasse pratiquement jamais 76 % pour les jambons et n'atteint pas 77 % pour les épaules. Ces dernières sont toutefois un peu plus humides même que les produits de piétrain. Ceci ressort bien des nombres de Feder moyens :

Porc ordinaire	Nombre de Feder	
	Moyenne	Limites
Jambons crus	3,32	2,74 à 3,99
Epaules crues	» 3,61	» 3,21 à 3,92
Porc piétrain		
Jambons crus	Moyenne 3,49	Limites 3,31 à 3,90
Epaules crues	» 3,69	» 3,44 à 4,04

2° — Ces différences paraissent se refléter aussi dans les teneurs en phosphore rapportées à la viande maigre

sèche dégraissée (et déchlorurée) : P205 tot. / S. sèche dégraissée déchlorurée (1) :

Porc ordinaire	Moyenne	Limites
Jambons crus	2,07	1,90 à 2,15
Epaules crues	2,04	1,79 à 2,34
Porc piétrain		
Jambons crus	2,19	1,98 à 2,38
Epaules crues	2,25	1,91 à 2,45

3° — Il en est de même encore pour les cendres déchlorurées également rapportées à la viande maigre sèche : Cendres déchlorurées / S. sèche, dégraissée, déchlorurée (1) :

Porc ordinaire	Moyenne	Limites
Jambons crus	4,74	3,55 à 5,15
Epaules crues	4,87	4,00 à 5,18
Porc piétrain		
Jambons crus	4,90	4,36 à 5,28
Epaules crues	5,14	4,66 à 5,55

Tableau III

Numéro	Nature de l'échantillon	Humidité	Cendres	NaCl des cendres (* sur produit initial)	Matière grasse	Non gras organique sec	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sur substance sèche, dégraissée, déchlorurée	Nombre de Feder	Humidité sur produit dégraissé	Cendres déchlorurées	Cendres déchlorurées sur substance sèche, dégraissée, déchlorurée
100	Jambon cuit artisanal	67,7	4,13	3,27	4,90	23,27	0,37	1,53	2,90	71,2	0,86	3,56
101	Jambon cuit en boîte (fabr. industr.)	64,6	5,21	4,42	5,31	24,88	0,28	1,09	2,60	68,2	0,79	3,08
102	Jambon cuit industriel	67,5	3,59	2,58	8,50	20,41	0,39	1,82	3,30	73,7	1,01	4,71
103	Jambon cuit artisanal	62,7	3,27	2,24	6,30	27,73	0,42	1,46	2,26	66,9	1,03	3,58
104	Jambon cuit industriel	68,5	3,49	2,43	4,09	23,92	0,42	1,68	2,86	71,4	1,06	4,24
105	Jambon cuit industriel pur	68,3	4,08	3,03	5,48	22,14	0,38	1,71	3,08	72,2	1,05	4,52
106	Jambon cuit industriel pur	67,9	5,13	4,06	5,44	21,53	0,39	1,72	3,15	71,8	1,07	4,73
107	Jambon Prague artisanal	65,9	3,16	2,04	5,55	25,39	0,44	1,66	2,60	69,7	1,12	4,22
108	Jambon Prague artisanal	65,6	4,18	2,95	4,52	25,70	0,43	1,60	2,55	68,7	1,23	4,57
109	Jambon cuit industriel	62,96	3,75	2,65	11,06	22,23	0,37	1,59	2,83	70,8	1,10	4,71
110	Jambon cuit artisanal	64,25	3,32	2,33	9,57	22,86	0,35	1,47	2,81	71,0	0,99	4,15
111	» » »	65,64	2,03	0,80	7,91	24,42	0,41	1,60	2,68	71,2	1,23	4,80
112	» » »	62,34	6,58	5,53	7,41	23,67	0,37	1,49	2,63	67,3	1,05	4,24
113	» » »	64,3	3,59	2,44	5,83	26,28	0,46	1,68	2,45	68,2	1,15	4,20
114	» » »	66,8	3,08	2,11	7,08	23,04	0,38	1,58	2,89	71,8	0,97	4,03
115	Jambon cuit industriel	67,28	5,99	5,03	4,90	21,83	0,33	1,45	2,91	70,7	0,96	4,21
116	J. Prague industr. (préemballé)	66,5	4,20	3,33	4,73	24,57	0,39	1,54	2,70	69,8	0,87	3,42
117	Jambon cuit industriel	65,7	2,88	1,76	6,90	24,52	0,44	1,72	2,68	70,5	1,12	4,36
118	Jambon cuit artisanal	60,1	7,15	6,09	7,31	25,44	0,37	1,40	2,36	64,8	1,06	4,00
119	» » »	67,3	4,14	3,09	4,59	23,97	0,42	1,68	2,80	70,5	1,05	4,19
120	» » »	62,5	4,81	4,08	6,32	26,37	0,28	1,03	2,37	66,7	0,73	2,69

(1) Pour le calcul des cendres déchlorurées ainsi que pour celui de la substance sèche dégraissée et déchlorurée, la teneur en chlorures (calculés en NaCl) sera de préférence celle déterminée sur les cendres et non celle déterminée sur le jambon initial. Il y a des différences sensibles entre ces deux valeurs à cause d'une certaine volatilisation de chlorure à l'incinération.

De toute manière, les fluctuations constatées se situent, à de rares exceptions près, dans une marge de 10 % relatifs autour de la moyenne.

Certains avaient prétendu que les porcs piétrain étaient de composition nettement différente de celle des porcs des anciennes races (essentiellement Yorkshire croisé). Nos résultats analytiques montrent que, si différence statistique il y a, elle n'est pas importante et ne dépasse guère les limites acceptables d'erreurs analytiques.

De toute manière, le nombre de Feder de 4 semble une limite supérieure raisonnable. Nous n'avons en aucun cas trouvé même dans les viandes les plus fraîches de

nombre de Feder approchant du chiffre de 4,5, parfois mis en avant par certains experts comme valeur limite maximum.

### 3) JAMBONS CUITS SANS ADDITIFS

Après ces analyses de jambons et épaules crus, nous avons procédé à des analyses de jambons cuits purs de toute ajoutée autre que sel, épices, nitrite, nitrate (et éventuellement un peu de sucre) et cuits selon les méthodes traditionnelles (tableau III).

Tableau IV

Numéro	Nature de l'échantillon	Humidité	Cendres	NaCl des cendres (* sur jambon initial)	Matière grasse	Non gras organique sec	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sur substances sèche, dégraissée, déchlorurée	Nombre de Feder	Humidité sur produit dégraissé	Cendres déchlorurées	Cendres déchlorurées sur substances sèche, dégraissée, déchlorurée
150	Jambon cuit	68,38	2,47	1,81 *	4,80	24,35	0,39	1,56	2,73	71,8	(0,66)	2,63
151	» »	67,53	2,45	1,81 *	4,03	25,99	0,40	1,50	2,54	70,4	(0,64)	2,40
152	» »	68,35	2,36	1,76 *	3,20	26,09	0,40	1,50	2,60	70,6	(0,60)	2,25
153	» »	68,65	2,60	1,87 *	3,85	24,90	0,42	1,63	2,67	71,4	(0,73)	2,85
154	» »	68,35	2,67	1,64 *	3,30	25,68	0,41	1,53	2,52	70,7	(1,03)	3,85
155	Epaule cuite	71,20	3,47	2,63 *	2,28	23,05	0,41	1,71	3,09	72,9	(0,84)	3,51
156	» »	71,40	3,81	2,93 *	2,35	22,44	0,36	1,54	3,18	74,1	(0,88)	3,77
157	» »	71,60	3,23	2,69 *	2,30	22,87	0,35	1,50	3,13	73,3	(0,54)	2,31
158	» »	74,55	3,72	2,93 *	1,75	19,98	0,34	1,63	3,73	75,9	(0,79)	3,80
159	» »	72,50	3,15	2,65 *	3,15	21,10	0,37	1,66	3,34	74,9	(0,50)	2,25
160	Jambon cuit	71,45	3,41	2,22 *	3,57	21,57	0,38	1,67	3,31	74,1	(1,19)	5,22
161	» »	73,10	3,50	2,70 *	2,20	21,20	0,35	1,56	3,44	74,7	(1,10)	4,93
162	» »	73,05	2,73	2,05 *	3,35	20,87	0,31	1,44	3,50	76,6	(0,68)	3,15
	Moyennes Jambons cuits	66,66	3,79	2,83	5,58	23,95	0,38	1,54	2,78	70,6	0,97	3,91
	Moyennes Epaules cuites	72,25	3,48	2,77	2,37	22,01	0,37	1,61	3,29	74,2	(0,71)	3,3
165	Jamb. piétrain cuit (corr. à n° 36)	70,8	3,53	2,56	6,02	19,65	0,38	1,84	3,60	75,3	0,97	4,70
166	Ep. piétrain cuite (corr. à n° 75)	69,8	4,71	3,75	7,66	17,83	0,35	1,86	3,91	75,6	0,96	5,11
167	Jamb. piétrain cuit (corr. à n° 37)	72,1	4,02	2,97	4,01	19,87	0,40	1,91	3,63	75,1	1,05	5,02
168	Ep. piétrain (corr. à n° 78)	66,9	4,16	3,17	10,14	18,80	0,36	1,82	3,56	74,4	0,99	5,00
169	J. piétrain (porc n° 3 — corr. à n° 41)	71,73	—	3,10	2,85	—	0,42	1,88	3,21	73,8	—	—
169	» » (porc n° 3 — corr. à n° 42)	70,31	—	3,22	2,70	—	0,38	1,80	2,96	72,3	—	—
171	Ep. piétrain (porc. n° 3 — corr. à n° 81)	69,69	4,46	3,69	4,91	20,94	0,34	1,56	3,21	73,3	0,77	3,55
172	» » (porc n° 3 — corr. à n° 82)	69,34	4,77	3,80	3,60	22,29	0,43	1,85	2,99	71,9	0,97	3,14
	Moyennes piétrain	70,0	4,27	3,28	5,24	19,9	0,38	1,81	3,38	73,9	0,95	4,42

N. B. — Tous les échantillons Nos 150 à 162 ont été injectés à 15 % de saumure de sel mais sans addition quelconque de phosphates, de succédanés ou autres produits interdits ou litigieux.

La cuisson a été faite à 80° maximum à raison de 1 h par kg. En bref, préparation «honnête» mais choisie la plus favorable pour une rétention d'eau maximum.

A titre de comparaison, suivent ensuite les chiffres analytiques obtenus pour des jambons et épaules toujours sans additif illégal mais traités de façon à obtenir un maximum d'humidité après cuisson (injection de 15 % de saumure de sel et cuisson dans des conditions modérées).

Ce tableau se termine encore une fois des données relatives au piétrain (analyses Nos 165 à 172 — tableau IV).

Des différences apparaissent entre ces analyses de jam-

bons cuits et celles de la viande crue. En dehors de la teneur en sel augmentée par la préparation même, on constate une diminution sensible de l'humidité et, bien entendu, du nombre de Feder puisqu'il y est lié directement. Plus curieuse est la teneur nettement plus faible en phosphore total des produits cuits. Fallait-il croire que la cuisson est la cause d'une perte de phosphore ? Pour le vérifier on a procédé à quelques essais de cuisson avec analyses comparatives de la matière première et du même produit fini (tableau V).

Tableau V

Numéro	Nature de l'échantillon	Humidité		NaCl des cendres (* sur produit initial)	Matière grasse	Non gras organique sec	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sur substance sèche, dégraissée déchlorurée,	Nombre de Feder	Humidité sur produit dégraissé		Cendres déchlorurées	Cendres déchlorurées sur substance sèche, dégraissée, déchlorurée
180	Morceau de viande de porc	73,15	1,01	0,11 *	5,43	20,41	0,42	1,97	3,43	77,4	(0,90)	4,22	
181	le même, cuit	70,23	1,08	0,08 *	3,34	25,35	0,38	1,44	2,67	72,7	(1,00)	3,79	
182	Jambon cru	73,88	1,07	0,02 *	5,15	19,90	0,40	1,91	3,52	77,9	(1,05)	5,01	
183	le même, cuit avec sel	69,26	3,04	2,52 *	2,75	24,95	0,34	1,33	2,71	71,2	(0,52)	(2,04)	
30	Jambon cru	73,80	1,06	tr	3,72	21,42	0,476	2,11	3,45	76,6	1,06	4,71	
184	le même, cuit (fabr. industr.)	69,80	2,96	1,16 <sup>(1)</sup>	5,80	21,44	0,39	1,67	3,25	74,1	1,80	7,74 <sup>(1)</sup>	
31	Jambon cru	75,40	1,08	tr	1,39	22,13	0,487	2,10	3,40	76,5	1,08	4,65	
185	le même, cuit (fabr. industr.)	72,50	3,36	1,40 <sup>(1)</sup>	3,30	20,84	0,40	1,75	3,47	75,0	1,96	8,59 <sup>(1)</sup>	
32	Jambon cru	74,25	1,12	tr	1,50	23,13	0,504	2,08	3,20	75,4	1,12	4,62	
186	le même, cuit (fabr. industr.)	71,65	3,37	1,41 <sup>(1)</sup>	3,30	21,68	0,40	1,69	3,30	74,1	1,96	8,29 <sup>(1)</sup>	
67	Epaule crue	76,98	0,95	0,10 *	1,69	20,38	0,41	1,92	3,78	78,3	(0,85)	4,00	
187	la même, cuite (fabr. industr.)	70,85	4,48	3,86 *	4,35	20,32	0,31	1,48	3,58	74,1	(0,62)	(2,96)	
68	Epaule crue	76,00	1,00	0,10 *	2,92	20,08	0,46	2,19	3,78	78,3	(0,90)	4,28	
188	la même, cuite (fabr. industr.)	68,55	4,33	3,74 *	6,30	20,82	0,30	1,40	3,20	73,2	(0,59)	(2,75)	
28	Jambon cru	76,75	0,88	0,10 *	1,20	21,17	0,47	2,14	3,62	77,7	(0,78)	3,55	
189	le même, cuit (fabr. industr.)	70,84	3,19	2,63 *	4,32	21,65	0,31	1,39	3,19	74,0	(0,56)	(2,52)	
29	Jambon cru	75,25	1,00	0,10 *	1,53	22,27	0,49	2,12	3,38	76,4	(0,90)	3,88	
190	le même, cuit (fabr. industr.)	69,85	3,14	2,63 *	5,85	21,16	0,35	1,61	3,22	74,2	(0,51)	(2,35)	
69	Epaule crue	74,9	1,06	tr	4,10	19,94	0,48	2,29	3,76	78,1	1,06	5,05	
191	la même, cuite (prép. industr.)	69,4	4,65	3,62	5,90	20,05	0,37	1,76	3,46	73,8	1,03	4,89	
70	Epaule crue	76,8	1,06	tr	2,31	19,83	0,47	2,25	3,87	78,6	1,06	5,07	
192	la même, cuite (prép. industr.)	70,7	3,89	2,86	4,17	21,24	0,39	1,75	3,33	73,8	1,03	4,63	
71	Epaule crue	76,8	1,07	tr	2,20	19,93	0,45	2,14	3,85	78,5	1,07	5,10	
193	la même cuite (prép. industr.)	70,0	3,84	2,79	5,73	20,43	0,40	1,86	3,43	74,3	1,05	4,89	
Moyennes:													
	viande crue	75,33	1,03	0,04	2,76	20,88	0,46	2,10	3,58	77,4	0,99	4,51	
	viande cuite	70,30	3,44	2,39	4,59	21,66	0,36	1,59	3,23	73,7	1,05	4,62	

(1) Les analyses 184, 185 et 186 ont été effectuées ensemble dans un même laboratoire. Il semble que les incinérations aient été faites à température trop haute, d'où perte de Cl<sup>-</sup> et cendres déchlorurées trop élevées.

Par contre les dosages de chlorure marqués \* ont été faits sur le jambon et non sur les cendres. Dans ce cas les cendres déchlorurées, marquées (...), sont généralement trop faibles.

N. B. — Toutes les viandes utilisées dans cette série d'analyses provenaient de Yorkshire croisé (race belge habituelle).

Sauf les échantillons 181 et 183, cuits au laboratoire, tous les autres échantillons cuits (jambons et épaules) ont été traités «industriellement» en essayant de favoriser le plus possible la rétention d'eau (cuisson à température relativement basse) mais sans aucune addition de produits autres que les produits traditionnels licites (sel, épices, sucre, nitrate, nitrite).

Les chiffres donnés ci-dessus pour les produits cuits sont donc des maxima en ce qui concerne l'humidité et le nombre de Feder.

Les résultats se passent de commentaires et prouvent que toute référence au taux de phosphore d'une viande crue est sans valeur en ce qui concerne la viande cuite. Alors que la teneur moyenne en P205 des viandes crues était de 0,48 % pour les jambons (limites 0,41 et 0,57), soit rapporté à la viande sèche dégraissée et déchlorurée: 2,1 % (limites 1,76 et 2,38) et de 0,44 % pour les épaules (limites 0,40 et 0,50), soit sur substance sèche dégraissée déchlorurée: 2,1 % comme pour les jambons (limites 1,79 et 2,45), après cuisson «honnête» ces chiffres deviennent respectivement :

- a) Jambons cuits : Moyenne 0,38 Limites 0,28 et 0,46  
 b) Epaulles cuites : » 0,37 » 0,31 et 0,41

soit, rapportés à la substance sèche dégraissée déchlorurée :

- a) Jambons : Moyenne 1,5% Limites 1,03 et 1,82  
 b) Epaulles : » 1,6% » 1,44 et 1,71

Pour les piétrains, on a pour jambons et épaules :

- P205 : Moyenne 0,38 Limites 0,34 et 0,43  
 P205/s.s.dégr.déchl. » 1,8% » 0,56 et 1,91

Il y a donc très nette diminution des teneurs en phosphore total. En outre, il semble qu'on puisse même utiliser (au moins en première approximation) les mêmes chiffres moyens pour tous les produits cuits, soit :

- P205 total : 0,38 %  
 P205 tot. / S.S.dégr.déchl. : 1,7 %

et en tous cas les mêmes limites supérieures de 0,46 % et 1,9 % respectivement.

Tous ces chiffres confirment une fois de plus, si nécessaire, la mansuétude et la prudence de la limite légale de 2,2 % fixée par la loi belge pour le P205 sur substance sèche, dégraissée, déchlorurée.

A ce sujet, il y a lieu de remarquer que les experts allemands font plus volontiers état du P Zahl qui est le rapport du même P205 total rapporté cette fois à la matière azotée totale. Quelques contrôles faits par nous indiquent que le P Zahl est un peu plus élevé que le rapport belge mais qu'il est de toute manière exclu qu'il dépasse la valeur de 2,2 et même 2,3 % comme il a parfois été prétendu par certains experts. Dans nos

contrôles, nous n'avons jamais atteint, même pour ce rapport majoré, la limite de 2,2 %

Ajoutons pour terminer que les cendres déchlorurées restent normalement aux environs de 1 % sur jambons cuits soit aux environs de 4,5 avec maximum constaté (mais exceptionnel) de 5,22 pour la même caractéristique rapportée au jambon sec dégraissé déchloruré.

Concernant les résultats aberrants et certainement inexactes de cette dernière valeurs pour 3 analyses (Nos 184, 185 et 186) voir la remarque (1) au bas du tableau v. Tous ces commentaires prendront une valeur plus grande encore à la lumière des résultats suivants.

#### 4) JAMBONS PHOSPHATÉS

Passons maintenant à l'examen de jambons traités aux polyphosphates (Tableau vi).

Pour certains, le mode de traitement ayant été noté, nous signalons les quantités et teneurs de saumure employées; pour une autre série, dans une autre usine (Nos 221 à 240) l'injection ayant été faite d'une façon incertaine, tout ce que nous pouvons dire c'est que les produits ont tous été phosphatés plus ou moins, quoique de façon modérée en moyenne.

Enfin, une dernière série d'analyses du tableau vi (Nos 241 à 253) se réfère à des jambons phosphatés mais pour lesquels on n'a pas eu de données sur la composition de la saumure ni sur le taux d'injection. Tout ce qui peut être dit au sujet de ces préparations c'est que le traitement consistait généralement en une injection à peu près à refus d'une saumure à environ 1 % de polyphosphates. (Ceci correspondait sans doute à l'addition au jambon d'environ 1 à 2 g de phosphates par kg de produit fini).

Le tableau suivant (Tableau vii) donne d'abord des analyses de jambons traités avec divers additifs autres que les «phosphates». Sans doute (nous en sommes même sûrs) y a-t-il d'autres additifs proposés par les firmes spécialisées et utilisées par les charcutiers. Les analyses citées suffisent cependant à montrer que ces additifs «ersatz» des phosphates ne donnent pas plus d'hydratation des jambons finis et ceci explique vraisemblablement pourquoi les «phosphates» gardent tant d'attrait pour certains fabricants.

#### 5) JAMBONS DIVERS DU COMMERCE

Une deuxième série d'analyses, reprises dans ce tableau vii (analyses 270 à 293), concerne des jambons traités par un mélange des additifs précédents ou d'autres du

Tableau VI

Numéro	Nature de l'échantillon		Humidité	Cendres	NaCl des cendres (* sur produit initial)	Matière grasse	Non gras organique sec	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total *	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sur substances sèche, dégraisée, déchlorurée	Nombre de Feder	Humidité sur produit dégraisé	Cendres déchlorurées	Cendres déchlorurées sur substances sèche, dégraisée, déchlorurée
198	J. Prague industr. (très faiblement phosphaté)		68,5	3,37	2,43	6,12	22,01	0,36	1,57	3,11	72,9	0,94	4,10
199	J. cuit industr.		69,0	3,73	2,88	8,26	19,01	0,33	1,66	3,62	75,2	0,85	4,28
200	Epaules et jambons injectés de 15 % de leurs poids de saumure à 0,87 % de «phosphates».	E	71,95	2,92	2,65*	4,80	20,33	0,27	1,31	3,53	75,6	(0,27)	(1,32)
201		E	73,70	3,90	3,45*	3,82	18,58	0,30	1,58	3,96	76,6	(0,45)	(2,36)
202		J	72,42	3,58	3,22*	2,64	21,36	0,41	1,90	3,39	74,4	(0,36)	(1,66)
203		E	73,95	5,45	4,10*	4,30	16,30	0,54	3,06	4,53	77,3	(0,35)	(2,10)
204		E	72,88	3,62	3,46*	5,14	18,36	0,39	2,11	3,96	76,8	(0,16)	(0,86)
205		E	75,55	5,05	4,10*	1,75	17,65	0,72	3,80	4,28	76,9	(0,95)	(5,11)
206		E	74,24	4,90	3,80*	2,85	18,01	0,42	2,20	4,12	76,4	(1,10)	(5,75)
207		E	75,65	5,35	4,10*	2,10	16,90	0,41	2,26	4,47	77,3	(1,25)	(6,89)
208		E	75,50	4,46	3,51*	2,93	17,11	0,42	2,32	4,41	77,8	(0,95)	(5,26)
209		E	75,45	4,37	3,39*	3,34	16,84	0,52	2,90	4,48	78,1	(0,98)	(5,50)
210		E	72,16	4,88	4,68*	2,90	20,06	0,57	2,80	3,59	74,3	(1,20)	(5,64)
211		E	73,12	5,38	4,38*	2,81	18,69	0,39	2,00	3,91	75,2	(1,00)	(5,08)
212		J	71,25	3,84	3,51*	2,75	22,16	0,42	1,80	3,21	73,3	(1,33)	(5,66)
213		Jambons traités comme ci-dessus mais injectés de 18 % de leur poids de saumure		70,50	2,46	2,24*	4,60	22,44	0,37	1,63	3,14	73,9	(1,22)
214			70,25	4,41	3,39*	2,72	22,62	0,39	1,65	3,10	72,2	(1,02)	(4,31)
215			73,29	3,20	2,34*	2,90	20,61	0,35	1,63	3,55	75,5	(0,96)	(4,45)
216			71,21	3,66	2,74*	5,24	19,89	0,48	2,30	3,58	75,1	(0,92)	(4,42)
217	Epaule — idem		74,40	4,48	4,27*	2,16	18,96	0,44	2,29	3,92	76,0	(1,21)	(5,99)
218	Epaules — même traitement mais injection à 20 % du poids de saumure à 1,3 % de «phosphates»		75,00	4,76	4,50*	2,50	17,74	0,36	2,00	4,22	76,9	(0,26) ?	(1,44)
219			73,90	5,73	4,97*	4,55	15,82	0,39	2,33	4,67	77,4	(0,76) ?	(4,58)
220			73,55	4,05	3,50*	3,65	18,75	0,41	2,13	3,92	76,3	(0,55) ?	(2,84)
221	Jambons plus ou moins phosphatés, provenants d'une seule et même usine. (Echantillons prélevés soit en usine soit chez des détaillants).		68,9	3,77	2,21	5,45	21,88			3,15	72,9	1,56	6,65
222			68,4	3,49	2,36	4,42	23,69	0,45	1,81	2,89	71,6	1,13	4,74
223			66,9	5,16	3,73	9,31	18,63			3,59	73,8	1,43	7,67
224			65,1	3,10	2,00	9,57	22,23			2,92	72,0	1,10	4,94
225			69,5	4,68	3,09	8,18	17,64			3,93	75,7	1,59	9,01
226			66,9	5,26	3,43	6,40	21,44			3,12	71,5	1,83	8,53
227			64,2	5,03	3,30	8,40	22,37			2,86	70,0	1,73	7,17
228			69,7	4,52	2,84	5,20	20,58			3,38	73,5	1,68	7,54
229			66,0	5,45	4,17	6,49	22,06	0,57	2,45	2,99	70,5	1,28	5,15
230			68,2	5,09	3,68	7,22	19,49	0,68	3,25	3,49	73,5	1,41	6,25
231			70,2	4,40	2,83	6,09	19,31	0,63	3,02	3,63	74,7	1,57	7,52
232			67,1	3,95	2,31	6,90	22,05	0,70	2,95	3,04	72,1	1,64	6,92
233			66,5	3,47	2,13	5,33	24,70	0,58	2,23	2,70	70,2	1,34	5,15
234			66,7	3,41	2,04	3,40	26,49	0,58	2,08	2,52	69,0	1,37	4,92
235			68,2	3,57	1,94	5,92	22,31	0,71	2,97	3,05	72,4	1,61	6,73
236			67,1	3,98	2,44	6,58	22,34	0,67	2,81	3,00	71,8	1,54	6,45
237			70,8	4,63	2,88	4,36	20,21	0,79	3,60	3,50	74,0	1,75	7,97
238		69,9	5,82	3,87	5,70	18,58	0,87	4,24	3,76	74,1	1,95	9,50	
239		70,0	3,68	2,25	4,99	21,33	0,62	2,72	3,28	73,6	1,43	6,28	
240		62,9	5,73	4,44	5,76	25,61	0,54	2,01	2,45	66,7	1,29	4,80	

Tableau VI (suite)

Numéro	Nature de l'échantillon		Humidité	Cendres	NaCl des cendres (* sur produit initial)	Matière grasse	Non gras organique sec	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sur substances sèche, dégraissée, déchlorurée	Nombre de Feder	Humidité sur produit dégraissé	Cendres déchlorurées	Cendres déchlorurées sur substances sèche, dégraissée, déchlorurée
241	Jambons et épaules phosphatés (doses inconnues exactement mais voisines, en principe, de 1,5 g par kg de jambon), fabrication d'une même usine ?	J	77,87	4,14	3,04*	2,74	15,25	0,45	2,75	5,10	80,1	(1,10)	(6,72)
242		J	69,70	2,88	1,76*	2,13	25,29	0,55	2,08	2,75	71,2	(1,12)	(4,24)
243		J	74,96	4,50	3,90*	6,55	13,99	0,37	2,54	5,35	80,2	(0,60)	(4,11)
244		E	77,55	4,38	3,04*	1,81	16,26	0,62	3,52	4,76	79,0	(1,34)	(7,61)
245		E	77,15	4,33	3,10*	2,13	16,39	0,39	2,21	4,70	78,8	(1,23)	(6,98)
246		E	76,16	4,56	3,51*	3,06	16,22	0,43	2,49	4,69	78,6	(1,05)	(6,07)
247		E	72,43	4,02	3,04*	3,70	19,85	0,43	2,06	3,64	75,2	(0,99)	(4,75)
248		E	74,30	5,07	4,07*	3,30	17,33	0,41	2,23	4,28	76,8	(1,00)	(5,46)
249		E	76,25	4,95	4,00*	2,61	16,19	0,41	2,39	4,68	78,3	(0,95)	(5,54)
250		E	74,40	5,02	3,97*	2,00	18,58	0,39	1,98	4,00	75,9	(1,05)	(5,34)
251		E	76,40	5,20	3,68*	7,60	10,80	0,48	3,89	7,07	82,7	(1,52)	(12,33)
252		E	68,50	3,54	2,75*	6,30	21,66	0,47	2,10	3,16	73,1	(0,79)	(3,51)
253		E	72,30	4,26	3,15*	5,24	18,20	0,49	2,53	3,97	76,3	(1,11)	(5,74)

commerce avec des doses limitées de phosphates. On voit que dans ces conditions le taux d'hydratation est supérieur et permet, moyennant une certaine «modération», de rester même en deçà de la limite de 2,20, fixée par la loi belge pour le taux de P205 rapporté à la matière sèche dégraissée, déchlorurée.

Enfin, et comme précédemment, cette série d'analyses se termine par des chiffres relatifs à des produits de piétrain (Nos 300 à 311).

#### 6) CONCLUSIONS GÉNÉRALES TIRÉES DES CHIFFRES ANALYTIQUES

La première conclusion à tirer de nos analyses est, nous l'avons déjà dit, qu'il y a lieu de distinguer nettement les chiffres analytiques des jambons cuits de ceux des viandes crues. Ces derniers ne peuvent pas servir de références valables pour l'expertise de produits cuits dont l'humidité, la teneur en P205 et en cendres déchlorurées sont nettement diminuées par la cuisson.

Deuxième conclusion : les différences de composition souvent annoncées entre jambons et épaules d'une part et entre produits de porcs traditionnels et de porcs piétrain d'autre part, paraissent effectivement mises en évidence par nos résultats mais elles sont faibles et ne jouent guère pour des expertises isolées. Il y aura toutefois lieu de veiller soit à fixer d'éventuelles normes

pour jambons assez largement pour englober les diverses variétés rencontrées dans le marché, soit mieux, sans doute, de fixer des limites selon les types de jambons cuits.

Troisième conclusion: on a souvent prétendu (et surtout au cours de plaidoiries) que le nombre de Feder normal du jambon était de 4 et même parfois montait jusqu'à 4,5. Il n'en est rien. Si la viande crue atteint parfois un Feder de 4, aucun des jambons cuits honnêtes contrôlés (y compris ceux traités en vue d'obtenir ou de conserver un maximum d'hydratation) n'a atteint la valeur 4. La valeur moyenne générale trouvée a été de 3, mais, selon le type de jambon, oscille entre 2,8 et 3,4. Le maximum maximum observé a été de 3,91 (épaule de piétrain).<sup>(1)</sup>

Quatrième conclusion: le rapport de phosphore (P205 total sur substance sèche dégraissée déchlorurée) n'a jamais atteint 2. La limite légale belge de 2,20 maximum est donc parfaitement justifiée et devrait même logiquement être abaissée (par exemple à 2,00).

Cinquième conclusion: les cendres déchlorurées sont précieuses car elles indiquent immédiatement non seulement toute ajoutée importante de phosphates mais

<sup>(1)</sup> Par contre, pour les jambons et surtout pour les épaules phosphatées, le Feder peut monter jusqu'à 4,5 et plus (maximum exceptionnel constaté: 7.0 pour l'analyse n° 251).

encore d'autres produits laissant un résidu minéral à l'incinération. Il serait en outre intéressant sans doute de compléter cette détermination par un dosage de l'alcalinité des cendres (en provenance de sels alcalins comme les gluconates ou citrates).

Tout jambon dont les cendres déchlorurées (calculées sur substance sèche dégraissée déchlorurée) dépassent nettement 5 est à considérer comme suspect. Si cette valeur dépasse 5,5 on peut affirmer qu'il y a addition de composés minéraux (vraisemblablement de phosphates, mais ceci sera contrôlé par le rapport de phosphore).

Pour étayer plus clairement ces conclusions, nous donnons ci-dessous un petit tableau synoptique de nos chiffres analytiques utiles.

#### 7) PROPOSITION DE NORMES POUR LES JAMBONS CUIITS

Sur la base des pratiques traditionnelles et des données analytiques qui précèdent, voici les règles et critères que nous proposons pour une réglementation des jambons cuits :

#### Opérations licites

Avant cuisson, le jambon ne pourra être l'objet que des opérations suivantes:

Parage

Désossage

Fumage éventuel

Saumurage. Ce dernier pourra facultativement être remplacé par l'injection (piquage) en plein muscle ou, selon les cas, par les artères fémorale ou humérale. La saumure utilisée pour le saumurage ou l'injection sera exclusivement composée d'eau, de sel de cuisine, d'épices et d'aromates. Seraient éventuellement tolérés :

- 1) dans des limites légales, le nitrate de potassium et le nitrite de sodium (en Belgique, actuellement 0,2 et 0,05 %);
- 2) l'addition de saccharose à la saumure à la dose maximum de 4 kg pour 100 kg de NaCl;
- 3) l'addition de glutamate sodique à un taux correspondant au maximum à 2 g par kg de jambon;
- 4) l'emploi d'acide ascorbique conformément aux tolérances admises par ailleurs pour les viandes préparées et charcuteries.

TABLEAU SYNOPTIQUE ET RÉSUMÉ DES RÉSULTATS OBTENUS

Pour chaque donnée analytique nous donnons 3 nombres qui sont, dans l'ordre: minimum, *moyenne* et maximum

Nombre d'analyses	Nature des produits	Humidité sur produit dégraissé	P205 total sur subst. sèche, dégraissée, déchlorurée	Cendres déchlor. sur subst. sèche, dégraissée, déchlorurée	Nombre de Feder
<b>Produits crus</b>					
31	Jambon normal	72,3 — 75,9 — 79,1	1,76 — 2,08 — 2,35	3,55 — 4,74 — 5,15	2,74 — 3,32 — 3,99
22	Epaule normale	75,3 — 77,4 — 78,8	1,79 — 2,04 — 2,34	4,00 — 4,87 — 5,18	3,21 — 3,61 — 3,92
10	Jambon piétrain	76,7 — 77,2 — 78,7	1,98 — 2,19 — 2,38	4,36 — 4,90 — 5,28	3,31 — 3,49 — 3,90
10	Epaule piétrain	77,5 — 77,6 — 79,2	1,91 — 2,10 — 2,45	4,66 — 4,95 — 5,55	3,44 — 3,63 — 4,04
	<i>Moyenne générale</i>	76 à 77	2,1	4,9	3,5
<b>Produits cuits</b>					
29	Jambon normal	64,8 — 70,6 — 76,6	1,03 — 1,54 — 1,82	2,25 — 3,91 — 5,22	2,26 — 2,78 — 3,50
5	Epaule normale	72,9 — 74,2 — 75,9	1,50 — 1,61 — 1,71	2,25 — 3,2 — 3,80	3,09 — 3,29 — 3,73
4	Jambon piétrain	74,1	1,86 — 1,91	4,70 — 4,9 — 5,02	2,96 — 3,37 — 3,63
4	Epaule piétrain	73,8	1,82 — 1,86	3,14 — 4,2 — 5,11	2,99 — 3,42 — 3,91
	<i>Moyenne générale</i>	73	1,7	3,9	
<b>Prod. phosphatés</b>					
	Anal. 198 à 240	66,7 — 74,1 — 78,1	1,31 — 2,78 — 4,24	0,86 — 6,69 — 9,50	2,45 — 3,16 — 4,67
	Anal. 241 à 253	71,2 — 77,4 — 82,7	1,98 — 2,39 — 3,89	3,51 — 5,48 — 12,33	2,75 — 3,74 — 7,07
<b>Prod. traités divers</b>					
	Anal. 254 à 311 (épaules surtout)	70,7 — 75,0 — 79,2	1,20 — 2,10 — 2,65	0,72 — 5,46 — 11,09	2,55 — 3,22 — 4,46

La cuisson sera effectuée à coeur à une température minimum de 70°C (3/4 h à 1 heure de cuisson par kg de jambon) (1).

#### *Critères pour le jambon cuit*

- a) Le jambon cuit ne pourra présenter un nombre de Feder (rapport de l'humidité à la viande sèche, dégraissée, déchlorurée) supérieur à 3,6 pour les jambons proprement dits et à 3,8 pour les jambons d'épaule.
- b) Le rapport de phosphore total (P total des cendres exprimé en P205 et rapporté à la viande sèche, dégraissée, déchlorurée) ne peut dépasser 2,0.
- c) A titre de critère complémentaire, on pourra considérer comme normal un rapport des cendres déchlorurées à la viande sèche, dégraissée, déchlorurée ne dépassant pas 5 et comme correspondant à un jambon falsifié ou traité indûment un rapport dépassant 5,5.

En admettant de tels critères, nous estimons que l'on décèlera aisément les jambons traités de façon anormale et que, par voie de conséquence, on découragera les fraudes et la concurrence déloyale.

## ANNEXES

### A. MÉTHODES UTILISÉES

#### 1) Prélèvement de l'échantillon

L'échantillon sera d'au moins 200 g, prélevé, si possible, sous forme de tranche épaisse dans le coeur du jambon. Il y a, en tous cas, lieu d'éviter les échantillons dans l'entame ou la crosse, trop souvent hétérogènes.

Toute précaution sera prise pour éviter ou contrôler les pertes d'eau par évaporation (récipient hermétique, pesée de l'échantillon à l'emballage).

#### 2) Préparation de l'échantillon

L'échantillon (éventuellement repesé pour déceler les pertes d'eau par évaporation) sera haché finement (turmix ou moulinette) et bien homogénéisé. Travailler rapidement et mettre sans tarder le produit de mouture en flacon soigneusement bouché. Procéder à la mise en route des dosages sans traîner.

*Remarque.* — Sauf s'il s'agit d'un échantillon officiel à traiter intégralement, il y a, selon nous, intérêt à travailler uniquement sur le maigre en éliminant mécaniquement les tissus gras séparables des muscles; spécifier alors au bulletin d'analyse: «sur maigre».

#### 3) Humidité

Sécher à 105°C un pèse-matière bas de 5 cm de diamètre environ. Tarer et y peser environ 10 g de viande au ctg près.

Sécher à 105°C à poids constant (une nuit). Calculer en % et exprimer le résultat avec 1 décimale.

#### 4) Cendres

Calciner une capsule en porcelaine de 7 à 8 cm de diamètre. Après refroidissement en exsiccateur tarer au 0,1 mg. Y peser environ 10 g de viande au ctg près. Sécher à l'étuve à 105°C une nuit. On peut repeser à ce moment (contrôle de l'humidité en pèse-matière).

Calciner à 450°C. Si les cendres sont grises, reprendre avec un peu d'alcool, flamber et recalciner sans dépasser 500°C. Recommencer éventuellement l'opération jusqu'à cendres blanches. Refroidir en exsiccateur. Peser et exprimer le résultat en % avec 2 décimales.

#### 5) Chlorures des cendres en NaCl

Prendre les cendres obtenues en 4) avec de l'eau distillée bouillante en plusieurs fois, mais, au total, avec moins de 50 ml. Transvaser la solution et les lavages dans un ballon jaugé de 100 ml (entonnoir). Rincer ensuite méthodiquement en plusieurs fois la capsule et l'entonnoir avec NO<sub>3</sub>H environ N (maximum total de 50 ml) en transvasant les lavages dans le ballon jaugé de 100. Refroidir à température ambiante et porter à 100. Mélanger. Filtrer sur filtre plat de 9 cm (type Durieux rouge).

25 ml du filtrat serviront à doser les chlorures par Carpentier Volhardt en tenant compte de l'acide nitrique déjà ajouté.

Exprimer le résultat en % avec 2 décimales.

#### 6) Dosage du P205 total

Pipeter 25 ml du filtrat obtenu en 5) dans un bécher de 250 ml. Ajouter 1 ml NO<sub>3</sub>H densité 1,4. Evaporer pres-

(1) En effet, en admettant des températures inférieures, on ne réaliserait plus certainement la pasteurisation et l'on risquerait de laisser survivre et ultérieurement se développer des germes pathogènes en provenance des carcasses.

Tableau VII

Numéro	Nature de l'échantillon	Humidité	Cendres	NaCl des cendres (* sur produit initial)	Matière grasse	Non gras organique sec	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sur substance sèche, dégraissée, déchlorurée	Nombre de Fedter	Humidité sur produit dégraissé	Cendres déchlorurées	Cendres déchlorurées sur substance sèche, dégraissée, déchlorurée
254	Ep. traitée au Sorbitol (10 % dans saumure)	71,70	3,51	3,21*	3,02	21,77	0,28	1,20	3,24	73,9	(0,30)	(1,35)
255	» » » » » » » »	74,52	5,25	3,04*	2,53	17,70	0,28	1,40	3,74	76,4	(2,21)	(11,09)
256	» » » » » » » »	74,09	3,43	3,04*	2,43	20,05	0,26	1,22	3,62	75,9	(0,39)	(1,90)
257	» » » sorbate de potasse	71,30	4,00	3,09*	3,32	21,38	0,31	1,40	3,19	73,7	(0,91)	(4,08)
258	» » » » (2 % dans saumure)	69,35	4,07	3,04*	2,70	23,88	0,30	1,20	2,78	71,3	(1,03)	(4,13)
259	» » » » » » » »	71,93	4,17	3,39*	3,83	20,07	0,32	1,50	3,44	74,8	(0,78)	(3,74)
260	» » à la tylose (2 % dans saumure)	72,00	2,94	2,17*	3,15	21,91	0,32	1,41	3,17	74,3	(0,77)	(3,39)
261	» » » » » » » »	72,80	4,53	2,97*	2,25	20,42	0,33	1,50	3,30	74,5	(1,56)	(7,09)
262	» injectée au plasma sanguin (10 %)	70,60	5,86	4,86*	2,53	21,01	0,28	1,27	3,20	72,4	(1,00)	(4,54)
263	» traitée à la poudre de lait (10 %)	73,82	2,50	1,93*	3,36	20,32	0,31	1,48	3,53	76,4	(0,57)	(2,72)
264	Jamb. traité au gluconate de Na (1 ‰)	69,12	3,30	2,51*	3,72	23,83	0,37	1,50	2,80	71,8	(0,79)	(3,20)
265	Ep. traitée » » » » » » » »	72,55	4,16	3,28*	4,04	19,25	0,43	2,13	3,60	75,6	(0,88)	(4,37)
266	Ep. injectée de 15 % avec prod. APIAL (à 1 %)	71,05	4,60	3,74*	3,81	20,54	0,46	2,1	3,32	73,9	(0,84)	(3,92)
267	Jamb. traité avec prod. commercial	74,75	3,89	2,63*	3,58	17,78	0,26	1,37	3,92	77,5	(1,26)	(6,61)
268	Ep. traitée au plasma commercial	69,70	4,04	3,27*	3,84	22,42	0,41	1,60	3,00	72,5	(0,77)	(3,32)
269	Ep. traitée à la Carboxyméthylcellulose (2 %)	72,78	3,54	3,39*	3,03	20,65	0,25	1,20	3,48	75,0	(0,15)	(0,72)
270	J. traité 1 g gluconate + 2 g phosphates	71,68	3,03	2,52*	2,65	22,64	0,28	1,22	3,09	73,6	(0,51)	(2,20)
271	» » » » » » » »	72,88	3,52	2,93*	2,44	21,16	0,31	1,42	3,35	74,7	(0,59)	(2,71)
272	J. injecté 1/2 plasma; 1/2 phosphate	71,22	4,56	2,63*	5,25	18,97	0,32	1,60	3,40	75,2	(1,93)	(9,69)
273	Ep. injectée 1/2 plasma; 1/2 phosphate	71,12	3,70	3,04*	6,14	19,04	0,39	1,90	3,61	75,8	(0,66)	(3,35)
274	Ep. injectée 1/2 sorbitol; 1/2 phosphate	74,14	4,60	3,51*	2,57	18,69	0,36	1,80	3,74	76,1	(1,09)	(5,51)
275	Ep. injectée 1/2 sorbitol; 1/2 phosphate	76,03	3,93	2,80*	2,52	17,52	0,47	2,50	4,07	78,0	(1,13)	(6,05)
276	Ep. injectée 1/2 gluconate; 1/2 phosphate	76,15	5,36	4,21*	2,59	15,90	0,35	2,01	4,46	78,2	(1,15)	(6,74)
277	Ep. injectée 15 % mélange 4 p prod. Degens 1 p phosphate	71,40	3,20	2,93*	5,10	20,30	0,50	2,40	3,47	75,2	(0,27)	(1,31)
278	Jambon idem à 20 %	72,80	3,15	2,81*	4,30	19,75	0,52	2,58	3,62	76,1	(0,34)	(1,69)
279	Ep. inj. Prod. Drygel + phosphate	70,00	3,13	2,43*	8,90	17,97	0,31	1,66	3,75	76,8	(0,70)	(3,74)
280	Jamb. idem à 15 %	71,62	2,66	2,24*	8,30	17,42	0,38	2,13	4,01	78,1	(0,42)	(2,35)
281	Epaule idem à 20 %	73,85	4,10	3,51*	4,70	17,35	0,42	2,34	4,11	77,5	(0,59)	(3,28)
282	Ep. inj. 15 % saumure sorbitol 10 % + ca- séinates 20 %	72,89	4,39	3,39*	4,34	18,38	0,29	1,50	3,75	76,2	(1,00)	(5,13)
283	Ep. inj. 15 % saumure plasma 10 % + ca- séinates 20 %	74,09	4,41	3,15*	4,05	17,45	0,38	2,03	3,90	77,2	(1,26)	(6,73)
284	Ep. inj. 12 % saumure phosphates 2 %	67,91	3,83	2,85*	12,44	15,82	0,20	1,20	4,20	77,6	(0,98)	(5,83)
285	» » 12 % » » » »	74,84	3,52	2,52*	5,69	15,95	0,41	2,40	4,40	79,3	(1,00)	(5,89)
286	» » 15 % » » » »	72,31	4,01	3,22*	3,35	20,33	0,49	2,32	3,42	74,8	(0,79)	(3,74)
287	» » 15 % » » » »	70,0	4,54	3,63*	5,79	19,67	0,46	2,43	3,40	74,3	(0,91)	(4,42)
288	» » 15 % » » » »	70,67	2,75	2,16*	8,08	18,50	0,39	2,04	3,07	76,9	(0,59)	(3,09)
289	» » 15 % » » » »	71,71	3,35	2,69*	6,08	18,86	0,40	2,10	3,80	76,3	(0,66)	(3,38)
290	J. York avec os, inj. 15 % saumure phosphates 2 %	73,95	4,22	3,34*	3,86	17,97	0,50	2,65	3,92	76,9	(0,88)	(4,66)
291	J. York sans os, idem	72,62	4,62	3,54*	3,01	19,75	0,51	2,44	3,48	74,9	(1,08)	(5,18)
292	Jambon, idem	71,03	4,24	3,30*	3,35	21,38	0,47	2,08	3,19	73,5	(0,94)	(4,21)
293	Jambon, idem	71,28	3,31	2,51*	3,85	21,56	0,43	1,91	3,19	74,1	(0,80)	(3,57)
300	Jamb. piétrain cuit phosphaté	72,4	3,99	2,74	4,82	18,79	0,50	2,50	3,85	76,1	1,25	6,24
301	Ep. piétrain cuite phosphatée	71,0	4,74	3,47	5,88	18,38	0,46	2,34	3,86	75,4	1,27	6,46
302	Jamb. piétrain cuit phosphaté	72,5	3,96	2,66	4,44	19,10	0,51	2,50	3,80	75,9	1,30	6,37
303	Epaule piétrain cuite phosphatée	71,4	4,17	2,99	4,60	19,83	0,47	2,24	3,60	74,8	1,18	5,62

Tableau VII (suite)

Numéro	Nature de l'échantillon	Humidité	Cendres	NaCl des cendres (* sur produit initial)	Matière grasse	Non gras organique sec	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sur substance sèche, dégraissée, déchlorurée	Nombre de Feder	Humidité sur produit dégraissé	Cendres déchlorurées	Cendres déchlorurées sur substances sèche, dégraissée, déchlorurée
304	Epaule piétrain cuite phosphaté	67,8	3,52	2,28	6,19	22,49	0,44	1,85	3,02	72,3	1,24	5,23
305	» » » »	68,6	3,48	2,34	5,10	22,82	0,46	1,92	3,00	72,3	1,14	4,76
306	Jambon piétrain cuit phosphaté	70,1	3,10	1,81	3,21	23,59	0,52	2,09	2,97	72,4	1,29	5,18
307	» » » »	71,2	3,60	2,31	2,65	22,55	0,53	2,22	3,16	73,1	1,29	5,41
308	Jambon piétrain cuit phosphaté??	69,82	3,27	2,05	3,06	23,85	0,47	1,87	2,79	72,0	1,22	4,87
309	» » » » ??	68,91	2,74	1,56	2,54	25,81	0,47	1,74	2,55	70,7	1,18	4,37
310	Epaule piétrain cuite phosphaté ??	69,46	4,03	2,76	4,94	21,57	0,45	1,97	3,04	73,1	1,27	5,56
311	» » » » ??	69,87	3,64	2,38	4,76	21,73	0,46	2,00	3,04	73,4	1,26	5,48

que à sec au bain-marie bouillant. Ajouter alors 50 ml d'eau distillée. Chauffer la solution à ébullition en évitant la surchauffe des parois. Retirer le brûleur, agiter quelques instants et (pipette ou éprouvette jaugée) laisser couler rapidement en filet dans le sein de la solution 50 ml de réactif molybdique de Lorenz-Plücker (éviter d'en verser sur la paroi). Après repos de 5 minutes maximum, agiter 30 secondes avec agitateur en verre puis laisser reposer couvert, à l'obscurité, jusqu'au lendemain.

Filtrer sur creuset filtrant G 4 préalablement séché et taré. Laver le précipité et le bécher par petites fractions de solution de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 2% jusqu'à concurrence de 100 ml, puis deux fois avec 10 ml éthanol à 94° G. L. et enfin une fois avec 10 ml éther.

Sécher le creuset à poids constant à température modérée (55° C par exemple).

Le poids de précipité x 0,03314 donne le P205.

Calculer em % et exprimer avec 2 décimales.

*Remarque.* — Réatif Lorenz-Plücker: Mettre 100 g sulfate d'ammonium dans un ballon de 2 à 3 litres. Y verser 1 litre de NO<sub>3</sub>H d. 1,35 à 1,36 (867 ml NO<sub>3</sub>H D: 1,4 portés à 1 litre). Dissoudre en agitant. D'autre part dissoudre 300 g de molybdate ammonique dans de l'eau très chaude. Refroidir. Compléter à 1 litre. Verser cette solution en mince filet, tout en agitant, dans celle de sulfate d'ammonium.

Reposer à température ordinaire au moins 48 h. Filtrer sur filtre résistant aux acides et conserver en flacon fermé à l'abri de la lumière.

### 7) Matière grasse (Weibull)

Dans un ballon à fond plat de 500 ml. introduire 5 à 10 g (selon teneur présumée en graisse) de viande, pesés au ctg près. Ajouter 50 ml HCl D: 1,19 puis de l'eau jusqu'à mi-ballon<sup>(1)</sup> et quelques grains de pierre ponce. Couvrir d'un entonnoir. Bouillir doucement 3 heures. Filtrer à chaud sur double filtre plat de 150 mm de diamètre préalablement mouillé. Laver à l'eau chaude jusqu'à absence de Cl<sup>-</sup> dans le filtrat. Mettre ce filtre et son contenu en cartouche de cellulose. Sécher à 50-60° C une nuit puis extraire à l'éther au Soxhlet (ou autre appareil extracteur) 6 heures au moins.

Evaporer l'éther (récupérer la majeure partie par distillation). Après évaporation totale du résidu à température ambiante (odeur), sécher à 105° C une demi-heure et peser le résidu au mg près.

Rapporter à 100 g de prise et exprimer avec 2 décimales.

### 8) Humidité sur substance dégraissée

100 H: (100 — Gr.)

Exprimer avec 1 décimale.

### 9) Nombre de Feder

Le nombre de Feder ici utilisé est le rapport de l'eau au non-gras organique sec.

$$F = \frac{H}{100 - (H + G + \text{Cendres})}$$

<sup>(1)</sup> Variante: 100 à 150 ml HCl (D=1,19) dilué 1:1.

Tableau VIII

Numéro	Nature de l'échantillon	Humidité	Cendres	NaCl des cendres (* sur jambon initial)	Matière grasse	Non gras organique sec	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sur substance sèche, dégraisée, déchlorurée	Nombre de Fedler	Humidité sur produit dégraisée	Cendres déchlorurées	Cendres déchlorurées sur substance sèche, dégraisée, déchlorurée
320	Cerveau de porc crue	77,18	1,76	0,23 *	11,18	9,88	0,65	5,31	7,81	86,8	(1,53)	(13,40)
321	Collier de porc cru	64,52	0,94	0,44 *	15,84	18,70	0,36	1,87	3,45	76,6	(0,50)	(2,60)
322	Coeur de porc cru	78,13	0,98	0,28 *	4,43	16,46	0,36	2,09	4,75	81,7	(0,70)	(4,07)
323	Foie de porc cru	68,1	1,70	tr	5,04	25,16	0,88	3,63	2,70	71,7	1,70	7,01
324	» » »	69,2	1,46	tr	3,42	25,92	0,79	2,89	2,67	71,7	1,46	5,33
325	» » »	67,6	1,71	tr	4,64	26,05	0,91	3,27	2,60	70,8	1,71	6,15
326	idem + sel	66,3	2,98	0,92	4,55	26,17	0,96	3,40	2,53	69,4	2,06	7,29
327	Foie de porc	68,0	1,64	tr	5,46	24,90	0,92	3,47	2,73	71,9	1,64	6,18
328	idem + sel	66,5	3,00	0,74	5,35	25,15	0,99	3,61	2,64	70,2	2,26	8,25
329	Foie de porc cru	69,49	1,65	0,35 *	5,88	22,98	0,63	2,59	3,02	73,8	(1,30)	(5,35)
330	» »	70,47	1,53	0,28 *	5,84	22,16	0,57	2,43	3,18	74,8	(1,25)	(5,34)
331	» »	68,98	1,52	0,26 *	6,27	23,23	0,52	2,12	2,97	73,5	(1,26)	(5,14)
332	» »	70,02	1,53	0,28 *	6,34	22,11	0,38	1,63	3,17	74,7	(1,25)	(5,35)
333	» »	69,64	1,48	0,30 *	5,32	23,56	0,51	2,06	2,96	73,5	(1,18)	(4,77)
334	» »	72,03	1,48	0,30 *	5,74	20,75	0,45	2,05	3,47	76,4	(1,18)	(5,38)
335	Lard cru	36,7	0,53	0,02	50,0	12,75	non dosé	non dosé	2,77	73,4	0,51	3,84
336	» »	47,2	0,73	0,02	38,7	13,35	non dosé	non dosé	3,50	76,9	0,71	5,04
337	» »	37,3	0,63	0,02	48,6	13,45	non dosé	non dosé	2,76	72,5	0,61	4,33
338	» »	50,6	0,82	0,04	35,3	13,24	non dosé	non dosé	3,82	78,2	0,78	5,55
339	Langue de porc crue salée	58,2	8,29	7,17	16,1	17,41	0,35	1,89	3,3	69,4	1,12	6,04
340	» » » » » (cuite)	61,7	2,47	1,43	4,14	31,69	0,40	1,22	1,9	64,4	1,04	3,17
341	Pancréas de porc cru	62,40	1,73	0,37 *	16,46	19,41	0,64	3,08	3,21	74,6	(1,36)	(6,55)
342	» » »	61,94	1,20	0,23 *	21,45	15,41	0,46	2,81	4,02	78,8	(0,97)	(5,92)
343	» » »	63,66	1,15	0,23 *	18,96	16,23	0,45	2,62	3,92	78,5	(0,92)	(5,36)
344	» » »	62,81	0,93	0,23 *	19,64	16,62	0,39	2,25	3,78	78,1	(0,70)	(4,04)
345	Poumon de porc cru	80,01	0,97	0,26 *	2,42	16,60	0,37	2,14	4,82	81,9	(0,71)	(4,10)
346	» » »	82,67	0,97	0,23 *	2,64	13,72	0,39	2,70	6,03	85,3	(0,74)	(5,12)
347	» » »	83,14	0,91	0,21 *	2,59	13,36	0,34	2,42	6,22	85,3	(0,70)	(4,98)
348	» » »	82,74	0,91	0,26 *	2,78	13,57	0,37	2,60	6,10	85,1	(0,65)	(4,57)
349	» » »	82,36	0,98	0,23 *	2,24	14,42	0,37	2,44	5,71	84,2	(0,75)	(4,94)
350	» » »	83,74	0,84	0,23 *	3,92	11,50	0,34	2,81	7,28	87,1	(0,61)	(5,04)
351	Rognon de porc cru	77,98	1,36	0,30 *	3,43	17,23	0,53	2,90	4,53	80,7	(1,06)	(5,80)
352	» » »	77,96	1,26	0,28 *	3,89	16,89	0,51	2,85	4,62	81,1	(0,98)	(5,48)
353	» » »	77,96	1,30	0,28 *	2,98	17,76	0,52	2,77	4,39	80,3	(1,02)	(5,43)
354	Glandes salivaires crues	64,73	1,25	0,21 *	14,52	19,50	0,52	2,53	3,32	75,7	(1,04)	(5,06)
355	» » »	61,94	1,20	0,23 *	21,45	15,41	0,46	2,81	4,02	78,8	(0,97)	(5,92)
356	» » »	63,66	1,15	0,23 *	18,96	16,23	0,45	2,62	3,92	78,5	(0,92)	(5,36)
357	» » »	62,81	0,93	0,23 *	19,64	16,62	0,39	2,25	3,78	78,1	(0,70)	(4,04)

10) *Rapports P205/Substance sèche, dégraissée, déchlorurée*

$$100 \text{ P205} : [100 - (\text{H} + \text{Gr} + \text{NaCl des cendres})]$$

Exprimer avec 2 décimales.

11) *Rapport C. déchlorurées/Substance sèche dégraissée, déchlorurée*

$$100 (\text{Cendres} - \text{NaCl des cendres}) : [100 - (\text{H} + \text{Gr} + \text{NaCl des cendres})]$$

Exprimer avec 2 décimales.

*Remarque.* — Pour les quatre rapports précédents, si l'analyse décelait dans la viande la présence de substances anormales ajoutées (empois d'amidon, sucres, carbonyméthylcellulose, sorbitol, lait, gluconate de Na, etc.) il y aurait lieu de les doser et d'en corriger la substance sèche et/ou les cendres.

B. *REPRODUCTIBILITÉ DES ANALYSES*

A titre de pur exemple, voici des résultats obtenus sur mêmes échantillons par deux laboratoires différents, utilisant les techniques décrites:

	<i>Jambon A</i>		<i>Jambon B</i>	
	<i>Labo 1</i>	<i>Labo 2</i>	<i>Labo 1</i>	<i>Labo 2</i>
Humidité	73,2	72,9	69,9	69,6
Cendres	2,65	2,63	3,90	3,79
NaCl	1,51	1,41	2,38	2,41
Cendres déchlorurées	1,14	1,22	1,52	1,38
Matière grasse	1,86	2,00	4,80	4,73
Non gras organique	22,29	22,47	21,40	21,88
P205 total	0,43	0,42	0,48	0,51
Nombre de Feder	3,28	3,24	3,26	3,17
P205/S.S.dégr. déchl.	1,84	1,77	2,09	2,19
C.déchl./S.S.dégr.déchl.	4,87	5,15	6,63	5,93

C. *COMPOSITION D'AUTRES PARTIES OU ORGANES DE PORC*

Au début de cette étude nous avons fait allusion au danger qu'il y a de généraliser imprudemment les résultats analytiques et d'étendre à d'autres produits carnés les conclusions tirées de la présente étude sur les jambons. Pour étayer cette recommandation, nous donnons pour finir une série d'analyses relatives à des produits non musculaires du porc (Tableau VIII).

Les analyses de foie de porc permettront notamment aisément de voir qu'aucune des normes établies pour les jambons et épaules ne convient à cet organe au point que des pâtés de foie qui, par hasard, répondraient aux normes des jambons, seraient à considérer comme des succédanés ou des produits falsifiés.

La langue et le lard paraissent, eux, à première vue assez comparables au jambon. C'est assez logique vu leur nature au moins en partie musculaire.

Par contre, et ce serait à contrôler, d'après la seule analyse faite, le coeur de porc paraîtrait être nettement plus humide que le jambon.

De toute manière ces quelques analyses sont à verser au fonds peu abondant des données publiées sur la composition des organes du porc. Peut-être viendront-elles à point occasionnellement.



## PIMARICINE

TH. VAN EEK

Agricultural Research Group  
Royal Netherlands Fermentation Industries Ltd.  
Delft — Holland

Communication présentée au 7<sup>ème</sup> Congrès de l'Association Internationale d'Expertise Chimique réuni à Lisbonne du 11 au 15 Septembre 1967.

## 1 — INTRODUCTION

Comme la plupart des entreprises dont une partie des activités consiste à fabriquer des produits par fermentation industrielle, la Koninklijke Nederlandsche Gisten Spiritus Fabriek, (plus connu à l'étranger sous le nom de Royal Netherlands Fermentation Industries), essaye de trouver de nouvelles espèces de microorganismes pouvant produire des substances antibiotiques, dans des échantillons de sol prélevés un peu partout dans le monde. C'est ainsi que fut isolé dans les laboratoires, en 1955, à partir d'un échantillon de sol en provenance de Pieter Maritzburg dans la province du Natal, en Afrique du Sud, un streptomycète, producteur d'une nouvelle substance fongicide, appelé par la suite Pimaricine, nom dérivé de Pieter Maritzburg.

Après que cette substance avait été soumise aux tests habituels pour déterminer son spectre d'activité, sa toxicité, sa stabilité et ses propriétés physiques — lesquels se sont avérés favorables — on s'est penché sur les possibilités d'utilisation du nouveau produit. En tout premier lieu on a examiné les potentielles qualités médicales de la Pimaricine, ce qui a mené à la création de quelques médicaments antifongiques pour application locale qui ont rencontré un certain succès auprès du corps médical dans des différents pays.

C'est évident qu'il manquait à certains secteurs de l'industrie des produits alimentaires un bon fongicide. Un secteur particulièrement éprouvé par les moisissures est celui de la fabrication du fromage. Pendant l'affinage, les fromages — surtout les sortes à croûte dure, les fromages cuits — sont gardés dans une atmosphère très humide, excellente pour la propagation des moisissures dont par surcroît les spores sont transportés sur les flots d'air de la ventilation.

Les dégâts causés par les moisissures sur les fromages peuvent être importants, et pour les prévenir il faut en nettoyer la croûte tous les quelques jours, ce qui est une opération fastidieuse et demandant beaucoup de main d'oeuvre.

En traitant les fromages avec un fongicide, ces soins — donc le nettoyage manuel — peuvent être réduits de beaucoup, ainsi que les frais qui s'y rapportent. D'autres applications de la Pimaricine, du même genre, furent développées, toutes dans un but d'augmenter l'efficacité, donc le rendement de la production, c.à.d. en vue d'un meilleur rendement économique de celle-ci. Or, les derniers temps il s'ajoute à cela autre chose touchant

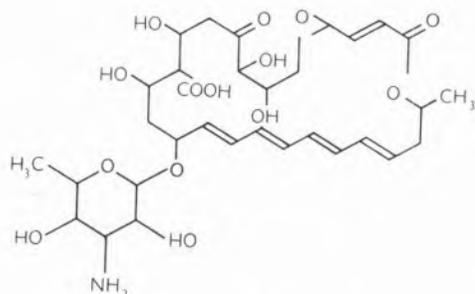
à l'hygiène primaire du produit. Il s'agit des substances toxiques du métabolisme de certaines moisissures, toxines connues sous le nom de mycotoxines.

Celles-ci peuvent présenter de graves dangers pour le consommateur de denrées infectées, et il semble maintenant que là où il y a un danger d'infection des aliments par les espèces — d'ailleurs assez rares — de moisissures reconnues dangereuses, l'emploi d'un bon fongicide s'imposerait.

Toutes les recherches sur les propriétés de la Pimaricine faisaient attendre que cette substance est particulièrement apte à remplir le rôle de fongicide de choix pour différents types de denrées alimentaires.

On doit bien dire apte à remplir ce rôle, car nous avons eu à faire jusqu'ici à une grande réticence de la part des autorités responsables pour accorder les permis nécessaires à l'emploi de la Pimaricine dans ou sur les produits alimentaires. Il n'y a qu'aux Pays-Bas où une autorisation provisoire a été donnée que l'industrie fromagère peut profiter du produit. C'est tout à l'honneur des autorités d'être extrêmement prudentes avant d'autoriser l'emploi d'une nouvelle substance. Nous croyons cependant qu'en ce qui concerne la Pimaricine toutes les conditions que l'on puisse poser sont remplies et que devant les dangers que peuvent présenter les infections des aliments par les moisissures, et les incontestables avantages économiques, des décisions constructives ne vont pas tarder à être prises dans différents pays.

Pour le développement des emplois techniques de la Pimaricine on a collaboré avec l'American Cyanamid Company. D'abord on a fait une étude approfondie de la chimie et de la structure chimique de la Pimaricine. Le groupe de l'American Cyanamid a publié une formule provisoire en 1958 (1) qui a été récemment modifiée à la suite des recherches effectuées en coopération avec le Dr. CEDER de l'Université de Stockholm. En utilisant les techniques les plus modernes la structure de la Pimaricine fut établie comme suit (2):



*Pimaricine* C<sub>33</sub> H<sub>47</sub> NO<sub>14</sub>

La Pimaricine appartient ainsi au groupe des antibiotiques avec une structure polyène et plus spécialement aux tétraènes: la molécule contient quatre liaisons doubles conjuguées.

Ainsi, la Pimaricine est étroitement apparentée — mais non identique — à la nystatine, la rimocidine et l'amphotéricine, également antibiotiques fongicides.

Par chromatographie on peut distinguer la Pimaricine des autres antibiotiques tétraènes.

## 2 — PROPRIÉTÉS DE LA PIMARICINE

Comment se présente ce produit, et quelles en sont les principales propriétés ?

### 2.1 — PRESENTATION

La Pimaricine est une poudre cristalline blanche. Elle n'a pas de goût et est inodore.

### 2.2 — SOLUBILITÉ

La Pimaricine est légèrement soluble dans l'eau à pH neutre.

La solubilité dans le méthanol et dans quelques alcools supérieurs est un peu plus grande.

Le tableau 1 donne une bonne idée de la solubilité en ordre croissant dans un certain nombre de solvants.

### 2.3 — STABILITÉ

La stabilité du produit est évidemment un facteur très important dont dépend en partie la possibilité de son emploi.

A l'état sec la Pimaricine est une substance extrêmement stable. Des comprimés ou des gélules de Pimaricine, à condition d'être protégés contre les rayons directs du soleil et contre l'humidité conservés à la température ambiante, ne montrent aucune perte en Pimaricine pendant plusieurs années.

Des suspensions aqueuses relativement concentrées conservent une activité constante pendant plusieurs mois, à condition toutefois que le pH soit entre 5 et 7. D'autre part, des solutions aqueuses diluées gardent leur activité pendant plusieurs semaines à condition d'être conservées à un pH de 5 à 7 et d'être protégées contre l'exposition à l'air, au soleil ou à la lumière.

Il y a aussi des circonstances où la Pimaricine est rapidement détruite; je vous les signale également.

Tableau I

## SOLUBILITÉ DE LA PIMARICINE DANS PLUSIEURS SOLVANTS

Solvant	Solubilité
	% (w/w)
acétone	< 0.01
chloroforme	< 0.01
éthanol	< 0.01
acétate d'éthyle	0.01
eau	0.005
n-butanol	0.012
hexylène-glycol	0.020
n-propanol	0.025
méthanol	0.15
diméthylsulfoxyde	0.20
n-propanol/eau (1:1)	0.26
méthanol/chloroforme (2:1)	0.40
propylène-glycol	1.4
glycérol	1.5
formamide	2.0
diméthylacétamide	9.0
méthylcellosolve + CaCl <sub>2</sub> 2%	14.0
diméthylpyrrolidone — 2	25.0
N — méthylpyrrolidone — 2	25.0

La stabilité de la Pimaricine dissoute dans les solvants organiques est en général beaucoup moins grande que celle de la suspension aqueuse.

Fréquemment, cette instabilité est le résultat de la présence de peroxydes dans le solvant. C'est pourquoi l'addition d'une substance réductrice ou d'un antioxydant donne souvent une bien meilleure stabilité de la Pimaricine, même dans les solvants organiques.

La Pimaricine est instable à des valeurs de pH extrêmement élevées ou très basses ou bien si elle est dissoute dans l'acide acétique glacé, l'acide chlorhydrique méthanolique ou l'hydrate de sodium méthanolique.

## 2.4 — ACTIVITÉ ANTI-MICROBIENNE

## SPECTRE ANTIBIOTIQUE

La Pimaricine a un point d'attaque spécifique dans le métabolisme des moisissures et des levures. Pour la plupart des micro-organismes sensibles à la Pimaricine,

les concentrations inhibitrices minima (MIC's) varient entre 1 et 15 µg/ml.

Dans cette concentration elle n'agit pas sur le métabolisme d'autres micro-organismes, dont les bactéries. La Pimaricine n'a donc aucun effet bactéricide ou bactériostatique dans les concentrations employées en vue d'un effet fongicide.

L'antibiotique est particulièrement actif contre des cellules qui sont en train de se multiplier activement; des concentrations plus élevées sont nécessaires pour détruire les cellules au repos et les spores fongueuses.

L'activité de la Pimaricine est indépendante du pH (pH 3 à 9).

Tableau II

## ACTIVITÉ DE LA PIMARICINE CONTRE LES LEVURES

Levure	MIC
	µg/ml
Candida albicans	1.5 — 20
Candida tropicalis	3 — 12
Coccidioides immitis	2.5 — 25
Cryptococcus neoformans (Blastomyces neof.)	5 — 10
Pityrosporum sp.	12
Trichosporon cutaneum	12

Il est à noter, et ceci n'est évidemment pas sans importance vue l'expérience avec certains antibiotiques bactéricides, que jusqu'à présent le développement d'une résistance génotypique et stable ne s'est jamais présenté avec la Pimaricine, ni au cours des recherches de laboratoire ni dans la pratique.

Les tableaux II, III, IV, V et VI donnent un aperçu des activités in-vitro de la Pimaricine.

## 3 — TOXICITÉ

La possibilité d'employer un produit comme médicament ou comme adjuvant aux denrées alimentaires dépend naturellement de sa toxicité.

Aussi, afin de déterminer la sécurité de la Pimaricine des laboratoires en Hollande et aux Etats Unis en ont déterminé la toxicité aiguë, subaiguë et chronique sur

Tableau III

## ACTIVITÉ DE LA PIMARICINE CONTRE LES MOISSURES PATHOGÈNES DE L'HOMME

Fungus	MIC
	µg/ml
<i>Aspergillus fumigatus</i>	1.2 — 20
<i>Epidermophyton floccosum</i>	12
<i>Histoplasma capsulatum</i>	3
<i>Hormodendrum compactum</i>	6
<i>Microsporum lanosum</i>	12
<i>Sporotrichum schenckii</i>	12
<i>Trichophyton concentricum</i>	6 — 50
<i>Trichophyton gallinae</i>	25
<i>Trichophyton gypseum</i>	25
<i>Trichophyton interdigitale</i>	25 — 100
<i>Trichophyton mentragrophytes</i>	50 — 100
<i>Trichophyton rosaceum</i>	12
<i>Trichophyton rubrum</i>	12 — 50
<i>Trichophyton schönleini</i>	6
<i>Trichophyton sulfureum</i>	3
<i>Trichophyton violaceum</i>	12
<i>Trichophyton verrucosum</i>	> 50

Tableau IV

## ACTIVITÉ DE LA PIMARICINE CONTRE LES MOISSURES PHYTOPATHOGÈNES

Fungus	MIC
	µg/ml
<i>Alternaria</i> sp.	2.5 —
<i>Botrytis cinerea</i>	25
<i>Ceratocystis ulmi</i>	10 — 25
<i>Cladosporium cucumerinum</i>	0.9
<i>Cladosporium fulvum</i>	2.5
<i>Corynespora melonis</i>	10
<i>Cylindrocarpon</i> sp.	10
<i>Fusarium oxysporum</i>	25
<i>Gloeosporium album</i>	2.5
<i>Gloeosporium perennans</i>	2.5
<i>Phialophora cinerescens</i>	5.0
<i>Phytophthora cactorum</i>	100
<i>Phytophthora cinnamomi</i>	100
<i>Pythium</i> spp.	150 — 300
<i>Stereum purpureum</i>	1.2
<i>Stromatinia gladioli</i>	10 — 25
<i>Thielaviopsis</i> sp.	25
<i>Verticillium cinnabarinum</i>	50
<i>Verticillium dahliae</i>	1.2

Tableau V

## ACTIVITÉ DE LA PIMARICINE SUR LES FUNGI SAPROPHYTES

Fungus	MIC
	µg/ml.
<i>Aspergillus niger</i>	1.8
<i>Chaetomium globosum</i>	25
<i>Cladosporium herbarum</i>	2.5
<i>Mucor mucedo</i>	1.2
<i>Paecilomyces</i> sp.	2.5
<i>Penicillium chrysogenum</i>	0.6
<i>Podospora setosa</i>	25
<i>Stemphylium consortiale</i>	25
<i>Trichocladium asperum</i>	10
<i>Trichoderma</i> sp.	1.2

Tableau VI

ACTIVITÉ DE LA PIMARICINE CONTRE LEVURES ET MOISSURES QUI SE RENCONTRENT DANS DES DÉCHETS ALIMENTAIRES (POUR PERMETTRE UNE COMPARAISON, DES DONNÉES SUR L'ACIDE SORBIQUE FIGURENT ÉGALEMENT SUR LE TABLEAU)

Microorganismes	MIC (1)			
	Pimaricine		Acide sorbique	
	agar	bouillon	agar	bouillon
	µg/ml	µg/ml	µg/ml	µg/ml
<i>Absidia</i> sp.	5	25	500	500
<i>Alternaria</i> sp.	5	10	500	500
<i>Aspergillus niger</i>	5	5	1000	500
<i>Botrytis cinerea</i>	1	1	500	100
<i>Fusarium</i> sp.	10	10	500	100
<i>Mucor mucedo</i>	5	5	500	100
<i>Oidium lactis</i>	10	10	500	500
<i>Penicillium digitatum</i>	5	5	500	100
<i>Penicillium expansum</i>	5	10	500	500
<i>Penicillium</i> sp.	5	1	500	500
<i>Rhizopus</i> sp.	5	5	500	500
<i>Rhodotorula gracilis</i>	5	5	500	500
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> spp.	1 — 5	1 — 5	500	500
<i>Sclerotinia fructicola</i>	1	5	500	100
<i>Torulaspora rosei</i>	10	5	500	500
<i>Zygosaccharomyces barkeri</i>	1	5	500	100

(1) D'après Klis et al. — Food Technol. 13 (1960) 124

Tableau VII

## RÉSUMÉ DES ESSAIS TOXICOLOGIQUES SÉMI-CHRONIQUES AVEC DE LA PIMARICINE

Animal d'expérience	Type du test	Mode d'application	Dose maximum sans effet visible	Dose minimum avec effet encore visible	Rapport par
Rat	Sémi-chronique	Tube d'estomac 2 fois/jour	15 mg/kg/jour	50 mg/kg/jour	RIV
Rat	»	Dans la nourriture	500 ppm	1000 ppm	Lilly + RIV
Chien (1)	»	Capsules 2 fois/jour	—	10 mg/kg/jour	RIV
Porc	»	Dans la nourriture	200 ppm	—	RIV
Rat	Chronique	Dans la nourriture	500 ppm	1000 ppm	Am. Cyanamid
Chien	»	Dans la nourriture	250 ppm	500 ppm	Am. Cyanamid

(1) Anormalités observés avec des doses plus élevées: inhibition de croissance, tendances émétiques.

différentes espèces d'animaux.

Le tableau VII donne un résumé des essais toxicologiques sémi-chroniques avec de la Pimaricine.

Le tableau VIII donne les doses «maximum» et «minimum» extrapolées pour l'homme adulte.

Trois aspects importants de la sécurité du produit ont

évidemment reçu toute l'attention voulue:

1. Il n'est ressorti des expériences poursuivies avec la Pimaricine aucune action cancérogène. (3)
2. Il n'est ressorti de ces expériences aucune influence tératogène ou autre — sur la postérité. (3)
3. Il n'est ressorti de ces expériences aucune action allergène de la Pimaricine sur l'homme. (4)

Tableau VIII

## DOSES «MAXIMUM» ET «MINIMUM» EXTRAPOLÉES POUR L'HOMME ADULTE

Extrapolé d'expériences avec	Dose maximum sans effet		Dose minimum avec effet	
	Animal	Homme	Animal	Homme
		mg/jour		mg/jour
Rat (tube d'estomac; sémi-chronique)	15 mg/kg/j.	230	50 mg/kg/j.	770
Rat (dans la nourriture; sémi-chronique)	500 ppm	400	1000 ppm	800
Rat (dans la nourriture; chronique)	500 ppm	400	1000 ppm (1)	800
Chien (capsules; sémi-chronique)	—	—	10 mg/kg/j. (2)	420
Chien (dans la nourriture; chronique)	250 ppm	300	500 ppm	600
Porc (dans la nourriture; sémi-chronique)	200 ppm	180	—	—

(1) Cette dose causait une inhibition minime de croissance.

(2) Cette dose causait des symptômes minimes.

## 4 — UTILITÉ

Grâce à ses propriétés résumés ici brièvement :

- ni goût, ni odeur,
- activité aussi bien en milieu acide que basique,
- fort effet fongicide,
- toxicité par contact et par voie orale négligeable,
- aucune induction de résistance,
- aucun effet allergène observé jusqu'à présent,
- assez bonne stabilité,

la Pimaricine convient au plus haut point à la protection de substances alimentaires contre l'attaque des moisissures et des levures.

Des essais approfondis ont été fait en collaboration avec des universités aux Pays Bas et à l'étranger qui ont démontré que d'excellents résultats peuvent être obtenus avec la Pimaricine pour éviter les dégats causés par les moisissures et les levures, entre autres sur

- les fromages (6),
- certaines espèces de saucissons (7), et
- des fruits.

En plus, on peut éviter ou bien retarder la fermentation de boissons en y ajoutant d'infimes quantités de Pimaricine.

## 4.1 — LE DÉVELOPPEMENT DE MOISSURES SUR LE FROMAGE DOIT ÊTRE COMBATTU

Au cours du magasinage du fromage, la croissance excessive de moisissures sur la croûte cause souvent des dommages importants, étant donné qu'elle peut produire de graves défauts de la croûte et une détérioration du goût.

Aspect moins soigné et goût moins bon, voilà deux facteurs pour diminuer la valeur commerciale du produit.

Ce problème des fromages moisissant en magasin est aussi étroitement lié aux antécédents du fromage à la fromagerie. En effet, l'infection subie à la fromagerie-même détermine souvent les difficultés supplémentaires éprouvées au magasin.

C'est qu'une fois que la ou les moisissures se sont établies dans la croûte du fromage, il est possible d'essuyer la couche extérieure de la moisissure, c. à. d. le mycélium recouvrant la croûte mais le «pied», les «racines»

de la moisissure continuent de se développer dans le fromage.

La destruction des filaments déjà développés à l'intérieur du fromage est plus difficile que la prévention du développement d'infections nouvelles.

Ces soins prenant beaucoup de temps et la main d'oeuvre se faisant de plus en plus rare, et plus chère, les méthodes et moyens susceptibles de simplifier le traitement du fromage sont du plus grand intérêt.

Une telle étude était particulièrement intéressant, parce que les agents antifongiques utilisés jusque là dans le traitement de la croûte des fromages s'étaient avérés insuffisants.

Mais beaucoup plus peut-être que le sont les pertes financières par détérioration du fromage et par la main d'oeuvre coûteuse, le danger des mycotoxines pour le consommateur est la raison que le développement des moisissures doit être combattu.

## 4.2 — PUIS QU'IL Y A DONC TOUT INTÉRÊT À COMBATTRE CES MOISSURES DU FROMAGE, COMMENT S'Y EST-ON PRIS ?

Les bonnes possibilités de la Pimaricine en ce qui concerne la conservation de denrées alimentaires ont donné lieu à une étude approfondie de son utilité dans la lutte contre le développement de moisissures sur le fromage. Cette étude a été effectuée par l'Institut Néerlandais de Recherches sur les Produits de Laiterie (N. I. Z. O.) à Ede.

Pendant les années 1957 à 1967, on y a fait des essais comparatifs de la Pimaricine vis-à-vis de l'acide sorbique et de l'acide benzoïque, tant au laboratoire qu'à l'échelle pratique.

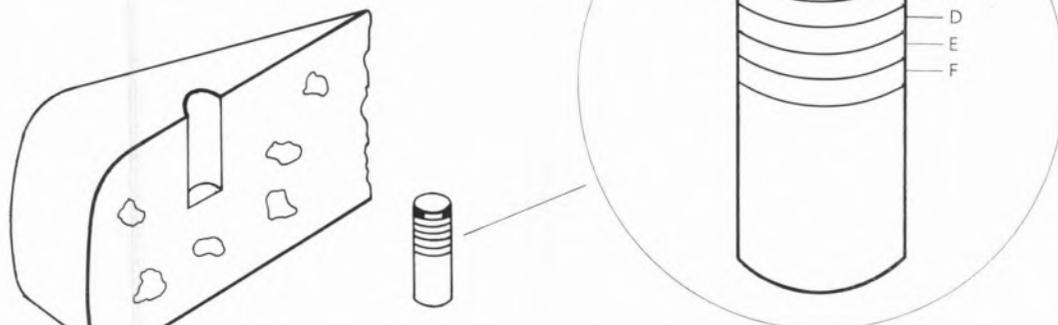
Quatre modes de traitement ont été étudiés :

- A. Addition de la Pimaricine à la saumure.
- B. Immersion du fromage pendant 2 à 4 minutes dans une suspension aqueuse de Pimaricine, après le passage dans la saumure.
- C. Aspersion d'une suspension de Pimaricine sur les fromages.
- D. Application sur les fromages d'un enduit plastique contenant de la Pimaricine.

Dans tous ces cas, une excellente action antifongique a été observée. Les résultats de ces travaux du N. I. Z. O.

Fig. 1 — Procédé d'échantillonnage pour l'examen de la pénétration de la Pimaricine de l'enrobage dans le fromage.

Segment de fromage — échantillon prélevé au perce-bouchon.



Echantillon de fromage prélevé perce-bouchon et fortement agrandi (épaisseur des disques 0,4 mm, diamètre 7 mm)

ont été publiés dans une série de rapports dont il ressort nettement que la Pimaricine fournit une meilleure protection que les autres fongicides et cela en utilisant de bien plus faibles concentrations.

Les qualités de protection antifongique se manifestant au mieux dans le traitement des fromages non salés. Dans un rapport (N. I. Z. O. - Nieuws, mai 1959 (5) un des chercheurs, Monsieur MOL déclare:

«Les résultats démontrent clairement que la Pimaricine est très active vis-à-vis des moisissures se développant généralement sur le fromage. Sous ce rapport, les agents antifongiques utilisés jusqu'ici dans le traitement de la croûte du fromage n'ont en comparaison qu'une action négligeable».

#### 4.3 — COMBIEN LA PIMARICINE PÉNÈTRE DANS LE FROMAGE QUAND ON L'APPLIQUE ENSEMBLE AVEC UN ENROBAGE PLASTIQUE ET QUAND ON LE MET DIRECTEMENT SUR LA CROÛTE DU FROMAGE

En effet, la pénétration des plastifiants et des agents antifongiques utilisés jusqu'ici, dans de tels produits était jugés indésirable du point de vue de la santé publique.

C'est pourquoi il a été considéré comme important d'étudier aussi dans quelle mesure la Pimaricine de l'enrobage pénètre dans le fromage.

- 1er disque : enrobage plastique
- 2ème disque : croûte de fromage
- 3ème disque : croûte de fromage
- 4ème disque : croûte de fromage
- 5ème disque : fromage
- 6ème disque : fromage

Différents fromages sur lesquels on avait appliqué une ou deux fois un enrobage à la Pimaricine au cours d'une période de 10 semaines étaient examinés toutes les semaines sur la présence de Pimaricine dans les couches extérieures.

Pour s'en rendre compte on prélevait avec un perce-bouchon un échantillon cylindrique d'un fromage enrobé (fig. 1). Ensuite, le petit cylindre était coupé en tranches de 0,4 mm d'épaisseur que l'on plaçait dans le même ordre sur une plaque d'essai microbiologique. Cette plaque étaitensemencée d'une levure sensible à la Pimaricine. Sur les plaques de ce genre, des zones claires révèlent la présence de la Pimaricine.

Si le disque-échantillon n'est pas entouré d'une zone claire, cela signifie que même par cette méthode particulièrement sensible, aucune trace de Pimaricine n'est décelable.

#### Résultats

Les résultats indiquent que la Pimaricine se trouve seulement dans l'enrobage plastique et la première tranche de 0,4 mm de la croûte du fromage. Les couches plus

profondes ne contiennent pas de Pimaricine. Des résultats analogues ont été obtenus à plusieurs reprises, tant avec la Pimaricine dans le recouvrement qu'avec la Pimaricine directement appliqué sur la croûte. Chaque fois la Pimaricine n'était décelable que dans le premier millimètre de la croûte du fromage.

## 5 — MARGE DE SÉCURITÉ

J'ai déjà donné en bref les résultats des déterminations de la toxicité de la Pimaricine. A part de nous donner d'utiles informations sur la substance, les résultats de ces essais ont permis de calculer — quoique ceci n'est bien entendu qu'une approximation — la dose orale maximale quotidienne ne comportant absolument aucun risque pour l'homme. Ce calcul indique que cette dose est de 200 mg par jour. Cette donnée est confirmée par l'expérience acquise avec l'homme comme «cobaye». Chez l'homme, même l'administration quotidienne de 400 à 600 mg de Pimaricine pendant une période prolongée n'a jamais eu de conséquences défavorables. En faisant un calcul de la quantité de Pimaricine qui serait ingérée au maximum si on mange du fromage (y compris la croûte traitée à la Pimaricine et en se basant sur une consommation que l'on pourrait appeler «normale» de fromage, on trouve une dose quotidienne de 0,114 mg, ce qui donne un indice de sécurité de 1400 en comparaison du maximum quotidien, admissible pour l'homme.

## 6 — ABSORPTION ET PRODUCTION DE MÉTABOLITES

### 6.1 — ABSORPTION À PARTIR DU TRACTUS GASTRO-INTESTINAL

Que ce passe-t-il avec la Pimaricine quand elle a été consommée ? Cela aussi a été étudié, avec les résultats suivants :

Après l'administration de fortes doses de Pimaricine il n'a pas été trouvé de taux sanguins mesurables (2 µg/cc).

Après l'absorption de larges doses de Pimaricine par l'homme, et après l'introduction, à l'aide d'un instrument, de Pimaricine au delà du pylore chez le porc, on n'a pas non plus trouvé des quantités mesurables dans le sang. Il est permis d'en conclure que la Pimaricine ne s'absorbe pas ou pratiquement pas à partir de l'intestin.

### 6.2 — MÉTABOLITES

Depuis les recherches réalisées par CEDER on sait quelle est la formule de la Pimaricine, quels sont les principaux groupes qui la composent, et dans les grandes lignes, à quels endroits dans la molécule on peut s'attendre à une dégradation ou une conjugaison.

Cependant, la difficulté d'une étude des métabolites de la Pimaricine réside dans le fait que le nombre des produits de dégradation d'une molécule de ce type peut être très élevé et que leur constitution complexe entrave sérieusement l'identification de ces métabolites.

Néanmoins on a très sérieusement étudié ce problème. Par exemple, on a essayé d'incorporer dans la molécule de la Pimaricine du C<sup>14</sup> en ajoutant des isotopes C<sup>14</sup> de glucose et d'acide acétique au médium de culture.

Bien que l'on a obtenu de la Pimaricine marqué au C<sup>14</sup>, la quantité en était trop réduite pour permettre l'étude des métabolites.

De ce fait on a dû se contenter d'un examen détaillé de la toxicité des produits de dégradation, obtenus «in vitro» dans des conditions diverses.

On se rendra compte que les produits de dégradation trouvés «in vitro» peuvent différer de ceux relevés «in vivo». Cependant, on ne saurait nier l'intérêt que présente sous ce rapport notre connaissance de l'action de la dégradation «in vitro».

Des produits de dégradation de la Pimaricine dont on a déterminé la toxicité dans un grand nombre d'essais n'ont jamais montré une toxicité dépassant celle de la Pimaricine elle-même. Outre la dégradation forcée de la Pimaricine «in vitro» à l'aide d'agents chimiques, on a aussi comparé l'effet toxique des produits de dégradation naturels de la Pimaricine sur le fromage (conservé de 3 à 6 semaines) à celui de la Pimaricine immédiatement après le traitement du fromage.

Après les avoir nourri de ces produits pendant une période de 7 semaines aucune différence n'a pu être relevée entre les animaux de groupes à expérience et les témoins. Par conséquent, les produits de dégradation de la Pimaricine trouvés sur le fromage ne se révèlent pas plus toxiques que la Pimaricine elle-même.

*En résumé ces points :*

1. La Pimaricine ne s'absorbe pas ou très peu à partir de l'intestin.
2. Les produits de transformation chimiques de la Pimaricine ne sont pas plus toxiques que la substance elle-même.

3. Une étude des métabolites du produit n'a pas été entreprise. Il importe, cependant, de remarquer que l'identification de métabolites présente surtout de l'intérêt par rapport à des substances dont l'action pharmacologique ou toxique est manifeste, et où la connaissance des métabolites peut fournir des notions des facteurs provocateurs de cette action. Pour ce qui est de la Pimaricine, cette substance a une toxicité minimale. En plus cette faible toxicité, telle qu'elle est ressortie des expériences effectuées, comprend déjà la somme des effets toxiques des différents métabolites naturels.

### 7 — ASPECTS MÉDICAUX

L'addition d'antibiotiques aux aliments est-elle désirable, voire justifiable, eu égard au risque éventuel de toxicité, d'hypersensibilité vis-à-vis des antibiotiques et de production d'organismes résistants ?

Voilà une question très importante. Il s'agit de l'alternative entre l'acceptation des avantages d'un progrès technologique et son refus à cause de la possibilité qu'il mette en danger l'utilité thérapeutique.

Peut-être faudrait-il faire ici une remarque d'ordre générale

Il se peut que le mot «antibiotique» soit chargé d'émotion et de malentendus :

Pour en parler objectivement il faut se rendre compte que les temps où les antibiotiques étaient considérées comme des panacées sont depuis longtemps passées. De nos jours les antibiotiques ne sont ni plus ni moins que des substances chimiques — bactéricides ou fongicides — dont la constitution est connue, parmi tant d'autres, mais qui ont cette particularité qu'elles sont produites par une espèce de chimistes toute spéciale, à savoir, des micro-organismes.

Beaucoup d'antibiotiques peuvent être produits synthétiquement, mais étant donné que cela n'est pas toujours économiquement avantageux, on préfère en général les obtenir par fermentation microbiologique.

À notre avis un antibiotique dont la composition chimique est connue peut très bien être proposé à la conservation d'aliments à condition qu'il remplit exactement les mêmes conditions que celles qui sont imposées à d'autres substances chimiques dont la constitution est également connue.

Dans un tel cas il n'importe guère d'où provient la subs-

tance pure, ou comment elle a été produite. Ce qui importe ce sont ses seules propriétés.

Pourtant, quand il s'agit de médicaments sauvant la vie (qu'il soient antibiotiques ou non) il faut sérieusement se demander, avant de permettre leur emploi dans un but technique, si cela ne pourrait pas compromettre leur effet thérapeutique.

Si, par contre, un conservant éventuel est un antibiotique, dont l'utilité thérapeutique est nulle ou minimale, il ne faut pas le rejeter sans plus du seul fait que par définition il doit être nommé un antibiotique.

Par définition la Pimaricine doit être classifiée comme un antibiotique mais elle ne peut certainement pas être considérée comme un médicament sauvant la vie.

Son emploi dans la thérapeutique humaine est restreint aux affections dermiques et vaginales, ou, à ce que généralement parlant on appelle le plus souvent l'application locale.

Récemment il a été publié des directives pour pouvoir juger des antibiotiques destinés à la conservation d'aliments (U. S. Federal Register 1966).

Elles sont conçues comme suit :

1. «Les antibiotiques qui sont employés dans la médecine humaine et dans la médecine vétérinaire ne doivent pas être employés pour la conservation d'aliments, à moins que leur emploi soit justifié du fait qu'il peut amener la solution de problèmes graves».

À notre avis, l'économie du travail, la perte de qualité et surtout le danger de la part de mycotoxines peuvent être considérés comme des problèmes graves.

2. «Ils ne doivent pas entraîner, ni la sélection de micro-organismes à résistance naturelle, ni le développement de souches résistantes, ni la résistance croisée avec des antibiotiques destinés à l'emploi thérapeutique».

La Pimaricine remplit toutes ces conditions.

#### A. Sélection de formes à résistance naturelle

Le fait que des formes résistantes à la Pimaricine n'ont pas été trouvées et que *tous* les champignons et levures

isolés jusqu'ici à partir de fromage et d'autres aliments sont très sensibles à la Pimaricine explique probablement que, dans la pratique, une forme résistante ne s'est jamais présentée. Aussi la conclusion est-elle justifiée que le danger d'une sélection de champignons et de levures à résistance naturelle n'existe pas non plus dans l'avenir.

### B. *Résistance acquise*

Malgré les recherches prolongées poursuivies dans le laboratoire, le développement d'une résistance à la Pimaricine n'a jamais été constaté chez les champignons. Ce n'est qu'en faisant de nombreuses inoculations répétées ( $\pm 50$ ) sur des médiums contenant de la Pimaricine en concentrations chaque fois un peu plus forte, qu'il a été possible de réaliser chez un seule levure une faible résistance adaptative mais qui s'est avéré non stable après discontinuation de l'ajoute de Pimaricine dans le médium.

Cependant, cette forme de résistance n'a qu'un intérêt académique mais n'influence en rien les circonstances dans lesquelles on travaille dans la pratique où elle n'a d'ailleurs jamais été observée.

### C. *Résistance croisée*

Comme le développement d'une résistance génotypique et stable ne s'est jamais présenté ni au cours des recherches de laboratoire ni dans la pratique, il n'y a pas lieu de s'attendre à ce que le problème de la résistance croisée ait une quelconque importance.

3. «Leur effet ne doit pas être opposé à celui d'antibiotiques employés dans un but thérapeutique».

Un pareil effet antagoniste n'est pas à attendre de la Pimaricine.

4. «Ils ne doivent pas se substituer à de bons usages de production et de ce chef dégrader l'hygiène».

Cela, vous le comprendrez aisément, ne peut pas être toléré. Mais les emplois prévus de la Pimaricine par contre, apportent une contribution importante à une meilleure hygiène pendant la fabrication, du fromage notamment.

5. «Ils ne doivent pas entraîner la pourriture d'aliments qui est causée par d'autres organismes que ceux qui normalement produisent la pourriture».

Jamais dans une période d'expérience pratique de dix ans il n'a été observée un changement d'infection telle qu'elle est visée ici.

Cela s'explique par le fait, déjà mentionné, que tous les champignons sont sensibles à la Pimaricine et une résistance génotypique ne se produit pas.

La pourriture par les bactéries est d'importance moindre et se laisse prévenir plus facilement.

Il y a encore deux aspects médicaux qui appellent notre attention.

Ce sont:

#### 1. *L'éventuel effet secondaire de nature allergique*

Beaucoup d'essais ont été exécutés aux Pays-Bas, en France et en Italie.

La conclusion finale d'une de ces études effectuées en 1967 par le Docteur MALTEN (4 (Maître de conférences en dermatose professionnelle, Université de Nimègue) est celle-ci:

«On peut affirmer qu'il ressort de la littérature (7, 8), de nos propres observations et des expériences réalisés qu'un effet sensibilisant de la Pimaricine ne s'est jamais révélé».

#### 2. *L'éventuelle influence sur la flore microbienne intestinale*

Dans l'équilibre microbien intestinal, les moisissures ne sont pas présents et les levures ne jouent aucun rôle prépondérant.

Il n'y a donc que les bactéries qui sont importantes. La Pimaricine n'agit pas sur les bactéries; son action se limite aux moisissures et aux levures. Il n'y a donc pas lieu de craindre que l'ingestion de Pimaricine à la suite de la consommation de fromage, de saucisson ou d'autres aliments traités à la Pimaricine n'exerce une influence sur l'équilibre microbien intestinal normal.

#### *Conclusion*

Eu égard aux propriétés connues de la Pimaricine; c.a.d.

- a. pas de sélection de souches naturellement résistantes,

- b. pas de développement de résistance acquise,
- c. pas d'induction d'une réaction allergique,
- d. pas de destruction de l'équilibre bactériologique de la flore intestinale,

il est des plus improbables que l'emploi technique de la Pimaricine compromette jamais son utilité thérapeutique ou ait jamais une influence perturbatrice sur d'autres applications médicales.

## 8 — MYCOTOXINES

Ces cinq dernières années en particulier l'attention que retient le problème des mycotoxines a marqué une augmentation frappante. Le cause doit en être cherchée dans la mortalité massive qui s'est produite en Grande-Bretagne parmi des jeunes canetons et dindonneaux à la suite de la consommation de tourteaux d'*Arachis hypogaea*. On a trouvé que l'infection de ces arachides par *Aspergillus flavus* avait donné lieu à la production d'une mycotoxine et que celle-ci était responsable de cette forte mortalité.

Si la toxicité aiguë de cette matière s'est révélée moins grande pour les mammifères, on a constaté en revanche qu'un de ses composants, l'Aflatoxine B<sub>1</sub>, a des propriétés fortement cancérigènes auxquelles les mammifères n'échappent pas.

Aussi n'est-il pas étonnant que le monde se soit mis à apporter une attention croissante aux dangers possibles que peut comporter l'absorption de ces substances très toxiques produites par des champignons. Les questions qui se posent sous ce rapport sont les suivantes :

1. Quels champignons trouve-t-on sur nos aliments ?
2. Ces champignons produisent-ils des matières toxiques ?
3. Ces matières les trouve-t-on aussi sur et dans les aliments en question ?

Ce problème était surtout d'importance par rapport au secteur du fromage. Le tableau de FORGACS (9) mentionne des champignons qu'on trouve parfois sur le fromage et dont on sait qu'ils peuvent dans certaines circonstances produire des matières toxiques.

Il s'agissait maintenant d'examiner si ces champignons produisent ces matières quand ils croissent sur le fromage.

On a recueilli les champignons producteurs de toxines

suivants pour savoir s'ils peuvent se développer sur le fromage :

*Aspergillus flavus* CBS 3005  
*Aspergillus flavus* BB 67  
*Aspergillus parasiticus* P  
*Aspergillus parasiticus* spaere 39 D CBS  
*Aspergillus spec. br. 5*  
*Penicillium islandicum* NRRL 1036  
*Penicillium martensii* Biourge

On a constaté que tous ces champignons peuvent se développer sur le fromage.

D'entre ces champignons on a choisi un *Aspergillus flavus* produisant sur le fromage une matière fortement fluorescente.

On a soumis des cultures de 10 à 20 jours sur fromage à l'extraction et l'extrait a été comparé par chromatographie à l'Aflatoxine B<sub>1</sub>. On a constaté que l'un des composants occupait la même place que l'Aflatoxine, B<sub>1</sub> isolés d'arachides. (1)

Tableau IX

Espèce de champignon	Croissance sur le fromage au bout de 4 jours	M. I. C. de pimaricine (µg/ml)
<i>Asp. flavus</i> CBS 3005	++++	6,0
<i>Asp. flavus</i> BB 67	++++	4,5
<i>Asp. parasiticus</i> P	++++	6,0
<i>Asp. parasiticus</i> spaere 39D	++++	2,3
<i>Asp. spec. br. 5</i>	++++	4,5
<i>Pen. islandicum</i>	++++	1,1
<i>Pen. martensii</i>	++++	≤ 0,6

+++ = fromage partiellement couvert du champignon  
 ++++ = fromage entièrement couvert du champignon

On a administré cette matière à des jeunes canetons qui en sont morts dans les 3 jours. Cet essai prouve que :

1. Il peut se trouver sur le fromage des champignons dont il est notoire qu'ils peuvent dans certaines circonstances produire des matières toxiques.
2. Ces matières toxiques sont parfois aussi produites sur le fromage.

On a examiné si ces champignons pourraient être supprimés par la Pimaricine. Le tableau IX montre combien tous ces champignons sont sensibles à ce fongicide.

(1) D'ailleurs, en Allemagne (10) et en Amérique (11) on a constaté des résultats similaires.

### Conclusion

On sait que des recherches, notamment celles réalisées ces dernières années, ont révélé qu'un grand nombre de champignons peuvent produire des substances qui ont un caractère fortement toxique pour l'homme et pour l'animal, et que ces champignons peuvent se trouver sur des aliments de sorte que le danger que leur ingestion comporte pour le consommateur n'est pas illusoire, il faudrait donc se demander si l'on ne doit pas dans ces cas recourir à un moyen comme la Pimaricine dont on sait qu'aucun danger n'est à redouter, pour éliminer les dangers réels des mycotoxines.

### 9 — RÉSUMÉ FINAL

1. La Pimaricine n'a pas de goût, et est inodore et incolore.
  2. Son activité est indépendante du pH.
  3. L'action efficace est favorable, non seulement à la qualité des produits traités, mais encore à l'économie de main-d'oeuvre.
  4. La Pimaricine reste presque exclusivement dans la croûte du fromage, ce qui améliore son utilité technique (maintien de l'activité superficielle) mais constitue également un avantage en ce qui concerne les craintes que l'on pourrait avoir du point de vue de la santé publique.
  5. D'ailleurs, la très large *marge de sécurité* pour la consommation est un autre détail déjà nettement favorable par lui-même.
  6. Il est improbable que l'emploi technique de la Pimaricine compromettra jamais son utilité thérapeutique
7. La production possible de mycotoxines sur les aliments (fromages comme les autres, tels les saucissons, etc.) crée un danger réel pour le consommateur. Il nous semble que l'emploi d'un produit comme la Pimaricine, dont on sait qu'aucun influence défavorable n'est à redouter présente une bonne solution.

### BIBLIOGRAPHIE

1. Patrick, J. B., Williams, R. P. et Webb, J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6688 (1958).
2. Ceder, O., Waisvisz, J. M., Van der Hoeven, M. G. et Ryhage, R., *Chimia*, **17**, 353 (1963).
3. Levinskas, G. J. et al., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **8**, 97 (1966).
4. Malten, K. E., «Rapport d'une Étude Expérimentale sur l'Eventuel Secondaire Sensibilisant de la Pimaricine chez l'Homme», May 1967 (non publié).
5. Mol, J. J. et al., «Nouvelles Possibilités pour Emballer le Fromage dans des Feuilles Minces», Nizo-Nieuws, 11<sup>e</sup> Serie, ix, 1965.
6. Moerman, P. C., «De Bestrijding van Schimmel Bij Snijsworst», Vlees, Uitgave Contactgroep Vleesbranche, Rotterdam, 1966.
7. Grupper, Ch., «Etude de la Tolérance Cutanée», Octobre 1961 (non publié).
8. Mezzadra, G., «Clinical Report on the Preparation of Pimaricin Unguent», Laboratorio Guidotti, S.p.A., Pisa, Décembre 1965.
9. Forgacs, J. et al., *Feedstuffs*, **38** (10), 18, 66, 71, Part I (1966). *Feedstuffs*, **38** (10), 26, 71, Part II (1966).
10. Franck, H. K., *Arch. Lebensmittelhyg.*, **17**, 237 (1966).
11. Lie, J. L. et Marth, E. H., *J. Dairy Sci.*, **50**, 955 (1967).

---

## NOTAS

---

### DETERMINAÇÃO DE CHUMBO E ZINCO EM CONCENTRADOS DE MINÉRIOS

O presente trabalho resultou da necessidade de determinação simultânea de chumbo e zinco em concentrados de minérios (de chumbo ou de zinco) em que aqueles metais existem em proporções diversas.

Estudou-se, assim, a aplicação de um método complexométrico e de métodos polarográficos, com o objectivo de dosear os dois elementos na mesma toma da amostra. A escolha do método a utilizar fez-se após a aplicação das diferentes técnicas a soluções-padrão contendo relações e concentrações variáveis de chumbo e zinco. A par dos métodos polarográficos, de sensibilidade e precisão elevadas, deu-se cuidada atenção ao método complexométrico, utilizável em qualquer laboratório e não exigindo aparelhagem especializada.

Na determinação complexométrica de chumbo e zinco na mesma amostra utilizou-se complexona III como titulante (1) (2). Procedeu-se inicialmente à titulação de chumbo após complexação de zinco com cianeto de potássio. Em seguida o zinco foi descomplexado com formaldeído e titulado imediatamente.

Na determinação polarográfica estudaram-se dois electrólitos suporte. O primeiro (3), (4), (5), (6) constituído por ácido clorídico 0,06 M, piridina 0,25 M e gelatina a 0,01 % e o segundo (7) por carbonato de amónio 0,1 M, cloreto de amónio 1,5 M, hidróxido de amónio 0,5 M e carboxil-metil-celulose a 0,005 %.

Aparecem ondas bem definidas para o chumbo e zinco, os quais se reduzem a tensões de onda média -0,41 V e -1,04 V, respectivamente, no primeiro electrólito-suporte e de -0,54 V e -1,32 V no segundo electrólito-suporte, em relação ao eléctrodo saturado de calomelanos.

Nas titulações complexométricas obtêm-se resultados bastante precisos. Quando se conhecem os restantes constituintes da amostra e, desde que estes não interfiram na determinação ou seja possível sequestrá-los, a complexometria torna-se uma técnica rápida e acessível a qualquer laboratório.

Quando existam dúvidas acerca da total eliminação de interferências, procede-se ao doseamento de chumbo, após deposição electrolítica, doseando-se o zinco em solução. Verifica-se, então, apenas a interferência de cádmio, que pode eliminar-se por precipitação sob a forma de dietilditiocarbamato.

Na determinação polarográfica de chumbo elimina-se a interferência de  $\text{Sn}^{2+}$  (que se reduz à mesma tensão) oxidando-o a  $\text{Sn}^{4+}$ . A oxidação faz-se levando uma toma da solução amostra à secura com ácido perclórico (o  $\text{Sn}^{4+}$  já se não reduz à mesma tensão do chumbo). Na determinação polarográfica do zinco interfere o cobalto, que se reduz a uma tensão de meia onda, que difere apenas 0,05 volts da do zinco.

A amostra é atacada com ácidos clorídrico e nítrico, evaporada à secura e retomada com algumas gotas de ácido clorídrico e água bidestilada. Atacam-se 200 a 500 mg da amostra perfazendo-se um volume de 250  $\text{cm}^3$ .

### RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS MÉTODOS

Tendo em vista a escolha do método mais preciso para as diferentes amostras contendo proporções diversas de chumbo e zinco, aplicaram-se as técnicas indicadas a uma série de sintéticos em que a relação Pb/Zn varia desde 1/100 a 100/1.

Estudaram-se, assim, soluções com teores de chumbo e zinco entre 1  $\text{mg}/\text{cm}^3$  e 0,01  $\text{mg}/\text{cm}^3$ .

Quando se procedeu à determinação simultânea dos dois elementos na mesma toma da amostra, verificou-se que, para relações Zn/Pb ou Pb/Zn entre 10 e 1, os desvios encontrados pelos três métodos são inferiores a 0,006 mg, o que corresponde, no caso mais desfavorável, a um erro relativo de 6% no elemento em menor concentração.

Para maiores relações, por vezes os desvios aumentam e os erros relativos tornam-se elevados na determinação do elemento em pequena concentração, podendo atingir os 50% para os teores mínimos.

No quadro junto apresentam-se os valores encontrados no estudo dos métodos em algumas soluções-padrão.

Teores adicionados (mg)		Teores encontrados (mg)					
Pb	Zn	Pb			Zn		
		1.º mét.	2.º mét.	3.º mét.	1.º mét.	2.º mét.	3.º mét.
1,000	0,010	1,006	1,010	0,990	0,012	0,009	0,015
1,000	0,100	1,006	0,999	0,994	0,101	0,103	0,099
1,000	1,000	0,995	1,000	1,002	1,005	1,002	1,006
0,100	1,000	0,100	0,106	0,098	1,005	0,994	1,002
0,010	1,000	0,010	0,007	0,013	0,995	1,006	1,009

Quando a razão das concentrações não excede dez ou se admitem maiores desvios na determinação do elemento em menor concentração, a escolha do método faz-se tendo em conta os restantes constituintes da amostra.

Pode aumentar-se a sensibilidade e precisão de determinação do elemento em menor concentração fazendo maiores tomas das amostras e utilizando soluções diluídas de complexona, em complexometria. O elemento fica, então, em presença duma maior concentração do elemento dominante.

Há a considerar aqui dois casos distintos:

- amostras com alto teor em chumbo
- amostras com alto teor em zinco.

A determinação de pequenas quantidades de chumbo em presença de altos teores em zinco não constitui problema, uma vez que, em polarografia, o chumbo se reduz a uma tensão menos negativa que o zinco, e, em complexometria, basta usar quantidade suficiente

de cianeto para o complexar, podendo, então, utilizar-se soluções muito diluídas de complexona.

Quando a amostra contém alto teor em chumbo, verifica-se já a influência deste na precisão de determinação do zinco por qualquer dos métodos:

- em polarografia, a elevada corrente de difusão resultante da redução do chumbo a tensão menos negativa, impede a obtenção da onda do zinco.
- em complexometria, qualquer pequeno erro por excesso ou defeito resultante da complexona adicionada na determinação do chumbo (mais concentrada que a usada na titulação de zinco) vem afectar a determinação do zinco. Recorre-se à separação e determinação electrolítica do chumbo.

A sensibilidade e precisão da determinação de zinco, após separação, pode, então, aumentar-se fazendo tomas da amostra consideravelmente maiores.

As técnicas foram aplicadas a diferentes amostras de concentrados de chumbo e concentrados de zinco, estando os resultados obtidos de acordo com o estudo feito em sintéticos.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Schwarzenbach, G., «Complexometric Titrations», Methuen & Co. Ltd., London, 1957.
2. Welcher, F. J., «The Analytical Uses of Ethylenediaminetetracetic Acid», D. Van Nostrand Company Inc., New York, 1958.
3. Silva, M. T. A., Soares, M. I., Silvério, M. J. e Guint, P., «Estudos de Química», n.º 1, Instituto Nacional de Investigação Industrial, 1965, p. 77.
4. Bush, E. L., *Analyst*, **88**, 614 (1963).
5. Bush, E. L. e Workman, E. J., *Analyst*, **90**, 346 (1965).
6. Nyman, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3575 (1953).
7. Semerano, G. e Capitano, V., *Mikrochem.*, **30**, 71 (1942).

MARIA JOAQUINA SILVÉRIO  
MARIA JOAQUINA CRUZ

Laboratório de Química-Física  
Grupo de Laboratórios de Química e Biologia  
Instituto Nacional de Investigação Industrial  
Lisboa - 6

## ISOTOPIC ANALYSES OF ROMAN LEAD FROM CONÍMBRIGA AND OF GALENAS FROM NEIGHBOURING MINES

In a recent paper, GRÖGLER and coworkers (1) tried to establish the probable origins of a large number of European-Roman leads comparing their isotopic compositions with those of galena ores which were known to have been exploited by Romans.

In this paper samples of two Roman lead pipes from the Portuguese stations of Conímbriga and Caldas de Monchique are included, which were previously analysed chemically by Prof. A. HERCULANO DE CARVALHO (2).

Those pipes could be distinguished isotopically (1) and by means of the impurities present (2), suggesting, therefore, different origins for the lead used in each case.

The isotopic composition of the lead pipe from Caldas de Monchique was found to be very similar to that of galenas from Rio Tinto, province of Huelva, in Southern Spain. However, the possibility that the pipe is of Portuguese origin cannot be ruled out since Grögler's work does not include Portuguese galenas and at least the mines worked by Romans in Southern Portugal can be considered in this case.

On the other hand, the sample of Conímbriga lead pipe analysed, shows peculiar and markedly higher isotopic ratios  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , and no correlation could be established with either Spanish or other European galenas observed. For that reason, Prof. HERCULANO DE CARVALHO suggested we should carry out isotopic analyses in Portuguese galenas from the mines of Braçal and Malhada, which are near Conímbriga and are known to have been worked by Romans (3).

In our work we also include data on the lead from Coval da Mó, which is near Malhada.

Samples of three different lead pipes from Conímbriga, here denoted as samples A, B and C, were analysed in our Laboratory. We had also at our disposal a sample taken from the lead pipe of Caldas de Mon-

chique examined by HERCULANO DE CARVALHO (2) and GRÖGLER and coworkers (1).

Unfortunately, we could not get a sample from Conímbriga lead which was examined by those authors. In this paper, for comparison, it is referred to as sample HG.

Isotopic analyses were made in our Laboratory with a mass spectrometer type MS2-SG from A. E. I., Manchester, using solid sources and the triple filament technique. Ion collection was made via an electron multiplier.

The samples of Roman leads were analysed as lead nitrate and the galenas either directly as powder or in the form of nitrate. In both cases a small quantity of borax and bidistilled water were added in order to obtain a suitable paste which was deposited on the side filament of the triple filament source. We have observed that thermal emission was more stable when lead nitrate was used.

For each original sample we have determined 60 to 120 isotopic ratios  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  which are in the discussion of this work. The mean values corrected for the mass discrimination effect introduced by the electron multiplier are given in Table I which also includes Grögler and coworkers' results for the lead pipes from Caldas de Monchique and Conímbriga, the last one being denoted as HG.

Isotopic analyses of lead still present some difficulties and experimental data is somewhat sensitive to the characteristics of particular mass spectrometers as well as to the different techniques involved. As an overall test of the accuracy of our determinations we used as standard a sample of galena from Ivigtut, Greenland, supplied by the National Bureau of Standards, Washington D. C., with code number 200. Our results compare well with those quoted by other laboratories. As it can be seen from Table I, our determinations for the lead pipe from Caldas de Monchique agree with Grögler's previous results within the limits of the experimental errors.

On the other hand, the three Conímbriga samples A, B and C show similar isotopic ratios, but they are quite different from those obtained by Grögler from sample HG. Therefore, assuming that all the four distinct samples analysed up to now are equally representative, at least two types of lead were used at Conímbriga.

From this point of view, further systematic studies of Conímbriga lead samples seem to be advisable.

Table I

## ISOTOPIC RATIOS OF PORTUGUESE GALENAS AND ROMAN LEADS

Origin	Chemical form	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ x 100	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ x 100
Roman leads:			
Monchique	nitrate	85.45 ± 0.1 (a)	210.2 ± 0.8 (a)
»	»	85.35 ± 0.2 (a)	210.1 ± 0.8 (a)
»	»	85.2 ± 0.1	209.8 ± 0.5
Conímbriga HG	»	86.05 ± 0.1 (a)	212.2 ± 0.5 (a)
Conímbriga A	»	85.3 ± 0.2	208.1 ± 0.5
» B	»	85.2 ± 0.1	207.8 ± 0.5
» C	»	85.4 ± 0.2	206.8 ± 0.5
Galenas:			
Braçal	»	84,5 ± 0.2	206.0 ± 0.6
»	galena	84.6 ± 0.2	206.1 ± 0.7
Malhada	nitrate	84.5 ± 0.2	206.6 ± 0.7
»	galena	84.7 ± 0.2	206.2 ± 0.7
Coval da Mó	nitrate	84.8 ± 0.1	207.1 ± 0.5

(a) From ref. 1.

The isotopic ratios of the samples at our disposal from the mines of Braçal, Malhada and Coval da Mó are systematically lower than those from Conímbriga. Therefore no direct correlation can be established within the magnitude of the experimental errors.

The exclusion of these mines as possible origins of Conímbriga leads has obviously to be considered within the usual limitations of the isotopic technique if it is assumed that each Roman lead has a single origin. This assumption is reasonable in most cases since there is some evidence that lead was prepared by Romans in the vicinity of the mines (1, 4). However, we must bear in mind that lead mines may present some variation of isotopic composition and also that leads of different sources might have been salvaged and melted together producing lead with isotopic composition intermediate between those of the original ones.

As far as Monchique lead and Conímbriga samples A, B and C are concerned, we have observed smaller differences than that reported by Grögler and coworkers, for the sample HG. Nevertheless, the difference in the ratio  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  is still significant. This supports the view that lead from different origins was used in Conímbriga.

We are much indebted to Prof. A. HERCULANO DE CARVALHO for his interest and helpful suggestions

about this work and for the chemical preparation of samples in Centro de Estudos de Química Nuclear — C. E. E. N.

We thank Prof. AIRES DE BARROS for giving us the samples of galenas and Dr.<sup>a</sup> ADÍLIA ALARCÃO from, Museu Monográfico de Conímbriga, for the samples of Conímbriga Roman pipes.

The technical assistance of Messrs. João Casaca, Mário L. Moura and Indalécio Marques is acknowledged.

## BIBLIOGRAPHY

- Grögler, N., Geiss, J., Grünenfelder M. and Houtermans, F. G., *Z. Naturforsch.*, 21 A, 1167 (1966).
- Carvalho, A. Herculano de. *Rev. Port. Quím.*, VI, 35 (1964).
- Allan, J. C., *Bol. Minas*, 2, n.º 3, 1 (1965).
- Brill, R. H. and Wampler, J. W., *Am. J. Arch.*, 71, 63 (1967).

M. F. LARANJEIRA

M. E. FRONTEIRA E SILVA

Laboratório Calouste Gulbenkian de Espectrometria de Massa e Física Molecular

Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I. A. C.)

Instituto Superior Técnico — Lisbon

## CLOROPIRIDINAS COMO LIGANDOS MOLECULARES

## I — INTRODUÇÃO

A natureza, posição e número de substituintes no núcleo da piridina têm grande influência nas propriedades coordenadoras destes compostos heterocíclicos. Nuns casos, formam-se complexos tetracoordenados, de preferência a hexacoordenados; noutros casos, sucede o contrário. Por vezes obtêm-se, facilmente, quer complexos tetracoordenados quer hexacoordenados, mas também pode não se conseguirem nem uns nem outros.

Estas diferenças de comportamento atribuem-se a causas diversas: modificação da basicidade da amina, alteração da sua capacidade aceitadora  $\pi$ , impedimentos estereoquímicos (1), etc. No entanto, não surgiu, ainda, uma doutrina coerente que englobe todas as interpretações parcelares preconizadas e explique, satisfatoriamente, todos aqueles fenómenos.

Com o objectivo de contribuir para a elucidação do problema, têm estado a realizar-se, neste Laboratório, trabalhos de investigação sobre a preparação e estudo de complexos do tipo  $[\text{CoX}_2(x-\text{ClC}_5\text{H}_4\text{N})_y]$ , em que:  $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  e  $\text{SCN}^-$ ;  $x = 2, 3$  e  $4$ ;  $y = 2$  ou  $4$ , complexos estes que eram desconhecidos até há pouco tempo.

Recentemente e, em parte, no decurso dos trabalhos a que se refere esta nota, foram publicados três artigos (2), (3), (4), em que, entre outros, se anunciou a preparação de  $[\text{CoCl}_2(2-\text{ClC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$ ,  $[\text{CoBr}_2(2-\text{ClC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$  e  $[\text{CoI}_2(2-\text{ClC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$ , compostos que já tínhamos obtido há cerca de um ano. Além destes, conseguimos, até agora, preparar  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(2-\text{ClC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$  e  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(3-\text{ClC}_5\text{H}_4\text{N})_4]$ , ao que se supõe, pela primeira vez.

## 2 — PARTE EXPERIMENTAL

Os compostos foram preparados pelo seguinte método geral:

Dissolveu-se  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  em álcool anidro e conservou-se a solução em contacto com Molecular Sieves 4A (B. D. H.) durante 24 horas, pelo menos. Filtrou-se, aqueceu-se o filtrado a cerca de  $60^\circ\text{C}$  e, em seguida, adicionou-se-lhe, com agitação constante (agitador magnético), uma solução alcoólica de cloropiridina, em pequeno excesso sobre a quantidade estequiométrica. Por concentração cuidadosa e arrefecimento, separou-se o composto sólido, que se filtrou, lavou e purificou por recristalização de solução alcoólica, a que se adicionou uma pequena porção de cloropiridina.

Depois de seco, em exsiccador com  $\text{CaCl}_2$  anidro, analisou-se o produto obtido quanto ao seu teor em cobalto (5).

As susceptibilidades magnéticas foram medidas com uma balança de Gouy, de temperatura variável controlada, fabricada por Newport Instruments, tendo-se usado  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  como padrão.

Os espectros dos compostos sólidos foram obtidos com um espectrofotómetro Unicam SP 700 C, usando técnicas já conhecidas (6), (7).

## 3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos com os dois compostos novos estão resumidos na tabela a seguir.

	Co %	$\mu_{\text{corr.}} (25^\circ)$	Bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )
$[\text{Co}(\text{NCS})_2(2-\text{ClC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$	14,91	4,43	17800(m), 16200(M) 9150(i), 8200(m), 7000(i)
$[\text{Co}(\text{NCS})_2(3-\text{ClC}_5\text{H}_4\text{N})_4]$	9,41	5,12	21400(M), 20200(m), 18600(i), 9400(m), 8400(i)

Os momentos magnéticos foram corrigidos quanto ao diamagnetismo, fazendo uso das constantes de Pascal (8), mas não o foram quanto ao paramagnetismo independente da temperatura.

Para caracterizar as bandas de absorção usaram-se as seguintes abreviaturas: (M), máximo absoluto; (m), máximo relativo; (i), inflexão, exprimindo-se em números de onda os correspondentes valores.

As percentagens teóricas de cobalto são: 14,66% para compostos do tipo  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(x-\text{ClC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$  e 9,36% para compostos do tipo  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(x-\text{ClC}_5\text{H}_4\text{N})_4]$ . Os valores obtidos estão razoavelmente próximos dos teóricos, o que permite a formulação indicada.

Esta formulação é, além disso, confirmada pelos valores dos momentos magnéticos e pelas características espectrais.

Como estão a prosseguir estes trabalhos de investigação, os resultados obtidos devem ser considerados preliminares. Mesmo assim, pode, desde já, concluir-se que  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(2-\text{ClC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$  e  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(3-\text{ClC}_5\text{H}_4\text{N})_4]$  são complexos monoméricos, sendo o primeiro pseudo-tetraédrico e o segundo pseudo-octaédrico.

Com efeito, os complexos tetraédricos de cobalto (II) têm momentos magnéticos da ordem de 4,1-4,9 e os octaédricos da ordem de 4,7-5,2 magnetões de Bohr. Além disso, estes complexos apresentam as seguintes bandas de absorção observáveis: os tetraédricos, a cerca de  $15\ 000\ \text{cm}^{-1}$  e  $6000\text{-}7000\ \text{cm}^{-1}$ ; os octaédricos, a  $20\ 000\text{-}21\ 000\ \text{cm}^{-1}$ , a  $16\ 000\text{-}18\ 000\ \text{cm}^{-1}$  e a  $8000\text{-}9000\ \text{cm}^{-1}$ . Estas bandas podem surgir subdi-

vididas por várias razões: acoplamento spin-orbital, contribuição de estados excitados e microssimetrias mais ou menos afastadas daquelas.

A proximidade entre estes valores e os encontrados justifica, pois, a afirmação feita quanto às estruturas prováveis dos dois complexos a que esta nota se refere.

#### AGRADECIMENTOS

A balança de Gouy e o espectrofotómetro utilizados foram fornecidos pela Comissão de Reapetrechamento em Material das Escolas Superiores e Secundárias; aos seus Ilustres Dirigentes manifestamos a nossa gratidão.

Agradecemos à Lic. D. Maria Fernanda Cabral o auxílio prestado na execução das análises e obtenção dos espectros.

Igualmente agradecemos ao Instituto de Alta Cultura a concessão a um de nós (M. T. M. M.) de uma bolsa de estudo no País, durante a vigência da qual se têm estado a realizar estes trabalhos.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Drago, R. S. e Wayland, B. B., *Inorg. Chem.*, **7**, 628 (1968).
2. McWhinnie, W. R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 2573 (1965).
3. Gill, N. S. e Kingdon, H. J., *Australian J. Chem.*, **19**, 2197 (1966).
4. Billing, D. E. e Underhill, A. E., *J. Chem. Soc. (A)*, 29 (1968).
5. Cabral, J. O., *Anais Fac. Ciênc. Porto*, **47**, 29 (1964).
6. Cabral, J. O. e Amaral, A., *Anais Fac. Ciênc. Porto*, **48**, 125 (1965).
7. Lee, R. H., Griswold, G. e Kleinberg, J., *Inorg. Chem.*, **3**, 1278 (1964).
8. Lewis, J. e Wilkins, R. G., «Modern Coordination Chemistry. Principles and Methods», Interscience, London, 1960, p. 403.

JOÃO DE OLIVEIRA CABRAL

MARIA TERESA MENDONÇA MONTEIRO

Laboratório Ferreira da Silva  
Faculdade de Ciências  
Porto



# ACTUALIDADES

OTTO HAHN

Em 28 de Julho deste ano faleceu em Gotinga este grande cientista, homem inspirado dum verdadeiro humanismo, que se revelou nos dias mais sinistros da história da sua pátria.

Ainda o vejo ao lado da sua colaboradora Lise Meitner (forçada em 1938 a abandonar o seu país), a entrar no seu Instituto, o Instituto de Química da Sociedade Kaiser-Wilhelm, assim como no vizinho, o de Bio-química.

Foi director daquele Instituto em Berlim-Dahlem (de 1928-1945), onde já trabalhava a partir de 1912.

Otto Hahn nasceu em Francfort (Meno) em 1879 e dedicou-se primeiramente à Química Orgânica, passando a seguir aos estudos sobre Radioactividade.

Foi colaborador de Sir William Ramsay, em Londres (1904/5), e depois (1905/6), em Montreal, de Ernest Rutherford, onde encontrou o rádio-actínio. Em 6 de Janeiro de 1939 apareceu o seu primeiro trabalho sobre a cisão do núcleo do urânio com neutrões, executada com o dispositivo experimental, cuja simplicidade tivemos ocasião de admirar há uns anos através do modelo apresentado numa exposição volante, em Lisboa.

Em 1945 foi-lhe atribuído o prémio Nobel de Química, de que tomou conhecimento pela rádio através da B. B. C., tendo sido eleito, mais tarde, primeiro presidente da nova Sociedade Kaiser-Wilhelm.

Não são estas «actualidades» o lugar mais indicado para fazer justiça à obra científica de Otto Hahn, aliás bem conhecida do leitor, obra que há 30 anos deu início à era atómica, com todas as suas consequências na guerra e na paz. O leitor encontra junto o frontispício dum trabalho de 1940, publicado já sob a forma de divulgação científica na UMSCHAU n.º 17, de 1968.

Seria uma tremenda e trágica injustiça responsabilizar Otto Hahn, Albert Einstein, Ernest Oppenheimer, e tantos outros iniciadores desta era das vitaminas, pelas consequências da bomba atómica, que aliás previram. Já não era possível travar o curso da História. A ciência tem de progredir; compete ao homem político encontrar as aplicações pacíficas e construtivas das novas descobertas.

Aqui deixamos a nossa homenagem à memória dum vulto inolvidável da nossa Ciência Contemporânea.

KURT JACOBSON



---

# NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

---

UNIÃO INTERNACIONAL  
DE QUÍMICA PURA E APLICADA

---

XXII CONGRESSO INTERNACIONAL  
DE QUÍMICA PURA E APLICADA

XII CONFERÊNCIA INTERNACIONAL  
SOBRE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

*Sydney, 20 a 27 de Agosto de 1969*

A Academia de Ciências Australiana tomou o encargo da realização destas duas manifestações, já anteriormente anunciadas nesta *Revista*, e convida cordialmente todos os interessados a inscreverem-se.

O programa científico do XXII Congresso Internacional de Química Pura e Aplicada conjuga os interesses das secções de Química Física, Química Inorgânica e Ciências Macromoleculares e será apresentado com os seguintes temas:

## Química Física

- 1 — Theoretical chemistry, and atomic and molecular spectroscopy;
- 2 — Intermolecular forces: solids, liquids, gases and solutions; incluindo uma sessão sobre:
  - a) Electrolytes and ionic melts;
- 3 — High pressure chemistry;
- 4 — Kinetics; incluindo:
  - a) Reactions of free radicals and excited species;
  - b) Thermally-induced gas-phase reactions;
  - c) Kinetics at the solid/gas interface;
  - d) Rates and equilibria in solutions;

- 5 — The solid/liquid interface; incluindo sessões sobre:
  - a) Electrode processes and the double layer;
  - b) Oxide-solution interfaces;
- 6 — Symposium: 50 Years of Valence Theory (conferencistas especialmente convidados).

## Macromolecular Chemistry

- 1 — Polymerization kinetics and the physical properties of polymers; incluindo sessões sobre:
  - a) Graft polymerization;
  - b) Polyelectrolytes.

## Inorganic Chemistry

- 1 — General inorganic chemistry; incluindo:
  - a) Non-metals;
  - b) Non-transition metals;
- 2 — Mineral chemistry; incluindo:
  - a) Interfacial processes in mineral extraction;
  - b) On-stream analysis in the mineral industry.
- 3 — Solid-state chemistry; incluindo:
  - a) Preparation and growth of crystals, including vapour transport and hydrothermal synthesis;
  - b) Characterization, including defect solids and non-stoichiometric phases.

A XII Conferência Internacional sobre Compostos de Coordenação será constituída por várias conferências subordinadas aos seguintes assuntos:

- 1 — The nature of the metal-ligand bond in coordination complexes;
- 2 — Biological aspects of coordination chemistry;
- 3 — Mechanism of substitution and electrontransfer reactions;
- 4 — Investigation of molecular dissymetry;
- 5 — Complex equilibria in solution;
- 6 — Reactivity of coordinated ligands and catalysis by coordination compounds;
- 7 — Structure and reactivity of organometallic compounds.

Estão previstas algumas sessões plenárias com conferências por individualidades de vários países.

Para mais informações dirigir-se a:  
The Chairman Organizing Committee, XXII IUPAC/XII ICC, Box 2249U, G.P.O., Melbourne, Australia 3001.

Será também realizado um Simpósio Internacional sobre Ressonância Magnética do Electrão e Nuclear, na Universidade de Monash, Clayton, Victoria, sob os auspícios da Academia de Ciências Australiana, podendo ser obtidas informações através de:

The Executive Secretary, Australian Academy of Science,  
Gordon Street, Canberra City, A.C.T., Australia 2601.

---

## FEIRAS DE DÜSSELDORF

---

### CONGRESSO INTERNACIONAL E EXPOSIÇÃO DA TÉCNICA DE MEDIDAS E AUTOMAÇÃO — INTERKAMA

9 a 15 de Outubro de 1968

A INTERKAMA teve por fim apresentar a mais recente posição da técnica de medida e automação por meio de demonstrações e discussões técnicas. Foram expostos aparelhos electrónicos, instalações técnicas de medida, de regulação e de automação, assim como calculadores.

### FEIRA INTERNACIONAL DE MÁQUINAS DE EMBALAGEM E MÁQUINAS DE CONFEITARIA — INTERPACK

10 a 16 de Maio de 1969

A INTERPACK é uma feira de classe mundial; apresentará uma linha completa de máquinas, aparelhos e acessórios mecânicos, materiais e produtos de embalagem, máquinas e aparelhos para a fabricação de confeitaria.

### 5.ª EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL HOSPITALAR, COM REUNIÃO E CONGRESSO — INTERHOSPITAL

19 a 25 de Junho de 1969

Construção, instalação e equipamento, aparelhos e mobiliário de hospital sobre todos os sectores e artigos de consumo, representam os grupos principais da exposição, enquanto que a Reunião e o Congresso tratam, por meio de conferências e discussões, dos problemas hospitalares.

### PREVENÇÃO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA CONGRESSO E EXPOSIÇÃO

13 a 17 de Outubro de 1969

O Congresso oferecerá um panorama geral das realizações da técnica de evitar a poluição atmosférica e do seu futuro. A exposição apresentará instalações, dispositivos, aparelhos, produtos e processos para combater eficazmente a poluição atmosférica.

### FEIRA INTERNACIONAL DA INDÚSTRIA DOS PLÁSTICOS

Outono de 1971

Esta Feira será dedicada às matérias-primas, produtos semiacabados, produtos acabados, máquinas para a transformação das matérias plásticas, ferramentas e equipamentos.

### FEIRA INTERNACIONAL DA IMPRENSA E DO PAPEL — DRUPA

Primavera de 1972

Sendo a feira mais importante do Mundo neste ramo, apresenta uma linha completa de máquinas de todos os géneros para a transformação do papel, imprensa, dispositivos e acessórios, assim como assuntos relacionados com as profissões nas artes gráficas.

Quaisquer informações sobre estas Feiras podem ser pedidas a:  
Câmara de Comércio e Indústria Luso-Alemã  
Avenida Elias Garcia, n.º 123, 4.º, Lisboa.

---

## REUNIÕES INTERNACIONAIS

---

### 2.º CONGRESSO SUÍÇO DE QUÍMICA

### 82.ª MANIFESTAÇÃO DA FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA

Basileia, 24 de Abril de 1968

Este Congresso foi integrado na ILMAC 68 (4.º Salão Internacional da Técnica de Laboratório e de Medidas, da Engenharia Química e da Automatização em Química).

Durante o Congresso foram efectuadas várias conferências subordinadas aos seguintes temas:

- Problemas da poluição do ar pela Indústria;
- Automação e emprego dos ordenadores electrónicos na Engenharia Química;
- Métodos de medição em galvanotecnica;
- Progressos na utilização dos radioisótopos e na medição das radiações em química;
- Medição e aplicação de factores de medida físico-químicos na Indústria Química;
- Processos modernos de separação.

Está em preparação a publicação de uma brochura sobre o Congresso, contendo informações úteis sobre o 4.º Salão ILMAC, assim como um resumo das conferências realizadas, que poderá ser distribuída a partir de 15 de Agosto de 1968, assim como o catálogo do Salão.

Mais informações sobre esta manifestação podem ser obtidas por intermédio do:

Secretary's Office of ILMAC, CH-4000, Basle 21, Suíça.

### CONFERÊNCIA SOBRE O ENSINO DA ENGENHARIA QUÍMICA

*Cambridge, 10 a 12 de Junho de 1968*

Esta Conferência, cuja participação foi limitada aos representantes dos membros da Federação Europeia de Engenharia Química, teve um programa subordinado aos seguintes temas principais:

- Necessidades futuras da Indústria;
- O treino académico dos engenheiros químicos;
- O aperfeiçoamento profissional dos engenheiros químicos na Indústria.

Quaisquer informações sobre esta Conferência podem ser pedidas a:

The Conference Organiser, Prof. W. L. Wilkinson, C. Eng., M.I. Chem. E., c/o The Institution of Chemical Engineers, 16 Belgrave Square, London S.W.1, Inglaterra.

### 3.ª FEIRA INTERNACIONAL DA FUNDIÇÃO E CONGRESSO DOS FUNDIDORES — GIFA 1968

*Düsseldorf, 20 a 26 de Junho de 1968*

Esta Feira reuniu 400 expositores de 17 países e constituiu, neste campo, a realização especializada mais importante à escala internacional, apresentando um largo panorama sobre a evolução mais recente da técnica de fundição.

Simultaneamente com a Feira, realizou-se a 59.ª Assembleia Geral do Sindicato Alemão da Fundição (Verein Deutscher Giessereifachleute).

Mais informações sobre estas realizações poderão ser pedidas à entidade organizadora:

Düsseldorfer Messegesellschaft mbH  
NOWEA — 4 Dusseldorf 10, Postfach 10 203.

### JORNADAS ANUAIS DA DECHEMA 1968

*Frankfort (Meno), 25 e 26 de Junho de 1968*

Estas Jornadas corresponderam à 76.ª manifestação da Federação Europeia da Engenharia Química e foram subordinadas, este ano, aos seguintes temas:

- Normung und Typisierung Chemischer Apparate als technisch-wissenschaftliches Problem;
- Süßwasser aus dem Meer als verfahrenstechnische Aufgabe;
- Oberflächenschutz im chemischen Apparatebau durch Überzüge.

Para mais informações, consultar:

DECHEMA Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen D-6000 Frankfurt (Main) 97, Postfach 7746, Alemanha.

### COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE A UTILIZAÇÃO DE ELEMENTOS PIROTÉCNICOS E EXPLOSIVOS NOS SISTEMAS ESPACIAIS

*Tarbes, 9 a 12 de Julho de 1968*

Este Colóquio teve a participação de numerosos especialistas franceses e estrangeiros, que apresentaram várias comunicações sobre os seguintes assuntos:

- Artíficos Pirotécnicos e Explosivos Susceptíveis de Utilização Espacial;
- Sistemas de Inflamação;
- Fiabilidade e Métodos de Qualificação dos Compostos Electro-pirotécnicos.

Foi dado relevo especial aos problemas fundamentais da química e da física, originados pela concepção dos sistemas electro-pirotécnicos e seus componentes.

Para mais informações consultar:

Centre National d'Etudes Spatiales,  
Direction des Relations Extérieures, Relations Universitaires  
129, Rue de l'Université, Paris 7<sup>e</sup>, França.

### III CONFERÊNCIA DE FÍSICA DOS PLASMAS E PESQUISA SOBRE FUSÃO NUCLEAR CONTROLADA

*Novosibirsk (URSS), 1 a 7 de Agosto de 1968*

Depois da 2.ª Conferência das Nações Unidas sobre o uso pacífico da Energia Nuclear (Genebra, 1958), muitos países dedicaram-se a uma pesquisa intensiva no campo da produção controlada da energia de fusão. Esta actividade provocou uma necessidade crescente de permuta internacional dos resultados científicos e informação.

Reconhecendo esta situação, a Agência Internacional de Energia Atómica organizou esta Conferência, cujos tópicos foram:

- Plasma Confinement;
- Plasma Compression, Heating and Acceleration;
- Plasma Instabilities;
- Plasma Waves and Oscillations;
- Turbulence and Non-linear Phenomena;
- Diffusion;
- Shock Waves in Plasma;
- Plasma and Particles Injection;
- Interaction of Particles and Radiation with Plasma.

Quaisquer informações sobre esta Conferência podem ser pedidas ao Secretário-geral da IUPAC:

Dr. Rudolf Morf, Postbox 165,  
CH-8058 Zurich-Airport, Suíça.

### 1968 FLUID POWER INTERNATIONAL EXHIBITION AND CONFERENCE

*Londres, 9 a 13 de Setembro de 1968*

Esta manifestação, organizada pela revista mensal *Fluid Power International*, atraiu grande número de especialistas no assunto, devido ao interesse que suscitaram as anteriores, tanto mais que se apresentou este ano com maiores dimensões, abrangendo mais assuntos e tendo ainda maior importância.

A exposição foi efectuada por cerca de 300 fabricantes europeus e americanos, que apresentaram as mais recentes inovações no assunto.

Mais informações sobre esta exposição e conferência podem ser pedidas a:

The Executive Secretary, 1968 International Fluid Power Conference, The Tower, 229-243 Shepherds Bush Road, Hammersmith, London, W.6., Inglaterra.

#### MICROSSIMPÓSIO SOBRE ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO E FRACCIÓNAMENTO DE POLÍMEROS

*Pr. ga, 23 a 26 de Setembro de 1968*

O Instituto de Química Macromolecular e o Instituto de Química Física da Academia das Ciências Checoslovaca organizaram este Microssimpósio, dedicado aos problemas básicos da teoria e prática da Análise da Distribuição e Fraccionamento de Polímeros.

O programa incluiu conferências principais, comunicações científicas e discussões. As conferências principais foram subordinadas aos seguintes assuntos:

- Revisão crítica dos métodos de fraccionamento;
- Equilíbrio de fase nos sistemas de multicomponentes;
- Fraccionamento dos copolímeros;
- Cromatografia da permeabilidade da geleia;
- Análise da distribuição baseada nas propriedades físicas das soluções.

Quaisquer esclarecimentos sobre este Simpósio podem ser pedidos ao secretário-geral da IUPAC:

Dr. R. Morf  
c/o F. Hoffman, La Roche & Co. Ltd.,  
4002 Basle, Suíça.

#### REUNIÃO DE OUTONO DA CHEMICAL SOCIETY

*Keele, 24 a 26 de Setembro de 1968*

Esta reunião foi constituída por várias lições e comunicações, que deram oportunidade para discussões sobre os seguintes temas:

- Química Inorgânica;
- Química Orgânica;
- Química Física;
- Química Cristalográfica;
- Cinética dos Gases;
- Heterocíclica;
- Nucleótidos;
- Proteínas.

As lições tiveram por título:

«The Conformations of Medium Rings», pelo Prof. J. D. DUNITZ (E.T.H. Zurich).

«Some Mechanisms of Decomposition of Excited Positive Ions», pelo Dr. J. H. BEYNON (I.C.I. Dyestuffs).

Para mais informações contactar com:

The Chemical Society, Burlington House,  
London, W.1, Inglaterra.

#### SIMPÓSIOS DA CHEMICAL SOCIETY E THE ROYAL INSTITUTE OF CHEMISTRY

*Nottingham, 14 a 18 de Abril de 1969*

Incluídos nas actividades da Assembleia Anual Conjunta da Chemical Society e The Royal Institute of Chemistry, realizar-se-ão na Universidade de Nottingham os seguintes simpósios:

- Homogeneous catalysis by metal complexes;
- Organic and physical aspects of photochemistry;
- Microbial toxins;
- The inorganic chemistry of nitrogen and phosphorus.

Quaisquer informações sobre estes Simpósios podem ser pedidos a:

Dr. John F. Gibson, Scientific Affairs Officer,  
The Chemical Society  
Burlington House,  
London, W.1, Inglaterra.

#### SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE RISCOS DE CORROSÃO RELACIONADOS COM O FOGO NOS PLÁSTICOS

*Estocolmo, 25 de Abril de 1969*

Este Simpósio é organizado pelo Instituto Sueco de Corrosão, Associação Sueca de Protecção contra o Fogo e Federação Sueca dos Plásticos e dedicar-se-á ao estudo dos efeitos do fogo sobre os plásticos e consequências secundárias sobre os materiais metálicos, máquinas e objectos metálicos ou componentes, devidas aos gases libertados, cuja agressividade pode ser muito importante, mesmo na presença de pequenas quantidades de plásticos.

O Simpósio realizar-se-á simultaneamente com uma exposição e um congresso sobre Protecção e prevenção contra fogos.

Os temas principais do Simpósio serão:

- I — Composição dos gases produzidos na queima ou aquecimento de materiais plásticos;
- II — Ataque corrosivo causado pelos materiais plásticos, no que se refere a fogos;
- III — Prevenção da corrosão devida à queima de materiais plásticos:
  1. Medidas relacionadas com a construção de edifícios;
  2. Selecção de materiais plásticos para isolamento eléctrico, construção civil, embalagens, etc.;
  3. Medidas relacionadas com a armazenagem de plásticos;
  4. O emprego de preventivos temporários contra a corrosão.

Quaisquer informações sobre este Simpósio podem ser pedidas a:

Swedish Fire Protection Association,  
Kungsholms Hamnplan 3, 112 20 Stockholm K, Suécia.

## PUBLICAÇÕES

CHEMISTRY, MEDICINE AND NUTRITION  
RIC SYMPOSIUM/BRISTOL/ABRIL 1966

Foi publicado recentemente o livro *Chemistry Medicine and Nutrition*, que consta de comunicações abrangendo uma série de assuntos, tais como experiências com novos medicamentos, base química de nutrição, aditivos alimentares e análises de alimentos, etc.

Estas comunicações foram apresentadas num simpósio em Bristol, que se realizou nos dias 14 e 15 de Abril de 1966, durante a Conferência Anual do Royal Institute of Chemistry. O livro é de grande interesse para os profissionais e estudantes de química, bioquímica, análise, indústria farmacêutica e nutrição, assim como a todos os interessados nos problemas da segurança na alimentação e medicamentos.

Problems of evolution of new drugs — Dr. F. Hartley  
Chemical aspects of drug metabolism — Prof. A. H. Beckett  
Chemical problems in the standardization of drugs — Mr.

A. Johnson

Assessing the toxicity of drugs — Dr. A. B. Wilson, Prof. Brownlee

Chemistry and nutrition — Prof. J. Yudkin

Food additives and contaminants — Prof. R. A. Morton

Toxicological aspects of food additives — Dr. L. Golberg

Some current problems in food analysis — Dr. D. T. Lewis

New concepts in the control of drug purity — Dr. D. C. Garrett

Problems of enforcement of drug standards — Mr. J. G. Sherratt

Problems of enforcement of food standards — Dr. A. J. Amos

Chemicals ingested by man; the profession's responsibilities — Dr. H. J. Barber

Aspects of the statutory control of toxic substances in food and medicine — Dr. F. Hartley

Este livro pode ser obtido através do Royal Institute of Chemistry, 30 Russel Square, London W. C. 1., Inglaterra. O preço é de 21 s. (ou 15 s. 9 d. para os membros do Instituto).

## DATA ITEMS — CHEMICAL ENGINEERING SERIES

O grupo de engenheiros que constitui o Engineering Science Data Unit, trabalhando em colaboração com a Institution of Chemical Engineering, publicou vários dados de referência de carácter técnico, com muito interesse para a engenharia química. Estas publicações são feitas com o fim de fornecer o melhor e mais recente material de consulta e evitar perdas de tempo ou insucessos na pesquisa de dados para trabalho.

Estão já publicados elementos sobre os seguintes assuntos:

66024 — Approximate viscosity of some common liquids.

67016 — Forced convection heat transfer in circular tubes.  
Part I: Correlations for fully-developed turbulent flow — their scope and limitations.

67018 — Thermal conductivity of liquid aliphatic hydrocarbons.

67030 — Thermal conductivity of liquid alcohols.

67031 — Thermal conductivity of water substance — Frost, ice, water and steam, solid, liquid and gaseous heavy water, and sea water.

68006 — Forced convection heat transfer in circular tubes.  
Part II: Data for laminar and transitional flows including free convection effects.

68008 — Specific heat capacity at constant pressure of water substance. Ice, water and steam, solid, liquid and gaseous heavy water, and sea water.

Espera-se a publicação para breve de novos trabalhos.

Estas publicações podem ser adquiridas através de:

Engineering Sciences Data Unit, 251-259 Regent Street, London, W. 1., Inglaterra.

## SOLUTION PROPERTIES OF NATURAL POLYMERS

A Chemical Society acaba de publicar esta obra, em inglês, onde se agruparam todas as conferências proferidas no Simpósio de Edimburg, em Julho de 1967.

As conferências foram distribuídas em cinco grupos principais:

— Proteins and nucleic acids

— Rubber and lignins

— Polysaccharides

— Specific interactions in solution

— Molecular weight techniques

Esta publicação, que custa £ 3.10.0 (£ 2 para os membros da Chemical Society), pode ser adquirida directamente, até 1 de Novembro de 1968, a The Chemical Society, Publications Sales Office, Blackhorse Road, Letchworth, Herts, Inglaterra.

## AUTOMATIC AND REMOTE CONTROL

Foram publicados em inglês, com este título, quatro volumes que relatam os assuntos discutidos nos congressos da International Federation of Automatic Control, em Moscovo, 1960, e Basileia, 1963.

Estes volumes, além de constituírem um útil relatório dos referidos congressos, apresentam um panorama completo sobre o assunto, no que respeita aos novos processos.

Pode adquirir-se esta obra directamente do editor:

Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., 88 Kingsway, London W. C. 2, Inglaterra.

MESSTECHNIK — STEUERUNG UND REGELUNG  
(TÉCNICA DE MEDIDAS — COMANDO E REGULAÇÃO)

Esta publicação corresponde ao tomo 61 das DECHEMA-Monographien, tendo 250 páginas DIN A5 (149 × 210 mm), com numerosas gravuras e tabelas. É publicada pela Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstrasse, Alemanha, e o seu preço é DM 36,80 para os membros e DM 46,00 para os não membros.

