

Observations sur les matières azotées des Blés et des Farines

Par A. FEYTE, ⁽¹⁾

(suite)

(Laboratoire des blés et farines, Versailles).

2° LE RAPPORT $\frac{\text{GLIADINE}}{\text{GLUTENINE}}$

Nous avons cherché quelles étaient les modifications du rapport $\frac{\text{gluténine}}{\text{gliadine}}$ lorsque le W

varie sous l'influence des réactifs que nous venons de citer ; ceci dans les buts suivants :

a) de constater le rôle joué par la structure du gluten sur le W ;

b) d'examiner le sens et l'amplitude des variations de ce rapport en fonction du W.

Ces questions entrent dans le programme de recherches du Laboratoire des blés et farines de Versailles : déterminer l'origine des différences constatées entre les courbes à l'extensimètre provenant de différents blés.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau II. Les chiffres donnés pour W, P et G ne sont pas entachés de l'erreur accidentelle possible dans la manipulation de l'extensimètre. Ils ont été vérifiés par de nombreux essais. L'erreur, pour le W, est donc de l'ordre de 2 à 3 points.

a) Action de SO^3Na^2 et de NaSH. — Nous observons que le sulfite et le sulhydrate, à des doses infimes (0,01 %), l'hydroquinone à une concentration plus élevée, augmentent par-

fois très nettement le rapport $\frac{\text{gliadine}}{\text{gluténine}}$ alors

que le W diminue environ de moitié. Ces résultats sont d'autant plus significatifs que l'extraction du gluten dans une pâte légèrement sulfitée donne un pourcentage de matières azotées de très peu inférieur à celui du gluten provenant de la pâte normale.

La farine du 5° broyeur ne nous a pas donné de variation dans le rapport $\frac{\text{gliadine}}{\text{gluténine}}$

et cependant la masse de gluten obtenue a été nettement plus faible en partant de pâte réduite. Mais cette exception provient de ce que nous nous plaçons à la limite inférieure d'attaque des pâtes. Pour cette farine, il aurait été nécessaire d'utiliser des solutions réductrices légèrement plus concentrées que celles utilisées.

L'action de ces réducteurs est qualitativement identique à basse et à forte concentration. Elle est fonction de la nature de la farine examinée.

Le sulfite et le sulhydrate agissent sur les substances non azotées du gluten, puisque les masses de gluten sec obtenues en partant de pâtes traitées par ces réducteurs sont nettement inférieures à celles des glutens non traités, alors que les masses de matières protéiques restent sensiblement constantes.

Nous avons également observé qu'en solutions diluées, les réactifs que nous avons utilisés ne dégradent que très légèrement le gluten. Nous avons pour cela étudié la dissolution d'un même gluten en différentes solutions de SO^3Na^2 , NaSH, H^2O^2 , et obtenu les chiffres suivants correspondant à l'attaque de 5 gr. de gluten humide par 50 cc. de solution.

N °/° DISSOUT	
Solution témoin	3,05 °/°
— 2,5 °/° de sulfite	12,8
— 0,5	14,5
— 0,25	11,5
— 0,05	6,3
— 2,5 % NaSH.....	99

(1) Cet article a été publié dans les Annales agronomiques de janvier-février 1935.

TABLEAU II

ECHANTILLONS	W	P	G	Mat. az. du gluten (N × 5,71)	Gluténine	
					Gluténine	Gliadine Gluténine
Farine A type	89	47,5	16,3	7,23	9,30	1,300
+ 0,05 sulfite	61	25,0	20,1	7,08	8,80	1,620
+ 0,02 sulfite	75	32,0	18,8	7,11	8,70	1,540
10 g. H ² O ²	104	46,0	17,2	7,28	9,30	1,155
20 g. —	92	42,0	16,7	7,27	8,93	1,125
35 g. —	100	46,0	16,6	7,27	9,05	1,255
1 g. persulfate				7,01	9,04	1,450
Farine C type	130	56	17,5	7,80	10,74	1,120
+ 1 g. persulfate				6,84	7,92	1,270
+ 2 g. hydroquinone				7,21	9,10	1,230
+ 0,05 sulfite				7,52	9,42	1,580
+ 0,025 NaSH				7,80	9,80	1,510
Farine D	104	37,5	20,5		14,35	1,250
+ 0,05 sulfite				9,40	12,60	1,240
+ 0,025 NaSH				9,25	12,80	1,210

N % DISSOUT

Solution à 0,25 % NaSH	50 %
— à 0,05 % —	3,70
— à 2 cc H ² O ² 20 vol. p. 100 cc.	3,25
— à 1 cc — —	3,05
— à 0,5 — —	2,95

Il est donc possible, ainsi que de nombreux auteurs (10) l'ont déjà constaté, que les matières grasses ou minérales, qui constituent les principales impuretés du gluten, aient une action importante sur celui-ci.

Toutefois, nous faisons observer que les glutes extraits de farines normales ou préalablement épuisées à l'éther ont les mêmes aspects, et que, traitées par le sulfite, ils présentent qualitativement les mêmes phénomènes.

b) Action du persulfate et de H²O². — Le persulfate agit sur le rapport $\frac{\text{gliadine}}{\text{gluténine}}$ de la même manière que les réducteurs ; mais son action n'est perceptible qu'à la condition d'utiliser une quantité de persulfate relativement forte. De plus, il diminue notablement le taux de gluten et de matières azotées extraites.

L'eau oxygénée ajoutée à petites doses (ta-

bleau II) n'a aucune action sur les taux de gluten et de matière azotées.

Elle diminue légèrement le rapport $\frac{\text{gliadine}}{\text{gluténine}}$, alors que le W croît. Un gluten ainsi traité augmente très légèrement de ténacité. L'emploi de fortes et de faibles concentrations d'eau oxygénée donne donc des résultats opposés.

Nous avons remarqué que, à concentrations égales, le sulfite et le sulfhydrate sont toujours beaucoup plus énergiques que l'eau oxygénée.

c) Action de l'acide phosphotungstique. — Enfin, dans un essai spécial, nous avons examiné l'action de l'acide phosphotungstique. Cet acide agit d'une façon toute particulière et très nette sur la pâte ; il est le seul corps chimique qui nous ait donné un accroissement simultané et d'amplitude sensiblement équivalente des trois données de l'extensimètre. Ce résultat est obtenu pour la dose de 4 gr. d'acide pour 1.000 de farine. Les résultats suivants nous montrent que dans ces conditions, alors que le W passe par un maximum, le rapport $\frac{\text{gliadine}}{\text{gluténine}}$ est très inférieur au rapport du gluten témoin.

Echantillon	W	P	G	$\frac{\text{Gliadine}}{\text{Gluténine}}$
Inversal	89	47,5	17,9	1,06
+ 4 0/00 d'ac. phosphotungst.	169	75	19,3	0,68

3° CONCLUSIONS

Ces essais montrent que, en partant d'une farine et en modifiant son W par addition à l'eau de pétrissage de faibles quantités de certains corps chimiques, le rapport $\frac{\text{gliadine}}{\text{gluténine}}$ varie très nettement et dans un sens opposé à celui du W. Les résultats de la deuxième partie de cette étude paraissent opposés à ceux de la première. Nous devons simplement en déduire que les variations observées dans chaque partie n'ont pas exactement la même origine.

Cette divergence s'explique aisément en admettant qu'il existe, dans le gluten, une substance déterminée qui lui confère ses propriétés particulières : cette substance pouvant être de nature protéique, grasse ou minérale.

2) Il est fort probable que cette substance active est de nature minérale, puisque :

A) de petites quantités de sulfite modifient les propriétés mécaniques d'une pâte, ainsi que les propriétés chimiques des matières non azotées du gluten ;

B) le traitement à l'éther d'une farine ne modifie pas les caractéristiques de son gluten.

3) Il suffit de faibles quantités de certains réactifs pour modifier les propriétés d'une pâte et d'un gluten.

4) Un gluten, très légèrement attaqué par le sulfite, ne reprend pas ses propriétés initiales par exposition à l'air ou par un traitement à l'eau oxygénée.

5) L'action de l'eau oxygénée est fonction de la concentration employée. Elle est bien moins nette que celle du sulfite.

6) Le persulfate n'est actif qu'à fortes doses, et il n'agit pas de la même manière que l'eau oxygénée sur les matières azotées du gluten.

7) Les réactifs les plus énergiques sont certains réducteurs, oxydants et antioxygènes.

8) Le chloroforme exerce sur le gluten une action coagulante peu énergétique.

III. — Solutions de gluten ; Solutions de gluten sulfité ; Actions de quelques réactifs chimiques sur ces solutions.

1° Dissolution du gluten dans l'acide acétique. — Le gluten se dissout dans l'acide acétique dilué (N/10 et N/20 par exemple). La liqueur ainsi obtenue donne par neutralisation un précipité dont les propriétés mécaniques sont semblables à celles du gluten initial. Les relations ainsi constatées ne peuvent être que grossières, car il n'est pas encore possible d'évaluer avec précision les propriétés mécaniques d'un gluten.

La dissolution d'un gluten frais est lente : après 24 heures de contact, il reste 2 % de l'azote total non dissout.

La solution de gluten dans l'acide acétique est laiteuse, par neutralisation elle s'éclaircit, mais reste visqueuse ; elle contient encore 0 mmg. 25 d'azote par cc., lorsque l'on part d'une solution à 8 gr. de gluten humide pour 250 cc. d'acide N/20.

Ces opérations se produisent donc avec perte de matière. Lorsque l'on effectue plusieurs dissolutions et précipitations successives, la perte est d'environ 35 % pour le premier cycle et de 15 % pour les suivants.

Les glutens successifs obtenus sont de plus en plus gris et collants.

Le gluten ne paraît pas se purifier durant ces transformations. Le rapport $\frac{\text{gluten}}{\text{N}}$ varie peu ainsi que nous le constatons dans le tableau suivant :

	Gluten humide dissout dans 250 cc. d'ac.	Récupéré	Rendement	Taux d'hydratation du gluten	Gluten N
Farine normale	8 gr 08	4,9	60,8%	64,5	6,77
Farine supérieure	9,77	6,06	62 %	60,05	6,84

Le coefficient d'hydratation du gluten ainsi obtenu reste normal.

Les propriétés mécaniques des glutens précipités de liqueurs acétiques sont fonction du pH et du temps : les particules glutineuses ne se soudent entre elles qu'à partir d'un certain pH que nous avons grossièrement évalué à 6,25.

Un gluten fraîchement précipité est relatif-

vement mou et acquiert de la ténacité avec le temps et durant le malaxage.

On obtient un résultat analogue avec l'acide lactique N/50.

2° Dissolution du gluten dans HCl. — Le gluten se dissout dans HCl dilué (N/100 et N/500). Par neutralisation de la solution, on obtient un précipité dont les particules ne s'agglomèrent pas. La masse ainsi obtenue, isolée par centrifugation et malaxée, se soude difficilement, n'est pas collante et est dépourvue d'élasticité.

Le rapport $\frac{\text{gluten}}{N}$ est de 6,48 et s'élève à 7,31 si on lave à fond le précipité récupéré.

3° Dissolution du gluten dans la soude N/100. — La dissolution est aussi rapide que dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ N/20, mais en neutralisant exactement on n'obtient aucun précipité immédiat. Avec le temps, il se dépose une poudre blanche. Donc, la soude attaque le gluten de façon irréversible.

4° Dissolution de glutens sulfités dans l'acide acétique. — Le gluten extrait d'une pâte traitée de façon modérée par le sulfite se dissout dans l'acide acétique N/20 comme le gluten normal, mais la neutralisation par la soude N/10 donne un précipité sans cohésion, qui ne se soude pas pour former autour de l'agitateur une masse compacte. Ses propriétés mécaniques sont très voisines du gluten mis en solution.

Le même résultat est obtenu en partant d'un gluten normal traité par une solution diluée de sulfite de soude. Le précipité obtenu, abandonné dans sa solution mère, ou recueilli et malaxé dans l'air, ne retrouve pas sa ténacité primitive.

Toutefois, il est possible de retrouver la cohésion, la ténacité et l'élasticité par addition à la solution de persulfate (nous avons ajouté 0 gr. 1 de persulfate pour 100 cc. de liqueur acétique). Le précipité est alors obtenu avant l'addition de soude, mais il est plus important par neutralisation.

L'intensité de la réaction, définie par la ténacité du précipité, est proportionnelle à la concentration de la solution en persulfate et au temps de repos du précipité. Donc oxydant et temps agissent dans le même sens.

L'eau oxygénée et le bromate n'ont aucune action sur ces solutions.

5° Action de quelques réactifs chimiques sur les solutions acétiques de gluten normal. — Nous avons utilisé une solution à 8 gr. de gluten humide pour 250 cc. d'acide N/20. Dans une série de flacons, nous avons versé 100 cc. de cette dissolution auxquels nous avons ajouté les réactifs indiqués ci-dessous, puis neutralisé. Les résultats étaient comparés à un essai témoin.

1) traces de sulfite (5 mmg.) : on obtient une masse glutineuse, nettement plus molle et collante que le résultat de l'échantillon-type. Ce précipité n'est pas modifié par une nouvelle dissolution et précipitation par simple neutralisation ;

2) 150 mmgr., le précipité ne se soude pas de lui-même ;

3) 750 mmgr., le précipité est obtenu avant neutralisation ; en agglutinant par centrifugation on a une masse filante, sans ténacité, rappelant les glutens habituels traités au sulfite ;

4) 0 gr. 100 CNK, résultat analogue au sulfite ;

5) 0 gr. 100 hydroquinone, résultat analogue au témoin ;

6) 0 gr. 100 BrO_3K , résultat analogue au témoin ;

7) 3 cc. H_2O_2 , 20 vol., résultat analogue au témoin ;

8) 0,100 persulfate, on a un précipité blanc, élastique, tenace avant neutralisation. En maintenant le précipité durant un jour dans la solution mère rendue neutre, il devient granuleux, très tenace, difficile à étirer.

6° En résumé. — Nous remarquons que les propriétés physiques d'un gluten dépendent :

1) de sa constitution chimique, puisque de petites quantités de réactifs modifient énormément ses propriétés ;

2) de son PH.

La nature des substances actives : réducteurs (sulfite, sulphydrate, hydroquinone), oxydants (H_2O_2 , persulfate), anti-oxygènes (naphthol, naphtylamine), substances aisément réduites ou oxydées (cystine, cystéine), réactifs précipitant des protides (acide phosphotungstique), nous permet d'affirmer que nous avons affaire à des phénomènes d'oxydation et de réduction.

Ces transformations doivent être considérées soit comme des actions diastasiques, soit comme des phénomènes d'auto-oxydation.

Elles supposent l'existence, dans le gluten, d'un vecteur de l'oxygène. Les composés R.SH et R. S. S. R. sont particulièrement intéressants étant donné leurs propriétés chimiques et leur présence dans le gluten. Nous nous bornerons à remarquer que la cystine et la cystéine, leurs réactifs principaux (sulfite, sulphydrate, cyanure, acide phosphotungstique), agissent très nettement sur le gluten.

Le persulfate agit en sens inverse du sulfite. Ces deux réactifs permettent de faire parcourir un cycle de transformations à la substance glutineuse et élastique et de revenir à l'état initial après passage à la phase sans cohésion.

L'action de l'eau oxygénée sur le gluten dissout n'est pas identique à celle du persulfate.

IV. - Conclusions générales.

1) Le rapport $\frac{\text{gliadine}}{\text{gluténine}}$ fournit une classification des blés non parallèle à l'échelle extensimétrique et bien moins précise.

2) Les propriétés mécaniques d'une pâte sont semblables à celles de son gluten.

3) Les agents chimiques susceptibles de modifier le W donnent pour le rapport $\frac{\text{gliadine}}{\text{gluténine}}$ de grandes variations, de sens inverse à celles du W.

4) Les propriétés mécaniques d'un gluten sont fonction du pH du milieu dans lequel il se trouve.

5) Elles dépendent, dans une certaine mesure, de ses constituants non azotés.

6) Elles ne sont pas modifiées par un épauisement préalable de la farine à l'éther.

7) Les farines, les pâtes, le gluten et ses solutions sont sensibles à l'action de certains oxydants ; réducteurs, antioxydants et précipitants des protides.

8) Les transformations ainsi constatées paraissent s'effectuer suivant un processus analogue à celui des phénomènes d'auto-oxydation et d'antioxydation. Il existe, dans le gluten, une substance inconnue, insensible au chloroforme, sensible à des traces de SO^3Na^2 , NaSH, KCN, et qui confère au gluten ses propriétés mécaniques. La cystine et la cystéine peuvent jouer, dans ces réactions, un rôle important.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. FEYTE et P. PÔTEL. — Appréciation des qualités des blés et des farines ; *Ann. agron.*, 1934, 4, 180.
- (2) R.-K. LARMOUR et H.-R. SALLEN. — *Canadian J. Res.*, 1932, 6, 38.
- (3) HAUGAARD et JOHNSON. — Fractionnement de la gliadine ; *C. R. trav. Lab. Carlsberg*, 1930-1931, t. XVIII, 1, 148.
- (4) GOTTENBERG et ALSBERG. — *Journ. Biol. chem.*, 1927, 73, 581.
- (5) FLEURENT. — *C. R. acad. Sc.*, 1898, 123, 736.
- (6) JAVILLIER. — *Bulletin de la Soc. chimie biol.*, 1934, 16, 1542.
- (7) M. LEMOIGNE, R. DESVEAUX. — *Ann. des Falsifications*, 1934, 27, 216.
- (8) OSBORNE et VOORHEES. — The Proteins of the wheat kernel ; *Ann. chem.*, 16, p. 524-535.
- (9) M.-J. BLISH. — Protéines du blé en relation avec la force de la farine ; *Journ. Ind. and Eng. Chem.*, 1916, VIII, 138.
- (10) M. ARPIN. — Farines, féculés et amidons, 1913 (Ch. Béranger, 15 rue des Saints-Pères, à Paris).
- (11) B. WORKING. — Influence des lipides sur la qualité des farines ; *Cereal Chem.*, 1924, I, 153.
- (12) L. CROC. — Contribution à l'étude de la répartition des éléments minéraux dans le grain de blé ; *Thèse Méd.*, Lyon, 1932.