

Zeitschrift: Bulletin de la Société botanique de Genève
Herausgeber: Société botanique de Genève
Band: 41 (1949)

Artikel: Contribution à l'étude analytique des tourteaux
Autor: Jong, Jacques-Henri de
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-1099448>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 17.04.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Contribution à l'étude analytique des tourteaux

par

Jacques-Henri DE JONG

Première partie ou partie théorique

CHAPITRE PREMIER

QU'EST-CE QU'UN TOURTEAU

A. Définitions

D'une manière tout à fait générale, on appelle Tourteaux les débris de la graine ou du fruit oléagineux dont on a retiré l'huile.

Le nom de Tourteau apparenté à tarte signifie gâteau. Pendant longtemps les résidus oléagineux (terme synonyme) ont été livrés uniquement sous la forme de galettes, forme due au pressage.

Dans le langage populaire, les appellations de pains d'huile, mares d'huile, trouilles, nougâts, mâtons etc. sont équivalentes.

Par contre, on désigne souvent et de façon regrettable sous le nom de Tourteaux, des résidus végétaux d'apparence voisine, mais provenant d'autres industries. On a dénommé ainsi les résidus de la distillerie des grains (fabrication d'alcool), de la chocolaterie, de l'extraction des huiles essentielles ou des parfums et d'autres encore.

La complexité et le manque de précision de tous ces termes se comprennent mieux si l'on songe qu'il s'agit de mélanges mal définis, longtemps considérés comme des déchets. Il ne faut pas oublier que l'apparence d'un Tourteau peut varier considérablement suivant l'espèce végétale, sa variété et sa provenance, suivant l'état de conservation, la grosseur des graines ou des fruits et surtout suivant les méthodes d'extraction de l'huile.

A ce dernier propos, il importe de faire une distinction essentielle entre le résidu résultant de l'extraction de l'huile par pression ou « Tour-

teau classique » et le résidu résultant de l'extraction de l'huile par traitement avec un solvant volatil. On appelle généralement ce dernier résidu farine déshuilée ou encore Tourteau repassé (car, le plus souvent, c'est un Tourteau pressé qui est déshuilé au moyen d'un solvant, donc « repassé » dans une nouvelle machine). D'autres termes sont aussi usités, ceux de Tourteau épuré, dégraissé, déshuilé, épuisé ou de farine (en général, après traitement par un solvant volatil, le résidu se présente comme une poudre fine que l'on peut opposer à la galette évoquée plus haut). Ce dernier mot est lui-même employé à propos d'autres résidus végétaux et même pour désigner des Tourteaux obtenus par pression, mais pulvérisés ultérieurement.

Pour éviter les confusions ou les ambiguïtés de termes souvent rencontrés dans la littérature scientifique et dans la pratique, nous proposons donc au lecteur les définitions suivantes :

On appelle Tourteau tout résidu solide provenant de l'extraction des huiles végétales par toutes méthodes.

Tout au long de ce travail, nous emploierons les termes lourds, mais explicites, de Tourteau-pression et de Tourteau-solvant pour distinguer nettement l'origine ancienne ou moderne de ces résidus.

Le mot extraction prête aussi à confusion. Comme nous sommes obligés de l'employer, nous indiquons que nous l'entendons au vrai sens du terme : extraction signifiant action de séparer une substance du corps dont elle faisait partie. On peut donc « extraire » l'huile d'une graine en faisant agir aussi bien la pression qu'un solvant ¹.

En anglais: Oil-cakes (ou cakes, tout court)

En espagnol: Tortas

En allemand: Oel-Kuchen

En italien: Panelli.

B. Importance des Tourteaux

L'industrie des corps gras est une des plus importantes du monde. A l'immense poids d'huile végétale extraite chaque année dans le monde entier, correspond un poids encore plus considérable de Tourteaux.

On se fera une idée de l'importance de ces chiffres en consultant les statistiques d'avant-guerre (donc, avant la pénurie mondiale des corps gras qui vient à peine de cesser): annuellement, entre 1933 et 1938, il était traité un poids de 30 à 50 millions de tonnes de graine.

Emile Perrot considère qu'un Tourteau représente de 45 à 88% du poids de la graine primitive. Si nous adoptons le chiffre moyen de 70%,

¹ Certains auteurs considèrent pression et extraction comme synonymes.

nous pouvons évaluer la production mondiale de Tourteaux à 20 ou 30 millions de tonnes, pour une année normale. Par une approximation assez grossière, on peut estimer que le tiers de cette production est utilisé sur place. Les deux autres tiers, soit 15 à 20 millions de tonnes, font l'objet d'un actif commerce national et international. Ce commerce est facilité par les prix assez bas de ces produits. Nous n'articulerons pas de chiffres, les prix étant encore sujets à trop de fluctuations. Notons seulement que, quelle que soit la nature du Tourteau, celui-ci est généralement livré en sacs de cent kilos.

C. Nature des Tourteaux. Lipides et Tourteaux

En général, le Tourteau est constitué uniquement par les débris de la graine dont on a retiré l'huile, c'est-à-dire qu'il est formé de morceaux plus ou moins fins. Ces morceaux proviennent du tégument et de l'embryon de la graine primitive, éventuellement de l'albumen ou du périsperme (lorsque la graine en possède un).

Plus rarement (Arachide, parfois), les débris du péricarpe accompagnent ceux de la graine.

Quelquefois, au contraire, ce sont les seuls fruits dénoyautés (privés de leur graine) qui sont traités pour leur huile, telle l'Olive. Dans le cas de l'*Eloeis guineensis* ou Palmiste, le péricarpe et la graine, tous deux oléagineux sont traités séparément: le péricarpe fournit l'huile de palme, la graine l'huile de palmiste.

L'ovule, c'est-à-dire la graine avant fécondation, ne contient pas de corps gras ou lipides. Les lipides s'accumulent lentement au cours de la maturation; ils atteignent leur « niveau maximum » à l'époque où la graine est mûre. Ils tirent très probablement leur origine d'une transformation métabolique des glucides. Au cours de la germination, ils restituent ces glucides pour la majeure part, le reste ayant servi à la respiration germinative. Les lipides constituent vraiment la matière de réserve type de la graine.

Ils se trouvent donc localisés dans les tissus de réserve, dans l'albumen ou bien dans les cotylédons s'il s'agit d'une graine ayant déjà digéré son albumen (graine exalbuminée). Chaque cellule de ces tissus possède de vastes espaces où les lipides se sont accumulés. Il semble que, comme dans la plupart des tissus animaux ou végétaux, le protoplasme contienne aussi un peu de graisses: lécithines ou autres. Ces lipides, en quelque sorte plus intimes, résistent aux procédés courants de déshuilage; ce sont les seuls qui subsistent toujours dans le Tourteau.

Conséquence de la localisation des lipides, il faudra, pour extraire l'huile de la graine, préalablement broyer celle-ci, détruire son édifice

cellulaire; cela quelle que soit la méthode employée. Nous reviendrons plus loin sur ces questions.

Autre conséquence des faits que nous venons de citer: pour l'extraction de l'huile, on s'adressera uniquement à des graines mûres. Les Tourteaux de graines sont donc des Tourteaux de graines mûres. Cela est de nature à préciser la composition des Tourteaux. Un exemple ? La graine mûre est le plus anhydre des organes végétaux. Les Tourteaux contiendront donc fort peu d'eau; sinon, on peut dire que cette eau a été ajoutée lors de l'extraction ou bien après.

Les lipides se trouvent abondamment répandus dans la nature. Nous ne ferons que mentionner les huiles retirées des animaux et des végétaux inférieurs.¹

Chez les végétaux supérieurs, on peut dire que toutes les graisses possèdent, et souvent en quantité importante, des lipides généralement à l'état liquide. Mais une graine n'est réputée oléagineuse que si elle contient au moins 10 à 15% de lipides.

On trouve des plantes à huile dans toutes les familles de Spermaphytes. Il n'est pas possible d'énoncer de lois générales à ce sujet. On peut dire que les huiles de Gymnospermes sont plus rares et moins intéressantes que celles d'Angiospermes; que proportionnellement les Monocotylédones sont plus oléagineuses que les Dicotylédones, mais il est difficile d'aller plus loin dans cette voie.

D. Composition des Tourteaux

La composition d'un Tourteau dépend d'abord de la nature de la graine dont il provient et ensuite de la façon dont il a été obtenu. Nous reviendrons sur les différences notables constatées entre les Tourteaux-pression et les Tourteaux-solvant; elles font l'objet d'une partie de notre travail expérimental.

Quant aux différences de composition dues à la nature de la graine, elles sont évidentes. Chaque graine possède des dimensions et un aspect spécifique, partant, sa structure varie d'une espèce végétale à une autre.

Cependant, il ne faut pas exagérer ces divergences. On peut tout de même généraliser et dire qu'un Tourteau est toujours composé de quelques constituants fixes:

1. un substrat protéique (comme dans tout tissu biologique) de 20 à 45% du poids du Tourteau.

¹ Outre l'intérêt de la haute teneur en huile de quelques champignons, il y aurait peut-être une utilisation pratique à tirer de la production de lipides par certaines levures.

2. des glucides (pour une bonne part de la cellulose, armature notamment des téguments) de 20 à 50%.
3. la partie non extraite des lipides primitivement contenus dans la graine de 0,5 à 15%.
4. des sels minéraux (de 2 à 6%).
5. de l'eau (teneur variable pour des raisons déjà connues).

Sans importance pondérale, mais intéressante néanmoins, est la présence dans certains Tourteaux de plusieurs vitamines (Ferrando-Cuvier).

La composition des Tourteaux va tout de suite nous éclairer sur leurs emplois.

E. Utilisation des Tourteaux

Les deux grandes utilisations des Tourteaux sont, dans l'ordre décroissant, l'alimentation du bétail et l'engrais.

Pour qu'un Tourteau soit « alimentaire », il faut qu'il réunisse plusieurs conditions:

1. Qu'il ne soit pas toxique, c'est-à-dire que les graines dont il provient ne contiennent de principe ni toxique (ricinine du ricin) ni irritant (sénévols des crucifères ou divers acides). Il ne faut pas non plus qu'aux graines normales soient mêlées des impuretés nocives. On doit également proscrire les Tourteaux d'où le solvant aurait été mal éliminé.
2. Qu'il n'ait pas d'odeur désagréable: le bétail refuse également les Tourteaux sains, mais à odeur répugnante.
3. Qu'il soit digeste, c'est-à-dire qu'il ne contienne pas une trop grande proportion de principes indigestes, tels que la cellulose.
4. Qu'il soit nourrissant. Il doit donc contenir une assez forte proportion de matières azotées assimilables et aussi de sucres solubles. Les restes lipidiques ont également leur valeur à ce point de vue. Les vitamines peuvent encore avoir un rôle à jouer.

Si le Tourteau ne répond pas à ces quatre conditions, on peut l'utiliser comme engrais. Mais les progrès de l'agronomie ont montré qu'on ne pouvait pas employer indistinctement n'importe quel corps comme engrais. Pour cette seconde utilisation, le Tourteau devra aussi présenter certaines propriétés:

1. être riche en corps azotés et en sels minéraux, spécialement ceux contenant du Phosphore et du Potassium;

2. n'avoir pas subi l'action de moisissures avant d'être enfoui dans la terre. Il semble justement qu'une haute teneur en lipides favorise cette action.

Les Tourteaux-solvant, d'où le solvant est mal éliminé, impropres à l'alimentation du bétail, peuvent donner d'excellents engrais.

La plupart des Tourteaux sont des aliments riches ou des engrais assez complets. Dans un cas comme dans l'autre, ils sont presque trop actifs et on les emploie volontiers en composition avec d'autres adjuvants.

C'est ainsi que les agriculteurs donnent souvent à leur bétail des mélanges de Tourteaux et de paille, par exemple, ou sous forme de buvées (bouillies plus ou moins complexes).

Comme engrais, on mêle souvent Tourteaux et phosphates ou superphosphates. Des auteurs indiens (Pal et Raksit) ont montré que le Tourteau additionné de chaux vive se décompose plus vite et fournit une meilleure nitrification.

Nous n'insistons pas sur ces questions traitées ailleurs (Collin et Perrot, Courp etc. op. cit.) avec beaucoup de détails.

Les autres usages des Tourteaux sont beaucoup moins importants.

Longtemps, les Tourteaux n'ont été considérés que comme combustibles. On brûle quelquefois des Tourteaux provenant de graines à tégument très lignifié (Tourteau de pépin de raisin).

On emploie parfois les Tourteaux de Chênevis et de Maïs comme appât pour la pêche.

Les Tourteaux d'Amandes douces sont vendus très cher aux confiseurs en vue de la fabrication de pâtes d'amandes. Ils sont aussi utilisés, ainsi que les Tourteaux d'amandes amères, comme matière première de l'industrie des cosmétiques.

Pour mémoire, nous citons les principaux Tourteaux, en qualité et en quantité, utilisés suivant leur traitement, leur conservation, leur provenance et le pays, comme nourriture et comme engrais.

Au premier rang figurent les Tourteaux de Lin, de Coton, d'Arachide, de Coprah (provenant de la graine du Cocotier), de Soja, d'Olive.

Très importants sont aussi les Tourteaux de Pavot-Céillette, Colza, Sésame, Palme et Palmiste, Maïs, Moutarde, Cacao, Kapok, Chanvre, Tournesol.

Les graines, dont proviennent les Tourteaux sus-nommés, ont une forte teneur (jusqu'à la moitié de leur poids) en huile directement utilisable pour l'alimentation ou les besoins industriels; elles appartiennent à des plantes cultivées sur de grandes surfaces.

Mais toutes les graines, même celles à faible teneur en lipides ou appartenant à des plantes de petite culture ou de cueillette, fournissent des Tourteaux.

Le développement ou la modernisation de certaines industries, de fruits notamment, laisse prévoir d'abondantes sources de Tourteaux jusqu'ici pratiquement inexistantes.

C'est ainsi, pour donner un exemple, qu'en Italie et aux U.S.A., les fabriques (pour les sauces, les conserves) utilisant le péricarpe (ou pulpe) de tomate, recueillent soigneusement les graines, autrefois jetées. Ces graines sont ensuite pressées et donnent une huile intéressante et un Tourteau (Jumelle). On pourrait citer aussi le cas des huiles et des Tourteaux de graines d'orange, de laitue, etc.

De récentes méthodes d'extraction de l'huile (en particulier la méthode des solvants sélectifs, dont nous reparlerons plus loin) en améliorant des huiles réputées de qualité inférieure, permettront peut-être de faire appel à de nouvelles graines et, partant, d'obtenir de nouveaux Tourteaux.

F. Utilisations nouvelles des Tourteaux

Bien qu'il semble certain que les deux grandes utilisations resteront la nourriture du bétail et l'engrais, on peut imaginer de nouveaux emplois, au moins pour les Tourteaux possédant certaines propriétés. Ces emplois seraient souvent plus rationnels ou plus lucratifs, quoique d'un usage plus restreint. Voici quelques suggestions:

1. Récemment, des auteurs indiens (Kodangekar, etc.), ont obtenu, au laboratoire, une matière protéique presque pure, avec un bon rendement; ceci à partir de divers Tourteaux (surtout celui d'Arachide). Des essais inédits de Henri Beaufour avaient abouti également à des résultats intéressants en partant des Tourteaux-solvant d'Arachide et de Soja. Les Tourteaux étant abondants et bon marché, le temps n'est peut-être pas éloigné où l'on pourra les utiliser industriellement dans ce but. Les Tourteaux serviront sans doute, un jour, de sources industrielles de diastases (Bindal et Sreenivasaya, Bridel et Desmarets) et de sucres spéciaux (Bridel et Desmarets).

2. L'application des Tourteaux à l'alimentation humaine est peut-être encore plus intéressante, bien qu'elle ne soit qu'une extension de l'alimentation des animaux.

Il y a longtemps que les Américains consomment des spécialités à base de Tourteaux d'Arachide ou utilisent dans leur pâtisserie les Tourteaux de Soja, de Maïs et de Coton. Mais cela reste une alimentation de luxe. En cas de pénurie alimentaire grave, serait-il possible de consommer des produits abondants et bon marché confectionnés à partir de divers Tourteaux?

Les farines à base de Tourteaux-solvant de Coton, de Maïs, de Soja, d'Arachide surtout, de Sésame, de Lin, relativement pauvres en matières indigestes, riches en protéines et contenant certaines vitamines, du Phosphore, du Calcium, voire du Fer, pourraient fournir des manières de pain très nourrissants (Cuvier).

En cas de pénurie alimentaire de longue durée, on pourrait même, en traitant des Tourteaux moins nourrissants, par élimination de la cellulose et de la lignine, par réintroduction d'un peu de matières grasses, fabriquer d'autres produits comestibles.

On a aussi tenté de faire des extraits alimentaires ou des bouillies nutritives pour malades (Jacquot et Randoin, Randoin et Boisselot, Cuvier).

3. Dans un ordre d'idées voisin, il y a longtemps que l'on utilise les Tourteaux pour la nourriture des poissons de rivières ou de lacs. Il nous semble possible d'étendre encore beaucoup, et de manière systématique, cette application, notamment pour la nourriture des alevins.

Berthelot et Amoureux ayant préparé à partir de Tourteaux de Soja et d'Arachide une peptone pepsique servant de milieu de culture, il n'est pas interdit de penser que les Tourteaux tels quels ou en mélange trouveraient une application intéressante comme milieu de culture industriel de certaines levures.

4. Des essais récemment faits sur le Tourteau de marron d'Inde (Chopin), faut-il conclure que la saccharification des Tourteaux riches en glucides en vue de la fabrication d'alcool est rentable ?

Cela nous semble possible, d'autant plus que la saccharification des Tourteaux serait sans doute plus facile et moins coûteuse que celle du bois.

5. Il nous faut encore citer des applications indirectes des Tourteaux. Les protéines végétales qui en sont retirées peuvent servir, d'après des essais de Henri Beaufour, comme adhésifs pour le papier couché, comme matières plastiques ou comme colles pour le contreplaqué des bois. Pour ce dernier cas, des essais ont aussi été effectués par Ranganathan et ses collaborateurs.

CHAPITRE II

HISTORIQUE DES TOURTEAUX

L'histoire des Tourteaux ne constitue qu'un chapitre de l'histoire des oléagineux.

Le lecteur désireux de détails se reportera avec avantage aux introductions de Collin et Perrot ou de Courp pour les Tourteaux et en ce qui concerne l'ensemble des oléagineux aux articles de E. André.

Nous nous contenterons de marquer à grands traits les étapes du développement de l'industrie oléifère. Chacune d'elles a entraîné une extension ou une modification de la notion de Tourteau.

Première période. — Jusqu'au 18^e siècle: La culture des plantes oléagineuses dont quelques espèces seulement étaient utilisées, se pratiquait, depuis fort longtemps, à l'échelle individuelle. Le cultivateur pressait lui-même ses fruits ou ses graines à huile.

Depuis des temps très lointains, les Chinois et les Hindous semblent s'être servis comme engrais des Tourteaux ainsi obtenus. Pendant l'Antiquité et le Moyen-âge, dans nos pays, les résidus du pressage de l'huile sont considérés comme des déchets et négligés. Tout au plus les brûlait-on parfois.

Vers la fin du 17^e siècle, on essaie, en Europe occidentale, d'utiliser les Tourteaux pour la nourriture du bétail, mais l'industrie oléifère encore embryonnaire, ne permet pas de faire des expériences « en grand ».

Deuxième période. — La fin du 18^e siècle amène des changements considérables dans le domaine des oléagineux. Le procédé Leblanc (pour la préparation du carbonate de sodium) permet de fabriquer facilement des savons variés à partir des huiles végétales.

L'utilisation massive des lampes à huile est rendue possible grâce à de nouvelles méthodes d'épuration et de raffinage des corps gras.

Si l'on ajoute à ces raisons le développement rapide des transports et des engrais, on comprendra l'extension rapide des cultures oléagineuses dans tous les pays. Très vite, on se rendit compte qu'il fallait tirer parti, et rationnellement, des immenses quantités de Tourteaux qui pourris-

saient autour des huileries ou qui, mélangées à du fumier, engraisaient mal des terres voisines.

Entre 1840 et 1860, à la suite de nombreux travaux théoriques, on se mit un peu partout à utiliser les Tourteaux pour nourrir le bétail ou engraisser les champs. Un commerce international de Tourteaux devint rapidement très considérable, favorisé encore, dans le même temps, par l'introduction sur les marchés mondiaux de nombreux Tourteaux exotiques.

Des laboratoires agricoles ou industriels, des stations agronomiques étudient scientifiquement la composition chimique des divers Tourteaux et leurs applications les plus rationnelles.

On peut dire que, vers 1880, le Tourteau résultant de l'expression des graines et fruits oléagineux est définitivement devenu d'un usage courant.

Troisième période. — La période comprenant la fin du 19^e siècle et le début du 20^e siècle est une période d'extension pour les huileries. On met à contribution les graines des espèces végétales les plus diverses en vue de l'obtention de l'huile. Des procédés nouveaux sont imaginés, ou des idées déjà anciennes sont mises en pratique sur une grande échelle.

Vers 1900, l'introduction courante de la méthode d'extraction par un solvant volatil va amener la modification des Tourteaux. Ceux-ci seront privés d'huile. On aura alors affaire à des « farines » ne contenant plus qu'environ 1% de lipides. L'extraction au moyen d'un solvant volatil permet donc de « récupérer » 5 à 15% d'huile restés dans le Tourteau, résultant de l'expression de la graine. Le gain commercial et économique est évident, mais le résidu obtenu est plus pauvre. Sa valeur nutritive et marchande est inférieure à celle du Tourteau habituel. Il faut noter toutefois que le traitement des graines de Crucifères par certains solvants chimiques (tétrachlorure de Carbone - trichloréthylène) les rend moins dangereuses pour le bétail; le solvant entraîne les principes malsains.

Quatrième période. — Cette période, actuelle, a vu encore se développer l'industrie oléifère et indirectement celle des Tourteaux. Comme ce développement est bien évident, nous ne ferons que citer trois des facteurs qui y ont le plus contribué.

1. Les perfectionnements de la technique d'extraction de l'huile. Des presses hydrauliques puissantes permettent de retirer la majeure partie de l'huile contenue dans la graine et d'aboutir ainsi à des Tourteaux-expression bien déshuilés (2 à 5% d'huile au lieu de 5 à 15% précédemment). Les méthodes utilisant le solvant volatil ont aussi bénéficié de gros progrès; maintenant le solvant est parfaitement éliminé de l'huile ou du Tourteau et l'on peut utiliser parfois le Tourteau-solvant comme aliment

pour le bétail. La technique toute nouvelle des solvants sélectifs permet l'amélioration d'huiles médiocres. Elle ouvre, sans doute, un champ nouveau à la culture de plantes jusqu'ici peu appréciées. De nouveaux Tourteaux apparaîtront peut-être sur le marché mondial.

2. L'extension rapide de l'aviation et l'emploi de machines perfectionnées et plus délicates provoque une demande accrue d'huiles de graissage spéciales pour lesquelles on utilise surtout des mélanges d'huiles végétales et d'huiles minérales.

3. Depuis quelques années, le grand développement de récents produits détergents (savons sulfonés, etc.) a donné une nouvelle impulsion à l'industrie des corps gras. De nouvelles propriétés sont requises. De nouvelles huiles sont utilisables et par conséquent, de nouveaux Tourteaux.

CHAPITRE III

LES HUILLERIES — MÉTHODES D'EXTRACTION DE L'HUILE

Il existe deux grandes méthodes d'extraction :

1. La méthode par pression
2. La méthode par solution (ou au solvant volatil).

Bien que la première ait gardé beaucoup de son importance primitive, nous n'en parlerons que rapidement : on trouvera, en effet, des descriptions détaillées dans tous les ouvrages spécialisés (voir notamment Collin et Perrot, Jumelle, Courp, etc.).

Par contre, nous insisterons davantage sur la deuxième méthode dont l'importance augmente continuellement et qui est souvent décrite rapidement.

A. Opérations préliminaires

Quel que soit le mode d'extraction de l'huile, il faut, dans l'huilerie, soumettre la graine à un traitement préalable.

1. Nettoyage.

Les graines sont débarrassées des éventuels débris métalliques au moyen d'un électro-aimant. Les autres débris plus fréquents, sable, terres, poussières, fragments de tiges, feuilles, sont séparés par criblage ou ventilation, ou encore enlevés à la main.

2. Décortication.

Dans certains cas, lorsque cette opération n'a pas été faite sur place après la cueillette, il faut sortir la graine du péricarpe indéhiscant qui l'entoure (Arachide) ou l'amande du tégument ligneux qui l'enserme (Ricin). La décortication s'opère par pressage des objets entre des cylindres. Dans le cas du Coton, le décorticage doit être complété par le délintage (enlèvement total du duvet entourant la graine).

3. Broyage.

A ce stade, nous avons donc soit des graines entières (amandes plus téguments), soit des amandes. Il s'agit de les broyer, de briser le « squelette cellulosique » des tissus où se trouve l'huile.

Pour ce faire, on procède, dans la grande industrie, à plusieurs passages des graines à travers de gros cylindres de fonte, plus ou moins écartés. Ailleurs, on agit par percussion (désintégration ALLIOTT) ou bien on concasse, d'une manière plus ou moins manuelle.

B. Extraction par pression

Ce mode d'extraction, longtemps le seul, conserve une grande importance. Il a été perfectionné par l'emploi de machines puissantes et économiques et par l'étude minutieuse des conditions de l'opération. C'est ainsi que le facteur température a été particulièrement observé. L'élévation de température en la rendant plus fluide, permet à l'huile de « sortir » plus facilement. Mais, ce faisant, on risque d'accroître le pouvoir dissolvant des lipides et d'entraîner plus de produits étrangers (l'insaponifiable). De plus, la chaleur nuit à la qualité de certaines huiles; il peut se produire entre autres, des oxydations, des acidifications, des débuts de polymérisation.

Bien qu'il soit difficile d'édicter une règle générale, car tout dépend de l'espèce végétale, de l'huile que l'on veut obtenir, on peut dire que le plus souvent on procède à une première pression à froid qui permet d'obtenir une première huile fine (destinée par exemple à l'alimentation) et ensuite à une seconde pression à chaud (jusqu'à 80°). Parfois, pour faciliter la seconde pression, on fait appel à un courant d'eau chaude ou de vapeur qui entraîne l'huile restante.

Après la première pression, on a retiré à peu près la moitié de l'huile contenue dans la graine et obtenu un Tourteau dit de première pression. Il est rare que l'on utilise ainsi ce Tourteau. On le soumet presque toujours à la dernière pression pour arriver, à côté de la seconde huile, au Tourteau dit de seconde pression. Ce résidu que nous appelons Tourteau-pression (voir notre convention page 6) contient encore de 5 à 15% d'huile, suivant les cas. Il est souvent livré à l'agriculture. Mais, de plus en plus, on le déshuile complètement, ou plutôt jusqu'à obtention d'une teneur en huile de 0,5 à 1%, par traitement dans un solvant volatil (voir plus loin). On arrive alors à une farine que nous appelons Tourteau-solvant.

Pour revenir aux méthodes de pression, nous ne ferons que résumer les innombrables dispositifs techniques préconisés.

On emploie aujourd'hui encore le procédé qui consiste à tasser les graines dans des sortes de gros sacs, les scourtins, et à presser ces scourtins entre des plaques métalliques chauffées ou non.

Si les presses à vis, à coins ne sont plus guère utilisées (sauf dans les petites huileries) on continue, par contre, à perfectionner les presses

hydrauliques. Actuellement, ces dernières travaillent à haute pression, de 200 à 400 atmosphères. Les presses peuvent être aménagées de plusieurs manières, en presses simples, en presses à cage ou à étage, disposées verticalement ou horizontalement.

La deuxième pression terminée, il faut encore, en quelque sorte, purifier l'huile et les Tourteaux.

Raffinage de l'huile.

Cette opération, nécessaire surtout pour les huiles de seconde pression, consiste à séparer tout ce qui n'est pas lipidique, corps liposolubles ou entraînés avec les lipides lors de la pression.

On peut distinguer, en dehors de la filtration, quatre opérations :

1. Traitement par les acides ou démulcination (pour huiles à usage industriel);
2. Neutralisation par le carbonate de sodium (pour huiles alimentaires);
3. Blanchiment (décoloration);
4. Désodorisation (pour huiles alimentaires).

Signalons, bien que cela soit en dehors de notre propos, le procédé d'hydrogénation qui s'effectue souvent dans l'huilerie même et qui consiste, par un courant d'hydrogène en présence de catalyseurs métalliques, à solidifier en graisses comestibles des huiles qui ne le sont pas (de par leur odeur ou leur goût désagréables).

A leur sortie des presses, les Tourteaux de deuxième pression se présentent généralement comme des pains quadrangulaires d'une longueur de 30 à 40 cm. et d'une épaisseur de 2 à 4 cm. Leur poids, variable, se situe le plus souvent entre 2 et 5 kilos. Bien entendu, on peut trouver ces pains en galettes sous toutes les formes et de toutes dimensions possibles. Ils ont souvent une couleur brune (due surtout aux téguments de la graine), renforcée encore par le chauffage préalable de la graine.

Avant de les livrer au commerce, on fait subir quelques petites transformations aux Tourteaux-pression. On les « pare » : ils sont passés à travers des machines spéciales qui les uniformisent, en rognent les bords ou les angles. On les sèche ensuite (ou les réhydrate dans certains cas).

Parfois, on concasse et triture, pulvérise même les Tourteaux pour faciliter leur emploi ultérieur.

C. Extraction par un solvant volatil

Fisher, de Birmingham, paraît avoir eu le premier l'idée, en 1843, d'utiliser un solvant. Mais les premiers essais industriels ont été réalisés en 1856 par Deiss à Saint-Denis, puis à Marseille. Payen, Heyl, Grandeau

attachent leurs noms aux perfectionnements de cette technique, appliquée à l'Olive et au Palmiste tout d'abord. On peut dire que cette dernière est devenue courante depuis 1880.

Pendant longtemps, on employa surtout le sulfure de carbone; ce n'est que vers 1910 que la pratique industrielle commença à utiliser d'autres solvants: le trichloréthylène, puis les dérivés du pétrole et bien d'autres corps.

Les deux guerres mondiales, spécialement la dernière, en provoquant une grave pénurie d'oléagineux, ont encore contribué au développement de l'extraction des huiles par un solvant.

Les techniques, toutes récentes, d'emploi des solvants sélectifs laissent prévoir de nouveaux progrès.

Lorsque l'on parle d'extraction par solution, il faut encore préciser le mode d'application de cette méthode, car plusieurs cas sont possibles:

1. En général, on « déshuile » le Tourteau de seconde pression, au moyen d'un solvant convenablement choisi. La teneur en huile est ramenée du taux de 5 à 15% à celui de 0,5 à 1,5%. C'est, en quelque sorte, une opération supplémentaire que l'on fait subir aux débris de la graine.

Mais on procède aussi, et de plus en plus, à des déshuilages moins tardifs.

2. On peut « déshuiler » par solvant un Tourteau de première pression. Cette opération remplace, pour ainsi dire, la deuxième pression.

3. On fait agir directement le solvant sur les graines simplement broyées ou concassées. Les huileries traitant les graines de Soja, de Colza, etc., utilisent souvent ce système, étendu de plus en plus à des graines jusqu'ici dégraissées par pression. Au laboratoire, on ne « presse » presque jamais les graines avant de les traiter par un solvant.

Sur le choix du solvant.

Sans vouloir rentrer dans les détails, il nous faut résumer les innombrables essais effectués en employant les solvants les plus divers. A l'heure actuelle, l'on n'a pas trouvé de « solvant idéal », compte tenu de la variété des graines. Presque tous ces corps ont leurs avantages et leurs inconvénients.

Pour qu'un solvant soit utilisable pour le déshuilage des graines, il faut:

1. Qu'il dissolve et entraîne le plus complètement possible les divers lipides engagés dans la graine (cela va de soi).

2. Qu'il ne dissolve pas, ou le moins possible, les substances déjà dissoutes dans l'huile ou entraînées avec elle (mucilages, gommés, pigments, essences, résines, etc.).

3. Qu'il soit facilement récupérable, c'est-à-dire assez volatil pour permettre une distillation facile ainsi qu'une économie de solvant et ne pas trop imprégner l'huile et les Tourteaux.

4. Qu'il permette d'obtenir des huiles pures; donc qu'il soit chimiquement inerte, inodore, peu colorant, etc.

5. Qu'il ne soit pas dangereux. Il faut éviter les solvants causant des risques d'incendie, d'explosion, de corrosion pour les machines ou d'intoxication pour les ouvriers.

6. Qu'enfin son prix de revient ne soit pas trop élevé.

Pratiquement, le choix du solvant dépendra: En premier lieu de la plante envisagée (espèce végétale, variété géographique, état de conservation des graines, tous facteurs déterminant la qualité de l'huile).

Ensuite, de l'huilerie, de ses dimensions, du pays où elle est située, etc.

Enfin, de l'usage auquel on affectera l'huile et les Tourteaux ainsi obtenus.

On a essayé successivement, au laboratoire et dans l'industrie, une foule de corps, dont voici les principaux:

Longtemps, le sulfure de carbone (CS_2) a été le principal solvant employé. Il a de gros avantages: il extrait bien l'huile, il est relativement peu coûteux, il est facilement récupérable (p. éb. 46°). Mais il présente de sérieux dangers, car il est inflammable, explosible et très toxique. De plus, il possède une odeur désagréable et persistante. Toutes les précautions prises ne neutralisent pas complètement tous ces risques.

D'après Mangrané, le sulfure de carbone présente encore le désavantage de ne pas être tout à fait inerte et de modifier partiellement les huiles qu'il dissout (surtout les huiles hydroxylées) suivant des réactions du type:



ou



Ces corps se décomposent en hydrogène sulfuré ou en mercaptan, tous composés à odeur très désagréable.

Ces graves inconvénients ont sensiblement réduit l'importance de ce solvant dans l'huilerie moderne. Actuellement, on emploie davantage le trichloréthylène ou l'essence de pétrole.

Le trichloréthylène ($CHCl = CCl_2$) appelé encore Westrosol (en anglais), triéline ou simplement tri se recommande par son bon pouvoir dissolvant, son point d'ébullition relativement bas (87°) et surtout son ininflammabilité. Mais il coûte assez cher, présente parfois des cas d'auto-décomposition (Hilditch) et dissout trop de substances non liquides, matières colorantes, résines etc. (E. André). Il y a peut-être aussi des phénomènes

de chloruration partielle de l'huile (Mangrané). On a signalé aussi des cas d'intoxication.

Bien des industriels préfèrent maintenant employer l'essence de pétrole légère (essence d'aviation ou essence D) à point d'ébullition variable situé entre 55° et 75°. Si ce solvant présente le grave inconvénient d'être très inflammable, il a, par contre, beaucoup d'avantages: il ne coûte pas cher, il dissout bien et pas trop.

Depuis longtemps, on utilise aussi d'autres solvants: l'éther sulfurique, l'éther de pétrole, l'essence de pétrole, la benzine, le benzène, l'acétone, le tétrachlorure de carbone, le tétrachloroéthane, le chloroforme, l'anhydride sulfureux liquide et l'anhydride carbonique liquide.

Nous devons encore citer d'autres solvants proposés et utilisés plus récemment: le dichloroéthane (Chernukhin 1937), le mélange azéotrope alcool méthylique-benzène (Kodangekar etc. 1946), un mélange alcool éthylique-trichloréthylène (Mesasner 1947), divers hydrocarbures saturés non cycliques tels que pentanes, hexanes etc. (Ayers-Doodley 1948).

Signalons que d'après divers brevets américains très récents, on semble en revenir à divers alcools, abandonnés partout depuis fort longtemps.

Nous n'entrerons pas dans les détails très ardues de la discussion théorique du phénomène de dissolution. Mentionnons seulement l'hypothèse de la solution réciproque du lipide et du solvant. L'existence des solvants sélectifs semblerait confirmer cette hypothèse.

Les descriptions détaillées (Courp, André, Hilditch, Jumelle, etc.) de l'appareillage que l'on trouve dans plusieurs ouvrages, nous permettront de passer rapidement aussi sur cet aspect de la question.

On peut distinguer trois phases dans l'extraction de l'huile par un solvant:

1. Dissolution de l'huile ou extraction proprement dite.
2. Séparation huile-solvant.
3. Séparation Tourteau-solvant.

Le premier stade ou dissolution s'effectue dans des appareils plus simples que dans le cas de la pression. Le principe en est toujours un long cylindre métallique où graines concassées (les morceaux peuvent être broyés moins fins que pour la pression) et solvant se trouvent en contact.

On distingue trois catégories principales d'appareils:

1. Appareils par déplacement: où graines et solvant restent simplement en contact le temps nécessaire.
2. Appareils à enrichissement progressif: le solvant passe d'un appareil à l'autre et s'enrichit graduellement en lipides.
3. Appareils continus: où les débris de graines traversent constamment l'appareil et en sortent tout à fait déshuilés (Jumelle).

Quel que soit l'appareillage, le type de graine ou de solvant, il faut bien insister sur l'importance du facteur température, toute la gamme de températures de travail étant possible entre la température ordinaire et le point d'ébullition.

Faut-il sacrifier la rapidité de l'opération et le rendement en lipides à la qualité de l'huile, ou vice-versa ? La réponse dépend en général de l'utilisation ultérieure de l'huile.

C'est surtout dans l'élimination du solvant que, ces vingt dernières années, des progrès ont été accomplis. Cette élimination est aujourd'hui complète. Cela permet d'obtenir une huile comestible et un Tourteau-solvant alimentaire.

Le solvant est séparé de l'huile par distillation (le solvant doit toujours être facilement volatil) et recueilli dans un condenseur.

Un courant de vapeur d'eau débarrasse le Tourteau-solvant des traces du solvant qui restent encore dans la pâte. Le solvant récupéré est passé sur un absorbant, puis réutilisé.

Les Tourteaux-solvant se présentent d'abord comme un agglomérat de fragments irréguliers. On les sèche et on les pulvérise, on obtient une poudre fine, d'où le nom de farine très souvent usité.

L'extraction moderne de l'huile par dissolution, bien outillée, bien mise au point, adaptée à chaque cas, a de sérieux avantages: simplicité, faible coût de l'installation, obtention d'une quantité maximum d'huile de bonne qualité et d'une farine éventuellement comestible.

D. Les solvants sélectifs

Bien que cette question n'intéresse pas encore directement les Tourteaux, son importance et son caractère presque inédit nous paraissent justifier quelques explications.

A part quelques articles américains et français (Kleinsmith et Kraybill, Ruthruff et Wilcock, Paquot et Le Comte, Paquot et Najand, André et Martin), il existe encore peu de littérature à ce sujet. Presque toutes les méthodes sont l'objet de brevets américains, datant tout au plus de trois ou quatre années.

Nous ne chercherons pas à distinguer les solvants et les procédés employés au laboratoire de ceux employés dans l'industrie. Les progrès continuels réalisés dans toutes ces méthodes nous permettent, croyons-nous, cette confusion provisoire. L'appareillage, voisin de celui utilisé pour les solvants habituels, ne sera pas décrit non plus.

Le principe réside dans la propriété de quelques rares corps de dissoudre différentiellement, sélectivement une huile donnée. Une huile végé-

tale, en effet, est un mélange complexe de glycérides résultant eux-mêmes de l'estérification par la glycérine de divers acides gras plus ou moins saturés. L'indice d'iode mesure la moyenne de la saturation de ces acides gras.

Lorsqu'on met en contact une huile donnée et un solvant sélectif, on obtient immédiatement deux couches:

1. Une couche soluble dans le solvant, contenant la partie de l'huile à indice d'iode supérieur à celui de l'huile initiale.
2. Une couche insoluble ou moins soluble dans le solvant, contenant la partie de l'huile à indice d'iode inférieur à celui de l'huile initiale.

(Le cas de l'huile de pavot, où la solubilité en fonction de la saturation est inversée, reste exceptionnel).

Tout se passe comme si le solvant n'avait dissous que les glycérides à acides gras les plus saturés. De leur côté, les glycérides à acides gras non saturés ou moins saturés auraient dissous partiellement le solvant (dont on retrouve une portion notable dans la couche « moins saturée »).

Lorsque le solvant est convenablement choisi par rapport à l'huile, les deux fractions, les deux couches ne sont pas miscibles et sont donc séparables par simple décantation.

Cette méthode, qui se recommande déjà par sa relative simplicité, a encore l'avantage d'être très souple, car elle permet non seulement d'obtenir deux huiles d'indice d'iode très différent, mais aussi des huiles d'indice d'iode désiré. Pour cela, il suffit de faire varier les facteurs proportions relatives de solvant et d'huile et surtout température (en effet, plus la température est basse et plus la couche supérieure, par exemple, a un indice d'iode élevé).

Peu de corps, jusqu'ici, se sont montrés susceptibles de jouer le rôle de solvant sélectif. Pourtant, d'après Paquot et Najand, d'assez nombreux groupes fonctionnels permettent théoriquement la propriété de dissolution sélective.

Les deux solvants sélectifs les plus importants pour le moment, semblent être le furfural et l'acétonitrile. Signalons aussi l'acétaldéhyde, le lactate de méthyle et l'alcool méthylique. On a également utilisé l'alcool éthylique, reprenant ainsi des essais abandonnés de Chevreul.

Notons encore que l'insaponifiable contenu dans l'huile subit le même sort et est généralement scindé en deux fractions (André). Il faut aussi indiquer que la « sélection » de l'huile constitue en même temps un raffinage, au moins pour la couche soluble.

L'intérêt pratique de cette méthode est considérable. La dissolution sélective permet de « valoriser » des huiles à indice d'iode moyen qui étaient

considérées comme médiocres, n'étant vraiment ni siccatives, ni alimentaires. Dorénavant, elles donneront une huile à haut indice d'iode, possédant des propriétés analogues à l'huile de lin et une huile à indice d'iode peu élevé, utile pour la confection des savons, détergents et margarines, ou même comestible.

A notre avis, il se peut que le progrès futur de l'emploi des solvants consiste en une utilisation d'un mélange de solvant général (trichloréthylène, sulfure de carbone etc.) et de solvant sélectif (furfural etc.). On traiterait directement la graine broyée au préalable et on obtiendrait immédiatement deux solutions séparables: dans l'une les glycérides siccatifs (à indice d'iode élevé), dans l'autre les glycérides non siccatifs.

Chacune des solutions serait distillée, après séparation, pour donner ainsi, avec un minimum d'opérations, deux huiles distinctes, ayant chacune les propriétés requises. On pourrait prévoir ainsi une nouvelle sorte de Tourteau (sans doute tout à fait déshuilé et privé de toutes portions liposolubles ou « lipoentraînables »).

Deuxième partie ou partie expérimentale

INTRODUCTION

Les chapitres précédents ont essayé de montrer, par une étude générale rapide des Tourteaux et des modes d'extraction de l'huile, la complexité et la diversité de la notion de Tourteau.

Nous voudrions justifier notre travail pratique en :

1. montrant les différences éventuelles existant entre les Tourteaux-pression et les Tourteaux-solvant (différences d'aspect, de nature, de composition);
2. proposant quelques méthodes simples de nature à faciliter la reconnaissance ou l'analyse rapide d'un Tourteau;
3. précisant certains points de la structure des Tourteaux à l'aide de méthodes plus rigoureuses mais d'un maniement moins simple.

Ce travail ne consistant donc pas en une étude générale de tous les Tourteaux, nous nous sommes contenté d'opérer sur divers échantillons de quatre Tourteaux (Tourteaux-pression et Tourteaux-solvant) parmi les plus importants pratiquement, les Tourteaux d'Arachide, de Colza, de Coprah et de Pavot.

Ainsi, nous n'avons pas cherché à répéter sous une autre forme ce qui a été dit excellemment ailleurs. Nous avons seulement essayé un certain nombre de méthodes, sinon toujours originales, du moins nouvelles dans ce domaine; ces méthodes sont généralement assez simples.

Cela permettra peut-être de mieux connaître et de manière plus simple et plus rapide, les Tourteaux dont l'étude analytique se révèle, d'une façon générale, si laborieuse.

Notons encore que nous laissons de côté l'étude des Tourteaux de fruits (dont nous ne méconnaissons nullement l'importance pratique) pour ne nous occuper que des Tourteaux de graines.

En effet, les Tourteaux de fruits présentent des différences notables, dont la moindre n'est pas leur hydratation, avec les Tourteaux issus de graines. On ne peut vraiment pas assimiler à un même type ces résidus trop différents.

CHAPITRE IV

ESSAIS CHIMIQUES QUANTITATIFS

Notre premier propos a donc été d'essayer de vérifier l'hypothèse suivant laquelle les Tourteaux-solvant différeraient notablement des Tourteaux-pression. A première vue, il y a entre eux uniquement une différence dans la nature en lipides (Tourteau-pression 3 à 15% et Tourteau-solvant 0,5 à 1,5%) entraînant une légère modification dans le pourcentage des autres constituants. Mais la divergence de structure entre les deux sortes de Tourteaux n'est-elle pas plus profonde ?

Divers faits peuvent le laisser supposer : Suivant le mode d'extraction, une même huile accuse une nette différence dans la qualité et la quantité d'insaponifiable; le solvant, par exemple, peut ôter ou laisser au Tourteau divers corps liposolubles. Des traces de solvant demeurées dans le Tourteau peuvent modifier celui-ci. D'autre part, la température d'extraction doit parfois jouer un rôle, en provoquant éventuellement des modifications chimiques ou histologiques.

Débutant par le plus simple, nous avons d'abord cherché une éventuelle différence de composition quantitative entre le Tourteau-pression et le Tourteau-solvant. Nous avons donc commencé nos essais par des dosages chimiques; fidèles à notre deuxième idée, nous les avons voulu aussi simples que possible.

Ces essais comme tous ceux qui les suivent, ont été réalisés sur les objets suivants: divers échantillons (fournis notamment par les Huileries Randon et de Morges)¹ de Tourteaux-pression et de Tourteaux-solvant d'Arachide, de Colza, de Coprah et de Pavot.

A. Dosages d'azote

L'étude générale des Tourteaux montre qu'aussi bien en vue de leur emploi comme aliment du bétail que comme engrais ou dérivé protéinique, il importe de connaître avant tout leur teneur en azote. La quantité d'azote, mesure de la quantité totale de protéines, est la vraie preuve de la richesse d'un Tourteau.

Nous avons donc commencé par doser l'azote total de nos Tourteaux en employant la méthode dite de microkjeldahl avec l'appareil de Parnas-Wagner².

¹ Que nous remercions ici.

² Nous avons fait ces essais aux laboratoires de Microchimie de l'Université de Genève (Professeur Wenger).

Les Tourteaux se prêtent très bien à ce dosage, comme nous le verrons plus loin; ceci nous a permis d'accélérer et de simplifier la méthode habituelle.

Le premier stade est la désagrégation à chaud dans un matras de 50 cc d'une quantité (2 à 8 mgr) de Tourteau soigneusement pesée sur une microbalance et introduite dans une petite nacelle de porcelaine. Dans le matras, on ajoute un mélange d'1 cc d'acide sulfurique et d'à peu près un demi-gramme de catalyseur. Des nombreux catalyseurs proposés, nous avons choisi le plus courant: 1 partie de SO_4Cu et 3 parties de SO_4K_2 . On chauffe doucement de 20 à 35 minutes. La désagrégation est achevée sans avoir recours, comme dans la méthode classique à l'emploi de perhydrol.

Le deuxième stade est la distillation. Elle a lieu dans l'appareil parfaitement mis au point de Parnas-Wagner. L'introduction de potasse concentrée en excès, comme dans le cas de Kjeldahl ordinaire, permet de déplacer les sels d'ammonium formés lors de la désagrégation. Ces derniers forment à la distillation de l'ammoniaque, produit de transformation de toutes les matières azotées du Tourteau. Cette ammoniaque, recueillie à sa sortie du réfrigérant, est titrée, par titrage indirect, suivant la méthode alcali-acidimétrique au moyen de solutions centinormales de soude caustique et d'acide chlorhydrique en présence de rouge de méthyle. Ce second stade dure, en tout, à peu près un quart d'heure. Le résultat s'exprime en pourcentage d'azote par rapport au poids total du Tourteau.

Voici les résultats que nous avons enregistrés sur des échantillons de Tourteaux-solvant d'Arachide, de Coprah, de Colza et de Pavot:

Arachide: 8,47%; 8,63%; 8,55% et 8,51%; moyenne 8,54%.

Devant cette concordance réjouissante des résultats, nous avons réduit le nombre des dosages qui, pour les autres objets, nous ont donné les chiffres suivants:

| | |
|--------|-----------------------|
| Coprah | 4,82% et 4,81% |
| Colza | 2,62%; 2,64% et 2,68% |
| Pavot | 6,18% et 6,15% |

Comme, à notre connaissance, nous sommes seuls à employer la micro-méthode, nous avons voulu, à titre de comparaison, doser les mêmes échantillons par la méthode de Kjeldahl ordinaire. Nous insistons moins sur la description de cette méthode bien connue. Nous partons de 2 gr de Tourteau désagrégés dans un matras par un mélange de 20 cc de SO_4H_2 et 15 gr. du même catalyseur que précédemment. Bien que la désagrégation soit ici assez lente (1 heure à 1 heure et demie) et que, dans certains cas, il se forme un peu de mousse, ces inconvénients ne nous semblent pas de nature à justifier la recherche d'autres catalyseurs. S'il y a un progrès à faire pour le dosage de l'azote, c'est plutôt (voir plus loin) dans

l'amélioration de la méthode que nous croyons le trouver. Aussi, ne suivrons-nous pas (quoique nous ayons tenté des essais dans ce sens) les méthodes et les catalyseurs proposés par Leprince et Lecoq (procédé Ronchèse), par Strowsky et par Kleemann pour d'autres analyses, d'ailleurs, que celle des Tourteaux.

Relevons les essais plus récents et spécialement consacrés aux Tourteaux, des Japonais Nagashi et Nakagawa. Pour une même prise de Tourteau, mais avec des catalyseurs différents, voilà les divers temps de désagrégation qu'ils ont obtenus:

| | | |
|-------------------------|-----------|-------------------|
| avec HgO | (0,2 gr) | 45 à 60 minutes |
| avec SO ₄ Cu | (0,5 gr) | 120 à 140 minutes |
| avec Se | (0,05 gr) | 80 à 100 minutes |

Voici donc nos résultats:

(Tourteau-solvant, teneur en azote évaluée par Kjeldahl).

| | | |
|----------|------|--------------------|
| Arachide | 8,3% | |
| Colza | 2,6% | |
| Coprah | 4,5% | |
| Pavot | 6,0% | (Résultats moyens) |

Nous avons résumé dans le tableau suivant les teneurs en azote que nous avons trouvées en les comparant aux chiffres de la littérature (Wagner, Lehmann, Alberti, Garola, Koenig, Leprince et Lecoq, Smetham et Dodd, Daccord et Taillefert, Ferrando).

| | Littérature | Notre kjeldahl | Notre microkjeldahl |
|----------|-------------|----------------|---------------------|
| Arachide | 5 à 8,5% | 8,3% | 8,54% |
| Colza | 2,9 à 5% | 2,6% | 2,65% |
| Coprah | 3,2 à 8% | 4,5% | 4,82% |
| Pavot | 6,1 à 7% | 6,0% | 6,17% |

Discussion de la méthode.

Il peut sembler, à première vue, tout à fait inutile d'employer une micro-méthode puisque l'on peut se procurer, et à un prix dérisoire, pour une analyse autant de Tourteau que l'on veut. De plus, nous ne devons pas taire un inconvénient sérieux du microkjeldahl appliqué aux Tourteaux: la petitesse de la prise (au maximum 7 mgr). Pour être assuré d'analyser un fragment représentatif de l'ensemble du Tourteau, il faut prendre certaines précautions. Avant le prélèvement, il est nécessaire de pulvériser quelque peu (dans un mortier en porcelaine, par exemple) une certaine quantité de Tourteau et de l'agiter horizontalement. Il ne faut pas trop secouer pour éviter un tassement des fragments suivant la densité. D'autre part, il est évident que pour obtenir de bons résultats, on doit se plier aux précautions inhérentes à toute micro-méthode: propreté absolue, rigueur des mesures (spécialement de la pesée), isolement du travail.

Compte tenu de ces réserves, nous pouvons inscrire à l'actif du microkjeldahl appliqué aux Tourteaux, plusieurs avantages:

1. Grâce à la petitesse de la prise, on peut employer un grand excès d'acide sulfurique et de catalyseur. Ainsi, la désagrégation est fortement accélérée et l'on prévient en grande partie la formation de mousse, cause de pertes tant à la désagrégation qu'à la distillation.

2. Lorsque l'on est amené à effectuer un certain nombre de dosages d'azote, on voit que le microkjeldahl se prête très bien au travail en série. Un seul appareil de Parnas-Wagner suffit; la distillation s'y fait très rapidement; le nettoyage de l'appareil est ensuite automatique, ce qui constitue un précieux gain de temps. Pendant la distillation, on peut désagréger d'autres échantillons dans un certain nombre de matras disposés en batterie.

3. Comme il est très probable que, pratiquement, tout l'azote contenu dans un Tourteau s'y trouve sous forme protéique, l'on est sûr de bien doser l'azote total.

Les méthodes de Dumas et de Microdumas plus puissantes (puisqu'elles permettent de désagréger et de doser l'azote impliqué dans un hétérocycle ou une combinaison nitro ou nitroso), mais plus compliquées, n'ont donc pas d'utilité ici.

4. D'autre part, il est évident que le microkjeldahl a encore sur la méthode de Kjeldahl ordinaire l'avantage d'être plus exacte et plus précise. Si l'on se reporte au tableau qui précède, on constate que le kjeldahl donne des chiffres de 0,05 à 0,30% inférieurs à ceux du microkjeldahl (il y a probablement des pertes dans la distillation avec le kjeldahl). De plus, les chiffres microkjeldahl sont exacts à 0,02 ou 0,03% près, tandis qu'il s'agit d'une approximation de 0,1 à 0,2% pour le kjeldahl.

Conséquence de la petitesse de la prise, il est une autre application inédite du microkjeldahl: nous avons prélevé une pincée de Tourteau-solvant d'Arachide et, nous aidant d'une loupe, nous avons séparé manuellement (avec une pince) les fragments blancs provenant de l'amande de la graine d'Arachide primitive et les fragments brun-rouge provenant des téguments.

Après avoir soigneusement nettoyé les deux lots de fragments, nous avons pesé plusieurs prises dans chaque lot et procédé au dosage par microkjeldahl. Cela nous a permis, croyons-nous, de mesurer la teneur en azote du tégument et de l'amande. Malheureusement, la précision est moins grande car les fragments d'amande restent entachés de restes presque invisibles de téguments et réciproquement.

En opérant sur le Tourteau-solvant d'Arachide, nous avons obtenu les résultats suivants:

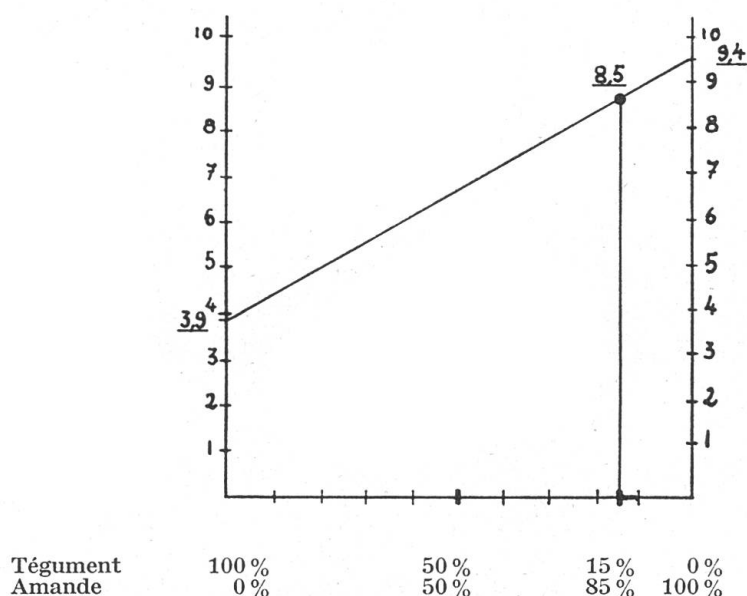
Amande: 9,68%; 7,58%; 9,27%; 9,43% et 9,31%.

Si nous négligeons le deuxième chiffre, nettement aberrant, nous avons une moyenne approximative de 9,4%.

Tégument: 3,91%; 4,07% et 3,85%, soit une moyenne approximative de 3,9%.

Ainsi, comme il était aisé de le prévoir, l'amande contient-elle beaucoup plus d'azote que les téguments. Ceux-ci, plus ligneux et cellulosiques, sont moins riches en protéines.

Nous pouvons tirer une autre évaluation des dosages qui précèdent. Notons d'abord que nous travaillons sur des Tourteaux d'Arachide décortiquée, c'est-à-dire privée de son péricarpe. Le Tourteau provenant uniquement de la graine, nous pouvons écrire l'égalité: Tourteau = Amande + Tégument. Dans ces conditions, puisque nous savons que le Tourteau d'Arachide contient 8,5% d'azote, que nous connaissons aussi les teneurs du tégument et de l'amande, un simple calcul graphique nous donnera le



rapport pondéral approximatif du tégument et de l'amande au sein du Tourteau. Notons que ce rapport n'est pas nécessairement celui de la graine primitive. Car avant l'obtention du Tourteau, lors du décorticage, par exemple, la graine a pu être privée accidentellement ou non d'une partie de son tégument.

Dans le cas particulier, nous avons trouvé qu'il y a à peu près 15% du poids total du Tourteau sous forme de tégument et 85% sous forme d'amande.

Conclusions pratiques.

1. Nous recommandons, pour l'analyse des Tourteaux, la méthode de mikrokjeldahl (Parnas-Wagner) légèrement simplifiée, pour sa rapidité et sa précision. D'une manière générale, l'analyse de tout matériel végétal bénéficierait aussi de l'emploi de cette méthode.

2. Nos chiffres confirment que les Tourteaux-solvant gardent une teneur en azote analogue, à peu de chose près, à celle des Tourteaux-expression.

Notons encore que nous nous sommes contentés d'exprimer les résultats en pourcentage d'azote. En général, les auteurs considèrent que pour obtenir le pourcentage de protéines, il suffit de multiplier la teneur d'azote par 6,25, ce dernier chiffre représentant l'inverse de 16. On suppose, en effet, qu'il y a toujours 16 gr d'azote contenus dans 100 gr de protéines; mais n'est-ce pas là une approximation assez incertaine ?

B. Dosage de sucres

En général, les auteurs (Collin et Perrot, Courp) dosent les sucres des Tourteaux par la méthode de Bertrand. Leprince et Lecoq préconisent, pour le dosage des sucres de diverses substances alimentaires, la méthode au polarimètre, mais considèrent qu'elle est inapplicable aux Tourteaux.

Il nous a semblé inutile de refaire la méthode de Bertrand, bien au point et souvent pratiquée; nous avons essayé d'appliquer, malgré tout, à l'analyse des Tourteaux, la méthode polarimétrique séduisante par sa simplicité et sa rapidité.

Le polarimètre circulaire Kern, muni de tubes de 100 et 200 mm et éclairé par une ampoule électrique ordinaire, a été utilisé. Dans le cas des Tourteaux, nous recommandons d'employer plutôt les tubes de 100 mm pour des raisons de visibilité, traitées plus loin. Cependant, les tubes de 200 mm. étant plus couramment utilisés, nous avons fait nos dosages avec ces derniers.

On pèse exactement 10 gr de Tourteau, les met en suspension dans 100 cc d'eau distillée, additionnée de 10 gouttes d'acide sulfurique pur. On porte la suspension à 35°, filtre à tiède. Dans un cas favorable, il suffirait de remplir un tube de cette solution à 10%, de placer le tube dans le polarimètre et de faire la mesure.

Malheureusement, la liqueur est très opaque et la mesure impossible. dans le cas des Tourteaux. Pour obvier à cet inconvénient, nous avons essayé deux variantes:

1. Dilution plus poussée.

Nous avons examiné des filtrats à 0,1 % et 1 % (respectivement 0,1 et 1 gr de Tourteau dans 100 cc d'eau). Mais nous nous heurtons alors à deux inconvénients:

- a) Malgré cette assez forte dilution, les liqueurs restent troubles; la vision à travers le tube est possible, quoiqu'incertaine, aussi la « plage égale » du polarimètre est-elle difficile à repérer.
- b) La concentration est abaissée, la valeur de l'angle de rotation l'est aussi, ce qui augmente considérablement les risques d'erreur dus aux mesures polarimétriques proprement dites.

2. Défécations.

Devant ces difficultés, nous avons préféré essayer la deuxième variante plus compliquée, mais plus sûre. Elle consiste à travailler avec une liqueur à 10 % de concentration, mais en faisant disparaître trouble ou opalescence au moyen d'un défécant qui précipite les protéines et toute substance empêchant la transparence. Voici notre procédé: A la liqueur filtrée, nous ajoutons une quantité variable d'ammoniaque concentrée (10 à 30 gouttes) de manière à passer en milieu alcalin puis 10 cc d'une solution à 10 % d'acétate de plomb. Il se forme un précipité blanc-jaune abondant et flocculeux. On filtre soigneusement, la liqueur obtenue est parfaitement limpide. Le repérage de la « Plage égale » du polarimètre se fait facilement, aussi tous nos essais ultérieurs s'inspirent de ce principe. Par une série de contrôles analytiques, nous nous sommes assurés que la liqueur a bien été privée de ses protéines et que tout l'acétate de Plomb est éliminé. Nous avons, d'autre part, dosé l'azote du précipité. Pratiquement, ce sont des protéines presque pures qui ont été déféquées. Il n'y a donc pas à craindre de pertes de sucre par défécation.

La méthode convient aux Tourteaux-solvant de Colza, de Pavot et de Coprah. Mais pour le Tourteau-solvant d'Arachide, la liqueur obtenue en fin d'opération était trouble, de couleur brun-foncé, donc impropre à toute mesure. Nous avons, pour combattre ces deux inconvénients, procédé d'abord à une défécation plus énergique et ensuite à une décoloration. A la liqueur brune, nous ajoutons 100 cc d'une solution à 10 % d'acide trichloracétique et 20 gouttes d' H_2SO_4 . Une nouvelle précipitation a lieu (preuve, s'il en est besoin, que l'acide trichloracétique est un meilleur défécant que l'acétate de Plomb). Après filtration, cette deuxième liqueur reste opaque, quoiqu'à un degré moindre que la précédente. Nous introduisons alors 0,5 gr de charbon animal dans cette nouvelle liqueur, puis filtrons après agitation. Nous sommes donc en milieu acide, il se produit seulement un vague précipité gris; mais si en même temps que nous in-

roduisons le charbon animal, nous revenons, avec de l'ammoniaque, en milieu alcalin, nous constatons une légère décoloration (la liqueur vire du brun au jaunâtre) et surtout une nette diminution d'opacité. Les mêmes résultats sont obtenus en remplaçant (toujours sur des Tourteaux d'Arachide) l'acide trichloracétique par l'acétate de mercure et le charbon animal par la norite.

Cependant, la liqueur obtenue reste trop sombre pour une bonne observation au polarimètre. Dernière possibilité, nous reprenons la liqueur alcaline, après la filtration, et revenons en milieu acide par adjonction d'acide nitrique à 50%. A la neutralité, il se forme un volumineux précipité que nous filtrons. Nous obtenons ainsi une troisième liqueur jaunecclair, parfaitement limpide. C'est sur elle que nous avons fait nos premières mesures.

Mais les risques (pertes par suite des nombreuses manipulations) et la complication de cette méthode: deux défécations, une décoloration et une précipitation, contraire à notre principe, nous ont conduit à la simplifier.

Dans le cas de l'Arachide donc, nous déféquons directement à l'acide trichloracétique, passons en milieu alcalin à l'aide de l'ammoniaque concentrée et finalement neutralisons par l'acide nitrique. Après plusieurs essais, cette méthode, assez rapide, permet d'obtenir une liqueur légèrement plus trouble qu'avec la méthode compliquée mais autorisant néanmoins des mesures précises.

Ainsi, pour les quatre Tourteaux, la lecture au polarimètre ne présente plus d'obstacle. Cependant, ayant constaté des variations de l'angle en fonction du temps, nous supposons qu'il se produit au sein de la solution des phénomènes de mutarotation, de transposition etc. et conseillons de ne tenir compte que du chiffre obtenu après deux jours, ce chiffre se révélant définitivement stable.

Voici, du reste, nos résultats exprimés en degrés saccharimétriques, déviation à droite = n.

| | |
|----------|--------|
| Arachide | = 0,23 |
| Colza | = 0,44 |
| Coprah | = 0,36 |

En faisant les mêmes réserves quant à la valeur de la transformation que pour le cas azote-protéines, on peut, suivant Leprince et Lecoq, écrire

| | |
|---------------------------|--------------------|
| $n \times 2,27 \times 10$ | = Glucose % |
| Arachide | = 5,22% de glucose |
| Colza | = 9,98% » » |
| Coprah | = 8,17% » » |

Ce pourcentage exprime la quantité de glucides hydrosolubles et facilement saccharifiables contenue dans un Tourteau, c'est-à-dire essentielle-

ment les monoses ou les dioses. Si, comme nous allons le faire plus bas, nous ajoutons le chiffre d'amidon, nous aurons déterminé les deux formes utiles des glucides contenus dans un Tourteau.

Evaluation d'Amidon.

En appendice à la question du dosage des sucres, nous suggérons l'emploi d'une réaction simple qui est de nature à renseigner de manière immédiate quoiqu'approximative sur la quantité d'amidon que renferme un Tourteau. Cette évaluation n'a guère d'intérêt que dans le cas des Tourteaux de Maïs ou d'Arachide, seuls Tourteaux importants contenant des quantités appréciables d'amidon.

A l'origine de cette expérience, se trouvent les essais qualitatifs que nous avons effectués à propos de la reconnaissance du Tourteau d'Arachide.

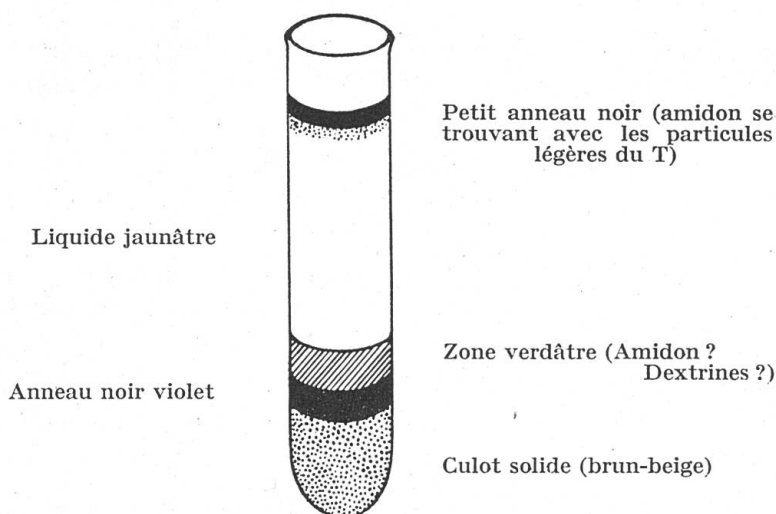
Nous avons remarqué qu'en procédant avec certaines précautions précisées plus loin, nous obtenions un ou des anneaux noirs par adjonction d'une solution d'iode à une suspension aqueuse de Tourteau d'Arachide. La concentration de l'Iode n'est pas indifférente non plus à la bonne présentation des anneaux noirs.

Nous avons essayé toute une gamme de concentrations entre la solution d'Iode normale et la solution centinormale; nous nous sommes finalement ralliés à la solution déci-normale. Pour une concentration plus faible, la coloration est très passagère; pour une concentration plus forte, les anneaux noirs se forment mal. Les solutions iode-iodure de potassium donnent aussi des résultats moins nets. L'étude du pH montre qu'il faut opérer en milieu aqueux neutre ou faiblement acide. Il ne se produit pas de coloration en milieu alcalin et la coloration est passagère en milieu trop acide.

On prend une éprouvette ordinaire et la remplit sur une hauteur de 2 cm de Tourteaux d'Arachide convenablement pulvérisés. Le tiers du tube est alors rempli d'eau distillée. Agiter plusieurs fois fortement, surtout dans le sens vertical et laisser reposer 3 à 5 minutes. Ce faisant, on a assuré la montée de l'amidon plus léger à la surface du dépôt solide, tout en évitant la formation de colle. (Des essais différents, où nous n'avions pas assez secoué, montrent que l'amidon, au contact de l'eau, forme une manière de colle qui empêche la pénétration plus profonde de l'iode.)

La suspension bien reposée, on ajoute doucement 10 à 30 gouttes d'une solution décinormale d'iode (la quantité dépend de la proportion d'amidon supposée dans le Tourteau).

Au bout de quelques secondes, d'une minute au plus, on voit la formation de la figure suivante (pour l'Arachide):



Un simple coup d'œil permet d'évaluer les dimensions relatives du culot non coloré d'Arachide et de l'anneau noir, donc la proportion d'amidon.

Cette évaluation est confirmée par les essais suivants: une série de décantations et de filtrations permet de séparer la partie solide non colorée du Tourteau. Cette partie reste incolore à toutes les adjonctions ultérieures d'iode. La réaction est donc bien quantitative.

D'autre part, nous nous sommes livrés à des essais sur des mélanges mesurés d'amidon de riz, de blé, etc. et de divers corps végétaux. La dimension de l'anneau est bien proportionnelle à la quantité d'amidon.

Nous avons donc là une méthode très simple qui permet d'évaluer le pourcentage d'amidon de n'importe quel composé végétal.

Appliqués à nos Tourteaux, ces essais ont été négatifs pour les Tourteaux-pression et les Tourteaux-solvant de Colza, de Coprah et de Pavot. Par contre, les divers Tourteaux d'Arachide examinés contenaient de 10 à 20% d'amidon. Cette quantité importante explique les précautions que, dans l'industrie, on doit prendre pour éviter que le Tourteau d'Arachide ne forme des colles, des pâtes avec l'eau ou avec le solvant utilisé et ne bouche ainsi les orifices des machines.

C. Dosage des lipides

Les méthodes de dosage des lipides, spécialement des huiles, sont innombrables. Beaucoup d'entre elles ont été appliquées aux Tourteaux. Ces dosages sont très importants parce qu'ils permettent non seulement d'apprécier, à un certain point de vue, la valeur alimentaire d'un Tourteau, mais aussi de contrôler quelle quantité de lipides il reste à extraire éventuellement d'un Tourteau.

Nous n'avons pas cru, devant le grand nombre de méthodes proposées et satisfaisantes, devoir en rechercher de nouvelles. La récente méthode réfractométrique (spécialement conçue pour les Tourteaux) de Hadji, modifiée par Zajcev, nous semble particulièrement rapide, simple et sûre.

Dans un mortier, on broie des quantités égales et connues de Tourteau et de sable. On ajoute un solvant, de l' α Bromo-naphtalène ou du benzylbenzoate; puis on filtre. Par les méthodes réfractométriques habituelles, on détermine la valeur de l'indice de réfraction sur le filtrat. Un simple calcul donne le pourcentage de lipides.

On obtient aussi de bons résultats en suivant les méthodes récentes de Micaelli-Desnuelle et de Terrier.

D. Dosage des cendres

Une quantité pesée de 1,5 à 3 gr de Tourteau est placée dans un creuset de porcelaine et calcinée sur un bec Téclu. On pèse, après refroidissement dans un dessiccateur, la quantité de cendres. Le rapport $\frac{\text{poids de cendres}}{\text{poids initial de T}}$ nous donne immédiatement le pourcentage de cendres.

Nous avons appliqué, en la simplifiant encore, la méthode de Leprince et Lecoq. Notre souci d'éviter les pertes, par projections ou par volatilité, nous a conduit à prendre certaines précautions:

1. Chauffer très doucement pendant 15 minutes (sinon le Tourteau, surtout celui de Colza, s'enflamme avec projections de particules enflammées).

2. Utiliser un creuset de porcelaine Berlin (de 9 à 15 gr) de forme assez profonde, presque entièrement recouvert par une plaque de porcelaine.

Nous avons été amené à augmenter beaucoup la durée de la calcination. En multipliant le nombre des pesées, on s'aperçoit que le poids des cendres baisse encore, alors que le temps de calcination paraissait suffisant (45 à 60 minutes) et que le résidu avait toutes les apparences de la cendre. On pourrait accélérer le temps de calcination en diminuant la prise, mais cela nuirait à la précision du résultat; il nous semble préférable de remuer de temps à autre et avec précaution (du bout d'une pince) la matière à calciner.

Nous suggérons donc, pour être sûr d'avoir obtenu une calcination complète, de peser à plusieurs reprises le résidu jusqu'à poids rigoureusement constant (voici nos temps moyens de forte calcination, avec l'Ara-chide 1 h. 20, le Colza 1 h. 40, le Coprah 55 min. et le Pavot 1 h. 10).

Les chiffres que nous avons obtenus cadrent, dans l'ensemble, avec ceux de la littérature:

| | | | | | <i>Moyenne</i> | <i>Littérature</i> |
|----------|--------|--------|--------|-------|----------------|--------------------|
| Arachide | 5,00% | 5,55% | 5,63% | 5,83% | = 5,65% | 4,5 à 7,0% |
| Colza | 7,10% | 7,17% | 7,14% | | = 7,15% | 6,9 à 10 % |
| Coprah | 5,61% | 4,94% | 5,53% | 5,51% | = 5,55% | 5,4 à 7 % |
| Pavot | 14,49% | 14,10% | 14,63% | | = 14,45% | 6 à 13,2% |

La marge d'erreur représente au maximum 0,4% du poids du Tourteau.

Le dosage des cendres se justifie déjà par l'intérêt de connaître la quantité de matière minérale d'un Tourteau donné pour contrôler si on ne lui a pas ajouté frauduleusement des sels ou d'autres matières et déterminer une partie de sa valeur comme engrais. Mais la cendre calcinée peut servir encore de matière première pour d'autres analyses minérales plus poussées.

E. Dosage d'humidité

Là encore, nous nous sommes inspirés, en la modifiant quelque peu, de la très simple méthode préconisée par Leprince et Lecoq.

Une capsule de verre ou de porcelaine (nous n'avons pas remarqué de différence entre les deux) contenant une prise de 5 gr de Tourteau, est placée dans une étuve chauffée à 105-110° pendant 10 à 12 heures (en prolongeant ainsi la durée de la dessiccation, on dépasse à coup sûr la « zone » de pesée à poids non encore constant). Malheureusement, cette méthode ne s'est pas révélée d'une précision très satisfaisante (à 0,5% près).

Du reste, il convient de dire que l'utilité des dosages d'humidité est moins grande que celle des dosages précédents. Ceci d'autant plus que la teneur en humidité est une donnée conventionnelle dépendant peu de la graine (organe, nous l'avons vu, toujours peu hydraté) mais plutôt de la quantité d'eau rajoutée en cours d'opération.

Compte tenu de ces réserves, nous avons obtenu les résultats moyens suivants:

| | | <i>Littérature</i> |
|----------|------|--------------------|
| Arachide | 7,9% | 7,3 à 12,9% |
| Colza | 9,4% | 6,7 à 12,7% |
| Coprah | 8,6% | 6,7 à 13,8% |
| Pavot | 7,0% | 9,7 à 11,7% |

Conclusion des dosages

En comparant les chiffres que nous avons obtenus et ceux fournis par la littérature scientifique, nous pouvons affirmer qu'il serait très difficile, sinon impossible, de reconnaître, de distinguer un Tourteau-pression d'un Tourteau-solvant en se basant uniquement sur les dosages.

D'autre part, en utilisant les différents dosages simples, et cependant assez précis, que nous proposons, on peut, avec un minimum de matériel de laboratoire, mesurer rapidement les principales caractéristiques d'un Tourteau.

CHAPITRE V

ESSAIS CHIMIQUES QUALITATIFS

A. Opérations préliminaires

Ayant constaté la difficulté de distinguer des Tourteaux entre eux par voie quantitative, nous allons essayer de voir si la voie qualitative est plus aisée.

Dès l'abord, l'expérimentateur se heurte à un obstacle: Les Tourteaux constituent un matériel végétal qui n'est que très partiellement soluble dans les divers solvants essayés. Or l'analyse chimique qualitative réclame la mise en solution totale du produit à étudier. On ne peut espérer dissoudre complètement un Tourteau qu'en le désagrégeant, le décomposant, ce qui est aussi contraire aux lois de l'analyse.

Si l'on emploie un solvant « doux » (eau, eau salée, acétone, alcool, etc.), une faible partie seulement du Tourteau pourra être analysée mais elle sera intacte. Au contraire, si l'on utilise un solvant énergique (Acides ou bases fortes) une grande partie du Tourteau sera dissoute, mais non sans de graves altérations.

Lors d'une analyse qualitative aussi générale que possible, on peut préconiser:

1. Une assez longue macération du Tourteau dans un solvant « doux » (acétone, par exemple);
2. Après filtration, la partie restée solide est introduite dans un autre solvant « doux » (alcool par exemple) ou bien attaquée par un solvant énergique.

Comme nous avons surtout en vue des réactions partielles et simples, nous allons examiner diverses solutions et macérats.

B. Macérats aqueux

La méthode de Souèges, modifiée, nous a d'abord servi de base. Bien que cet auteur ait eu en vue une analyse histologique des Tourteaux, on peut néanmoins appliquer son procédé de mise en solution.

Dans une capsule de porcelaine à fond plat, on met 3 à 5 grammes de Tourteau dans 50 cc d'eau distillée chauffée à 35°. On agite puis imprime un assez vif mouvement de rotation à la capsule. On laisse macérer pendant 20 à 30 minutes. On décante soigneusement et recueille la partie liquide. Par ailleurs, on reprend la partie solide restée dans la capsule par 50 cc d'eau distillée à 35°. Après agitation, puis rotation et repos, une nouvelle décantation nous assure que tous les éléments hydrosolubles du Tourteau sont bien dans les deux parties liquides que l'on réunit. On filtre pour séparer certains fragments solides plus légers et surnageants (représentant peut-être 5% ou 10% de la masse totale du Tourteau) qui avaient pu être entraînés lors de la décantation.

Nous avons ainsi quatre liqueurs, quelque peu opaques:

| | |
|----------------|--------------------|
| Arachide . . . | liqueur brun-beige |
| Colza | » jaune vif |
| Coprah | » jaune pâle |
| Pavot | » jaunâtre. |

Bien que la couleur du liquide puisse donner une idée de sa nature, les différences sont ici trop peu nettes pour conclure à une distinction des Tourteaux basés sur l'aspect de leurs macérats aqueux. L'intensité de ces colorations est proportionnelle jusqu'à 20 ou 30 minutes à la durée de la macération. Mais au delà de 30 minutes, la prolongation de la macération n'amène plus d'augmentation de la coloration.

Sur ces macérats aqueux, notre intention est, par des colorations ou des précipitations dues à l'introduction de divers réactifs d'essayer de distinguer nos quatre Tourteaux et au surplus d'évaluer leur degré de solubilité dans l'eau d'après l'intensité et le nombre de ces réactions.

Il est évident que la couleur et aussi l'opacité (voir dosages des sucres; question de défécation) des liqueurs ne favorise pas la visibilité des colorations ou précipitations ultérieures. On peut obvier à cet inconvénient en diluant encore les liqueurs, mais ce serait agir au détriment de l'intensité de la réaction.

D'après la composition générale des Tourteaux, nous pouvons supposer présents dans cette solution-suspension aqueuse différents corps hydrosolubles ou entraînés par l'eau tels que des sucres, des tanins, des protéines, certains pigments, des sénévols, des lipides ou lipoïdes en émulsion etc.

Nous avons donc été tentés d'utiliser d'abord des réactifs de ces corps. Devant l'inefficacité relative de ces essais, nous avons étendu nos recherches à d'autres réactifs essayés empiriquement, d'après leur possibilité de précipitations ou de colorations (ions Molybdène ou Vanadium par exemple).

Avant de donner la liste des réactifs employés, il faut indiquer la durée d'observation. En effet, la coloration ou la précipitation observée après 24 heures, par exemple, est très différente souvent de ce qu'on peut voir au moment même de l'introduction du réactif; il est difficile d'interpréter ce phénomène, car les constituants des Tourteaux, même ceux de la portion relativement minime qui est hydrosoluble, sont si nombreux et divers (y-a-t-il oxydo-réduction, action fermentaire?).

Nous procédons de la manière suivante: Dans des éprouvettes ordinaires (contenant environ 30 cc), nous introduisons les solutions de Tourteaux jusqu'au quart de la hauteur à peu près, puis 10 à 50 gouttes de réactif, suivant le cas; nous agitons et laissons reposer. Une première observation est faite dans les cinq minutes qui suivent la fin de la réaction, une deuxième 24 à 30 heures après.

Voici les réactifs que nous avons essayés: Sulfomolybdate d'ammonium à 2%, molybdate de sodium à 10%, acide phosphomolybdique à 5%, sulfovanadate de NH_4 à 4%, sulfocyanure de potassium à 10%, permanganate de potassium à 5%, sublimé, sulfate de cuivre, sulfure de sodium, acide picrique, nitrate d'argent en milieux neutres, alcalins et acides (ammoniacque ou acide nitrique) tous à 10%, perchlorure de fer à 13%, enfin des solutions à diverses concentrations de phloroglucine (en milieu chlorhydrique), d'alizarine et du réactif de Millon (iodomercurate de potassium).

Nous avons essayé aussi l'action des acides et des bases courantes (NO_3H , HCl , SO_4H_2 , NH_4OH , NaOH) à diverses concentrations.

La plupart de ces essais ont été négatifs en ce sens que l'adjonction de réactif ne modifie la couleur d'aucune liqueur ou bien les modifie de manière identique, de même pour les éventuelles précipitations. Nous avons également négligé de relater divers essais positifs, mais trop peu nets ou trop passagers. D'autre part, aucune modification n'est intervenue en chauffant à 50° ou à ébullition les mélanges (liqueurs de Tourteaux-réactifs). Nous ne conservons ci-dessous que les essais qui, d'une manière plus ou moins nette, mettent en évidence des différences visibles entre les quatre Tourteaux (les essais ont porté aussi bien sur les Tourteaux-solvant que les Tourteaux-pression) d'Arachide, de Colza, de Coprah et de Pavot.

Les résultats soulignés sont plus intéressants, plus significatifs.

Ces résultats n'appellent guère de commentaire, leur base théorique étant incertaine. Tout au plus peut-on supposer que des restes lipidiques (même chez les Tourteaux-solvant) sont responsables des diverses colorations vertes chez les quatre Tourteaux, que la coloration labile noire en présence de nitrate d'argent acide résulte des produits sulfurés du

| Réactifs | Arachides | Colza | Coprah | Pavot |
|---|------------------------|-------------------------------------|-----------------------|-------------------|
| Sulfomolybd. NH_4^* | ↓ vert blanc | ↓ vert blanc | <i>liq. verte</i> | ↓ vert |
| $\text{NO}_3 \text{ H}$ | ↓ ± jaune | ↓ ± jaune | <i>liq. jaune</i> | ↓ ± jaune |
| $\text{NO}_3 \text{ H} + \text{NH}_3$ en excès | liq. jaune trouble | <i>liq. jaune</i> <i>d'or</i> | liq. jaune trouble | ↓ ± jaune |
| $\text{NO}_3 \text{ Ag}$ acide * | ↓ brun. jaune | <i>liq. trouble</i> <i>noire</i> | ↓ brun. rouge | <i>liq. jaune</i> |
| $\text{NO}_3 \text{ Ag}$ alcaline 24 | <i>liq. jaune</i> | liq. noire | liq. noire | liq. jaunâtre |
| Fe Cl_3 | <i>liq. jaune</i> | liq. noire | liq. noire | <i>liq. jaune</i> |
| Réactif de Millan * | <i>liq. rose-rouge</i> | liq. jaune | liq. jaune | ↓ jaune |

Explication du tableau ci-dessus:

* = observation immédiate.

24 = observation à la longue (après au moins 24 heures)

pas de signe = observation identique immédiatement ou à la longue.

liq. = liqueur limpide (sauf contre-indication).

↓ = précipité.

Colza, que les protéines sont plus nombreuses et plus entraîna-
bles par l'eau chez l'Arachide (décelé grâce au réactif de Millon).

Conclusion des essais sur macérats aqueux.

Bien que nous n'ayons pas la prétention d'établir une distinction définitive entre les quatre Tourteaux que nous étudions, car il faudrait s'assurer de la constance des réactions lorsque la provenance d'un même Tourteau varie, aucune impureté n'est-elle responsable des colorations? Compte tenu de ces remarques, on peut dire que nous avons là un moyen de distinguer quatre Tourteaux, moyen qu'on peut étendre à d'autres espèces de résidus.

D'autre part, l'identité des réactions colorées entre Tourteau-pression et Tourteau-solvant montre qu'il n'y a pas de différence de composition importante, comme l'avaient fait prévoir les dosages.

Avec les mêmes réactifs, nous avons procédé à des essais sur d'autres macérats aqueux, où nous avons remplacé l'eau à 35° par de l'eau bouillante. Cette dernière dissout moins bien les Tourteaux que l'eau tiède, car les réactions colorées sont beaucoup moins nettes (la teinte des liqueurs initiales est déjà plus pâle). Y-a-t-il une action en relation avec les ferments nombreux dans les graines? Seule une longue étude pourrait fournir la réponse.

D'autres essais effectués à l'eau froide (10°) et à l'eau chauffée à 50° sont convaincants: la meilleure température de macération reste 35°.

C. Autres macérats

Bien des solvants organiques semblent plus actifs que l'eau. Il était tout indiqué de les essayer sur les Tourteaux. Nous procédons d'abord de la même manière que précédemment: 5 grammes de Tourteaux sont introduits dans 100 cc (en deux fois) de solvant. Mais, ayant constaté ici un net approfondissement de la couleur des macérats en fonction du temps, nous modifions comme suit notre méthode:

2 grammes de Tourteaux sont portés, avec 20 cc de solvant dans un erlenmeyer de 100 cc bouché (pour éviter l'évaporation du solvant) et laissés en contact 10 jours. Il est recommandé de remuer fréquemment l'erlenmeyer. Une filtration fournit la liqueur désirée.

Les solvants organiques suivants ont été utilisés: alcool éthylique 70°, alcool méthylique 70°, acétone 70°, sulfure de carbone, éther de pétrole, éther sulfurique, benzène et xylol.

Auparavant nous avons essayé aussi des macérations avec l'alcool éthylique à 20°, 50° et 95°; mais, toujours d'après la couleur du macérat, on peut affirmer que c'est l'alcool à 70° qui semble « extraire » le plus de principes des Tourteaux. Une remarque identique s'impose pour l'alcool méthylique et l'acétone. Par contre, les autres solvants n'étant pas miscibles, à l'eau, la question de dilution ne se pose pas pour eux.

Pour nos quatre Tourteaux, nous avons obtenu, avec tous ces solvants, des liqueurs moins opalescentes que les macérats aqueux, et de couleur à peu près identique (incolores, jaune clair ou jaune brun). Les Tourteaux-pression et les Tourteaux-solvant restent identiques.

Une exception cependant: avec l'acétone, les macérats de Colza, Coprah et Pavot sont jaunes, mais celui d'Arachide est rose vif ou rouge. Cette coloration est une de nos meilleures réactions analytiques qualitatives.

Nous nous proposons d'étudier plus à fond cette question et de rechercher la substance responsable d'une coloration aussi nette, lorsque les travaux tout récents de Masquelier sont venus résoudre le problème. Cet auteur a isolé dans le tégument de la graine d'Arachide (le tégument possède déjà une teinte rouge-brun), quatre pigments: une flavanonne, un chromogène, un tanoïde et un phlobaphène. Ce dernier est rouge.

Un point reste à élucider (il est vrai que nous travaillons sur le Tourteau): pourquoi ne trouvons-nous la couleur de ce phlobaphène qu'en solution acétonique? Est-il insoluble dans tous les autres solvants?

De toute façon, à cette exception près, les solutions organiques sont décevantes. Cependant le prochain chapitre va montrer qu'il y a d'autres

applications analytiques à ces macérats, aux macérats acétoniques notamment.

Propriétés réductrices des macérats acétoniques.

Ayant, par hasard, constaté le verdissement d'un mélange chromique introduit dans un macérat acétonique, nous avons systématiquement fait des essais dans ce sens. Ils consistent à mettre en contact, pendant un temps variable, un macérat acétonique de Tourteaux (2 grammes dans 20 cc) filtré au bout de 10 jours et, d'autre part, une solution de mélange chromique comme réactif.

Nous avons utilisé deux réactifs:

1. Un réactif concentré: une solution de $K_2Cr_2O_7$ à 15% dans de l'ac. sulfurique à 50% (couleur rouge-orangé).
2. Un réactif dilué: une solution de $K_2Cr_2O_7$ à 6% dans de l'acide sulfurique à 50% (couleur jaune-orange).

Le principe de la réaction est basé sur la réduction de l'ion Cr^{+6} (contenu dans $K_2Cr_2O_7$, rouge orangé), en ion Cr^{+3} (contenu dans Cr_2O_3 , vert) en milieu acide, d'où présence nécessaire d'acide sulfurique. Le changement de couleur est très net et la réaction est assez sensible. Toutes les substances organiques (par leur carbone libéré par l'acide sulfurique) réduisent à la longue (en une semaine environ, avec les concentrations que nous avons employées) le mélange chromique. Parmi ces substances organiques, il est exclu d'utiliser les macérats à l'alcool éthylique ou méthylique. Les alcools réduisent immédiatement (à chaud) le mélange chromique. L'acétone reste de loin, nous le verrons plus bas, le solvant le plus approprié à ces essais et pourtant, à la longue, il se révèle, lui aussi, réducteur. Il faut donc, lors d'expériences de ce genre, bien préciser la durée de l'observation. Au fond, il s'agit plutôt de distinguer les Tourteaux d'après leur vitesse de réduction que d'après leur pouvoir réducteur.

Dans une éprouvette ordinaire (30 cc), on met à peu près 3 cc de mélange chromique (dilué ou concentré) et 6 cc de macérat, on agite, puis laisse reposer. On effectue alors la première observation. Les autres se font après 30 minutes (2), 5 heures (3), 24 heures (4) et éventuellement 48 heures (5).

De ce tableau on peut déduire que le macérat acétonique de Pavot est fortement réducteur tandis que celui de Colza ne l'est pas (l'Arachide puis le Coprah figurant les degrés intermédiaires).

Nous avons répété ces expériences en portant les éprouvettes à température d'ébullition; chose curieuse, les mélanges chromiques concentrés

| | Arachide | Colza | Coprah | Pavot |
|--------------|--|---|--|---|
| MC dilué | 1. trouble dans liq. orange 3. id. 4. liq. vert- 5. liq. verte | 1. trouble dans liq. orange 3. id. 4. liq. orange 5. id. | 1. trouble dans liq. orange 3. liq. jaune 4. liq. jaunâtre 5. liq. vert-jaune | 1. trouble dans liq. orange 2. liq. verte violet 4. id. 5. id. |
| MC concentré | 1. liq. rouge trouble et jaune 2. liq. rougeâtre 4. liq. verte 5. id. | 1. liq. rouge trouble 2. liq. rougeâtre 4. liq. verte 5. id. | 1. liq. rouge trouble 3. liq. { jaune jaune } noire 4. liq. verdâtre 5. liq. verte | 1. brunissement rapide liq. noir vert + chaleur 3. noir, liq. foncée 3. liq. vert foncé 4. id. 5. id. |

MC = Mélange chromique

ne sont plus réduits, ou réduits beaucoup plus lentement. Y-a-t-il eu évaporation ou destruction des matières réductrices ?

Mais en chauffant les éprouvettes contenant les mélanges chromiques dilués, on constate, dans l'ensemble seulement, une légère accélération des réductions.

Il a paru intéressant de comparer le pouvoir réducteur des macérats acétoniques et celui des autres réducteurs.

Nous avons pris des macérats (préparés de manière identique) à l'eau salée, à chaud et à froid. Le réactif consistait simplement en de l'eau distillée chargée de Cl Na à saturation.

Ici, l'ordre du pouvoir réducteur est exactement inversé !

Le Colza se révèle fort réducteur, tandis que le Pavot ne l'est pas du tout. Arachide et Coprah restent entre les deux autres.

Il est difficile de conclure quoi que ce soit de cette confrontation. On peut, tout au plus, affirmer que l'eau salée et l'acétone dissolvent dans le Tourteau des principes bien différents.

Pour départager, en quelque sorte, les deux solvants nous avons, dans une autre expérience, versé directement les mélanges chromiques dilués

| | Arachide | Colza | Coprah | Pavot |
|--------------|--|---|--|---|
| MC dilué | 1. liq. jaune pâle 2. id. 3. id. 4. <i>réd.</i> | 1. liq. jaune brun 2. liq. jaune citron 3. id. 4 et 5. <i>réd.</i> | 1. liq. jaunâtre opalescente 2 et 3. id. 4 et 5. <i>réd.</i> | 1. liq. jaune pâle 2 à 5. id. pas de <i>réd.</i> |
| MC concentré | 1. liq. orange 2 et 3. id. 4. <i>réd.</i> moyenne 5. id. | 1. liq. jaune 2. brun 3. jaunâtre 4 et 5. <i>réd.</i> <i>forte</i> | 1. liq. jaunâtre opalescente 2. brunissement 3. liq. brune 4 et 5. <i>réd.</i> <i>forte</i> | 1. liq. orange 2 et 3. id. 5. <i>pas de réd.</i> |

Réd. = Réduction ou apparition de la coloration verte.

et concentrés sur les Tourteaux secs, non traités. L'observation immédiate a été identique pour les quatre Tourteaux: pas de réduction. Après une journée d'attaque, on a dilué deux ou trois fois pour mieux observer les couleurs. Ce sont l'Arachide et le Colza qui, ici, réduisent le plus rapidement.

Des essais ont été effectués aussi sur les macérats au xylol et au toluol. Mais ces solvants ne sont pas miscibles à l'eau et les mélanges chromiques sont en phase aqueuse. On a deux possibilités: ou bien garder le solvant en phase non miscible (xylol) et en agitant, mettre en contact les deux phases par émulsion. Mais la réduction n'est pas aussi facile, même si l'on remue constamment. Il vaut mieux évaporer à sec le solvant. On obtient un très petit résidu, preuve s'il en était besoin, qu'une petite partie du Tourteau a bien été dissoute. Ce résidu est repris par l'eau (qu'il soit ou non soluble) et mis en présence des mélanges chromiques.

Nous avons aussi essayé de remplacer le mélange chromique par du permanganate de potassium; mais ce dernier étant trop facilement réduit, on n'aboutit à aucun résultat constant.

Conclusion à la partie chimique qualitative

Bien que les quelques réactions, que nous avons trouvées permettent, dans une certaine mesure, de distinguer les Tourteaux, il faut plutôt voir des suggestions dans les expériences qui précèdent. Nous proposons un certain nombre de procédés dont la répétition fréquente (et à propos d'échantillons variés) pourrait seule nous indiquer la réelle valeur.

D'autre part, la seule conclusion certaine est qu'il n'y a pas de différence à déceler (par cette voie-là) entre Tourteau-pression et Tourteau-solvant.

CHAPITRE VI

ESSAIS DE FLUORESCENCE

A. Macrofluorescence

Dans tout ce chapitre, notre point de départ a toujours été les beaux travaux de l'Ecole de Montpellier (Juillet, Bassouls, Courp, Susplugas). Nous avons recherché deux buts:

1. établir d'autres moyens simples permettant de reconnaître les Tourteaux;
2. essayer de trouver l'origine intime de la fluorescence de certains Tourteaux et de faire ainsi mieux connaître leur structure.

Les premiers essais ont consisté simplement à examiner la fluorescence éventuelle de nos Tourteaux, dans leur état primitif (secs et pulvérisés). Pour cela, nous avons utilisé l'appareil Rotax: une caisse ouverte sur un côté du plafond interne de laquelle tombent des rayons ultra-violetts issus d'une lampe de quartz à vapeur de mercure, munie d'un écran de Wood.

En voici les résultats (conformes à ceux de Juillet et Courp et de Seyewetz):

Arachide: fluorescence bleue assez claire, intense

Colza: » verte assez foncée, un peu moins intense

Coprah } pas de fluorescence notable (tout au plus une très légère
Pavot } fluorescence blanchâtre dans le cas du Coprah, mais il
vaut mieux l'ignorer).

Ces réactions sont assez nettes pour permettre de reconnaître immédiatement le Tourteau d'Arachide, par exemple, dans un mélange n'en contenant que 10%.

Ces mêmes Tourteaux, séchés à 110° pendant 10 heures, présentent une fluorescence analogue, légèrement inférieure, peut-être.

Les cendres (après une calcination complète) ne présentent pas de fluorescence. On peut déjà conclure, comme il était aisé de le prévoir, que la fluorescence des Tourteaux d'Arachide et de Colza est due à un principe organique.

Cet hypothétique principe fluorescent, nous avons essayé de l'extraire en recourant, une fois de plus, aux macérats. Nous avons donc, pendant 10 jours, fait macérer à diverses concentrations (0,5 gr, 2 et 5 gr dans 20 cc) les quatre Tourteaux dans les solvants suivants: eau distillée, alcool éthylique 70°, alcool méthylique 70°, acétone, éther de pétrole, éther sulfurique, sulfure de carbone, toluol et xylol.

Les résultats sont très nets; aucun des 108 macérats ainsi préparés, ne présente de fluorescence. On ne peut plus distinguer ici l'Arachide et le Colza du Coprah ou du Pavot.

Le principe fluorescent, s'il existe en tant que tel, n'est donc pas soluble dans les solvants organiques courants. Ceci est confirmé par le fait que les parties solides, conservées après la macération et séchées, gardent, dans le cas de l'Arachide comme dans celui du Colza, toute leur fluorescence initiale.

A ce point-là de notre travail, nous avons concentré notre attention sur les Tourteaux d'Arachide et de Colza surtout, et négligé ceux de Pavot et de Coprah dont il n'y avait guère d'espoir d'extraire quelque substance fluorescente.

L'hypothèse suivante a servi de point de départ: la fluorescence est due à un pigment. Il était tout indiqué de mettre en solution cette substance par l'acide nitrique qui passe pour être un des meilleurs solvants des pigments.

Nous avons donc procédé ainsi: 10 gr de Tourteaux sont placés dans 100 cc d'acide nitrique à 10% (cette concentration suffit, des acides plus concentrés n'extraient pas davantage) et chauffés à 35°. Si on chauffe plus, la fluorescence est moins nette. Après 10 minutes, on filtre. On attend 20 minutes avant d'observer la liqueur. (Pour une raison qui nous échappe, il y a un approfondissement de la couleur et de la fluorescence dans les 20 premières minutes qui suivent la filtration). Dans le cas du Colza, on constate une légère fluorescence vert foncé, mais moins nette que celle du même Tourteau en son état initial.

Soupçonnant l'opacité de la liqueur, due sans doute aux protéines, de voiler le phénomène, nous procédons à une défécation par l'acide trichloracétique à 10%; mais la fluorescence est légèrement plus faible.

Pensant alors à l'action défavorable possible du pH sur la fluorescence ou sur le corps qui la fait naître, nous reprenons la liqueur nitrique non déféquée et neutralisons par de l'ammoniaque concentrée, il se produit alors une magnifique fluorescence. Si nous déféquons cette dernière solution à l'acétate de Plomb, nous constatons une splendide fluorescence verte dont l'intensité et la couleur rappellent celles d'une solution de fluorescéine.

Il y a donc bien là une question de pH. Si on revient, par une nouvelle adjonction d'acide nitrique, au point antérieur, la fluorescence intense disparaît et on retrouve l'ancienne fluorescence verte, d'intensité moyenne.

Si, dans toutes ces opérations, nous remplaçons l'acide nitrique par l'acide sulfurique, nous obtenons des réactions identiques, mais moins nettes. Tout se passe comme si l'acide sulfurique extrayait moins bien les pigments que l'acide nitrique.

En dissolvant directement le Tourteau de Colza dans une solution d'ammoniaque à 10%, on obtient une légère fluorescence bleue. Y aurait-il, dans le cas du Colza, deux corps distincts fluorescents ?

Notons encore que les macérats de Tourteaux de Colza dans une solution de potasse caustique à 10% ne présentent aucune fluorescence. Par contre, le macérat alcool méthylique et potasse à 25% (partie à partie) possède une fluorescence vert foncé d'intensité moyenne.

Tous les résultats qui précèdent (se rapportant aux deux sortes de Tourteaux) sont pleinement confirmés par des essais similaires sur des graines de Colza intactes. De plus, ces derniers essais nous incitent à supposer que c'est dans le tégument que réside le pigment (tanoïde ou autre) responsable de la fluorescence verte du Colza.

Lorsque, par des méthodes appropriées, on arrive à mettre cette substance en solution relativement concentrée, elle confère à cette liqueur une intense fluorescence.

Cette substance est très soluble dans l'acide nitrique, un peu soluble dans l'acide sulfurique et dans le mélange $\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH}$, insoluble dans l'eau, les solvants organiques les plus courants et les alcalis. Mais la fluorescence n'est vraiment intense qu'en milieu alcalin, d'où la nécessité de neutraliser ultérieurement par de l'ammoniaque.

D'autre part, à côté, il y a peut-être une autre substance soluble dans l'ammoniaque et responsable d'une fluorescence blanc bleu beaucoup moins intense et généralement masquée par l'autre.

A propos de l'Arachide, nous avons répété toutes ces opérations. Tout est analogue au Colza, mais il ne faut pas déféquer.

En dissolvant par l'acide nitrique et en neutralisant par l'ammoniaque, on obtient une fluorescence assez forte, de couleur bleu foncé (beaucoup moins intense cependant que celle du Tourteau de Colza obtenue par le même moyen). Avons-nous ici aussi affaire à un pigment du tégument, en relation peut-être avec ceux isolés par Masquelier ?

Ces fluorescences, il faut encore le noter, sont durables et persistent (4 mois et plus) même s'il se produit des modifications (précipitations, changements de couleur) au sein de la solution.

B. Microfluorescences

Ce paragraphe pourrait être joint au chapitre suivant (Essais histologiques) car il est évident que, pour observer des microfluorescences, il faut avoir au préalable résolu la question des coupes, des vidages, etc. Pour éviter que l'on puisse attribuer la fluorescence à un facteur autre que le fluorochrome ou le Tourteau lui-même, nous avons renoncé à tout traitement préparatoire (eau de Javel ou autre vidant) et nous sommes contents d'examiner des Tourteaux séchés et pulvérisés encore au mortier.

Juillet, Susplugas et Courp ont eu l'idée d'appliquer la technique des fluorochromes de Haitinger aux Tourteaux. Ces fluorochromes sont des colorants fluorescents qui imprègnent les tissus à examiner et leur confèrent éventuellement une fluorescence dite secondaire, ou provoquée, généralement distincte de leur fluorescence spontanée ou primaire, quand cette dernière existe. Pour l'étude histologique de n'importe quelle substance végétale, il y aurait, semble-t-il, intérêt à développer l'emploi de la technique relativement moderne de Haitinger.

Pour l'observation de ce phénomène, nous avons employé un microscope ordinaire muni d'une optique (condensateur et oculaire) en fluorine et éclairé par une lampe à rayons ultra-violet Philips (filtré avec un écran de Wood).

Nous avons d'abord essayé sur nos quatre Tourteaux quelques-uns des fluorochromes préconisés par Juillet, Susplugas et Courp. Le violet de méthyle nous semble trop colorant en solution à $1/1000^e$ ou à $1/10.000^e$. Nous conseillons plutôt un traitement de 2 à 10 minutes de fragments de Tourteaux très fins dans une solution à $1/50.000^e$ ou à $1/100.000^e$. Mais en tout état de cause (même en vidant préalablement les fragments) nous n'avons constaté de fluorescence secondaire sur aucun Tourteau.

Le sulfate de Berbérine utilisable, lui, en solution à $1/10.000^e$ possède une magnifique fluorescence jaune; mais, imprégnant les fragments de Tourteau, il fonctionne plutôt comme colorant sélectif: pour les quatre Tourteaux, les parties provenant de l'amande de la graine sont colorées en jaune vif, tandis que les téguments restent bruns.

La teinture de chlorophylle à $1/10.000^e$ ou à $1/50.000^e$ nous a aussi donné des résultats négatifs.

Nous avons également essayé deux autres fluorochromes, la pyronine et la rhodamine B, fournis par la Maison Ciba. Ces réactifs se comportent de manière identique. Dans les deux cas, les résultats sont décevants.

Méthode: nous trempions simplement pendant 2 minutes des Tourteaux pulvérisés dans des solutions à 1/100.000^e des réactifs.

Pour trois Tourteaux (Arachide, Colza, Coprah), il n'y a que des colorations banales à enregistrer. Le résultat n'est pas meilleur que précédemment. Cependant, chez le Tourteau de Pavot, à côté de fragments restés plus ou moins incolores ou colorés en rose, on voit apparaître des lamelles d'épiderme nettement fluorescentes (d'un beau jaune vif) entourant l'assise cristalligène colorée, elle, en rose brun, mais non fluorescente. Cette assise cristalligène étant spécifique de la graine de Pavot, il y a là un moyen très sûr de distinguer ce Tourteau des trois autres ou de tous autres Tourteaux.

Conclusion à la fluorescence

Au point de vue analytique, les méthodes de fluorescence complètent les quelques données que nous possédons déjà, mais n'amènent rien de très nouveau.

Au point de vue théorique, elles permettent d'aider à localiser les pigments et peut-être d'autres corps intéressants.

CHAPITRE VII

ESSAIS HISTOLOGIQUES

A. Essais divers

Ici encore, notre point de départ a été la méthode de Souèges: 1 à 2 gr de Tourteaux pulvérisés sont mis en suspension avec 100 cc d'eau distillée tiède, dans une capsule de porcelaine à fond plat. Après agitation et repos, on décante.

La portion fluide contient quelques rares particules surnageantes, qu'on peut recueillir avec une pince par exemple (mais elles se révèlent, à notre sens, identiques à celles de l'autre partie).

La portion solide est reprise par 100 cc d'eau légèrement alcaline (une pastille de potasse) et bouillie pendant 10 minutes.

Après une nouvelle décantation et plusieurs lavages, on laisse une couche d'eau (d'un centimètre à peu près) et imprime à la capsule un vif mouvement giratoire. Après repos, on voit se déposer au fond les éléments denses (débris de téguments et autres) et en surface les éléments plus légers de l'albumen ou des cotylédons.

Nous avons prélevé ces divers fragments, les avons mis entre lame et lamelle, puis examinés au microscope. Même à l'objectif 3, deux inconvénients nuisent à une bonne observation: les fragments ne sont pas vidés et sont trop épais.

Nous avons essayé de résoudre le problème du vidage en nous inspirant des techniques de dissociation des tissus recommandées par Dop et Gautié. Nous avons plus spécialement étudié cette question sur le Tourteau de Coprah qui se vide plus difficilement.

L'eau de javel seule détruit ici les tissus avant de donner un résultat intéressant. La macération de Schulze ($\text{NO}_3\text{H} + \text{ClO}_3\text{K}$), destructrice surtout de la lignine n'éclaircit pas sensiblement les fragments considérés. L'acide chromique est à peine moins mauvais. La méthode de Uhlenhuth à l'antiformine est également inefficace. Les essais au bisulfite de sodium, au chloral, au lactophénol ne sont pas meilleurs.

Par contre, les fragments plongés (sans remuer) 5 minutes dans de l'acide chlorhydrique à 50% et soigneusement lavés, présentent un assez bon vidage. Un résultat identique est obtenu en laissant les fragments séjourner quelques heures dans une solution à 30% d'eau oxygénée. Si

L'on fait bouillir un instant dans la potasse à 50% et qu'on lave ensuite très soigneusement, le vidage sera encore un peu meilleur.

Nous recommandons le procédé suivant: d'abord, 5-6 heures dans l'eau oxygénée à 30%, lavages soigneux et répétés, à l'eau; puis 30 minutes (à froid) dans un mélange (1 vol. eau de Javel + 1 vol. KOH 50%); chauffer un instant, laver et monter en coupe (dans l'eau ou la glycérine).

A partir des fragments ainsi vidés, nous avons procédé à un certain nombre de colorations: le réactif genevois (rouge congo + jaune de chrysoïdine) et surtout le vert d'iode + carmin aluné donnent d'assez bons résultats, gâchés seulement par l'épaisseur des préparations. Le violet de méthyle (en solution aqueuse à 1/2000^e) colore plus spécialement les débris du tégument.

Mais ces techniques, outre leur complication, ont toujours le désavantage d'altérer préalablement l'objet à examiner.

Nous avons alors essayé, par une pulvérisation (au mortier) plus poussée des fragments de Tourteaux, contrôlée par un passage au tamis, de rendre les éléments plus observables.

En plus des effets néfastes du broyage, la pulvérisation diminue plutôt la surface que l'épaisseur de ces fragments qui restent trop épais et peu visibles.

Des essais répétés (plusieurs centaines pour chaque Tourteau) ont été effectués en vue de couper plus fins ces fragments, avec un bon rasoir et au besoin un microtome à main (et des morceaux de moelle de sureau). Ce travail lent et pénible (les fragments sont trop durs) n'a pas donné les résultats escomptés. Malgré notre habitude, les fragments restaient trop épais. C'est alors qu'en désespoir de cause nous avons eu recours aux méthodes d'emparaffinages.

B. Emparaffinages

Il vaut mieux reconnaître d'emblée que cette technique, qui nous a donné des résultats satisfaisants (voir microphotos), ne peut pas être d'un emploi aussi courant, d'un maniement aussi simple que la plupart des méthodes que nous avons proposées jusqu'ici. Il faut du soin, une certaine habitude de l'histologie, beaucoup de temps et une installation spéciale (un bon microtome, une étuve régulière, etc.)

Les diverses opérations de l'emparaffinage peuvent être ainsi divisées:

1. Fixation
2. Emparaffinage proprement dit
3. Coupe
4. Déparaffinage
5. Opérations ultérieures (colorations, montage des coupes, etc.)

Si l'on excepte l'emparaffinage, l'application aux Tourteaux de cette technique n'a pas posé de problèmes spéciaux à résoudre. Aussi avons-nous adopté, pour les quatre Tourteaux, les méthodes courantes.

La question de la fixation, capitale pour les tissus animaux, perd souvent beaucoup de son importance en histologie végétale. Pour les Tourteaux, il nous semble inutile (quelques essais dans ce sens n'ont pas produit d'avantages notables) d'employer des fixateurs spéciaux (Bouin, Zenker, etc.). Nous procédons simplement comme suit:

Les Tourteaux, tels qu'ils nous sont livrés (en poudre, mais sans les pulvériser davantage) sont laissés quelques jours dans l'alcool méthylique à 70°, à raison de 1 à 2 gr pour 50 cc, puis transvasés quelques heures dans l'alcool méthylique 95-100°. Le Tourteau, ainsi déshydraté et coagulé, est passé une heure dans du xylol pur, puis dans du xylol-paraffine et enfin introduit et laissé quelques heures (quelques jours seraient encore mieux) dans de la paraffine en étuve. Il faut, autant que possible, utiliser de la paraffine plusieurs fois fondue et resolidifiée et possédant un point de fusion situé entre 53° et 55°.

Lorsque la paraffine a suffisamment imprégné les fragments de Tourteau à examiner, on sort de l'étuve le récipient (bécher) contenant la paraffine et les fragments. On le dépose sur une platine chauffante (mais pas trop chaude, pour ne pas décomposer la paraffine) en vue d'un transvasement. Ici la technique devient assez délicate car nous sommes en présence de fragments minuscules (dimensions de l'ordre de quelques millimètres tout au plus) et on ne peut appliquer la méthode habituelle d'emparaffinage.

Voici notre façon de faire: avec une cuiller à café ou un instrument similaire, on prélève dans le bécher un peu de paraffine contenant un certain nombre de fragments et le fait couler peu à peu dans un godet d'étain dont le fond a déjà été rempli de paraffine. Ce godet flotte à la surface d'une eau tiède, dans un cristalliseur (nous préférons l'eau tiède 35° à l'eau froide, ainsi la solidification de la paraffine est moins rapide et nous devons moins nous hâter dans les manipulations).

Au fur et à mesure que nous rajoutons de la paraffine contenant des fragments, nous la voyons se solidifier pour former bientôt un bloc cylindrique de paraffine moulant le godet. Si la technique a été bien suivie, la paraffine est aussi homogène que dans les autres cas. Chaque cylindre contient quelques dizaines de fragments de Tourteaux répartis à peu près également dans toute la paraffine. Il est divisé, taillé en petits blocs trapézoédriques prêts à être collés sur la tourille du microtome et à être coupés.

Grâce au grand nombre de fragments emparaffinés, nous aurons (l'expérience le prouve) des fragments orientés dans toutes les directions possibles et tous les genres de coupes seront automatiquement réalisés.

La coupe proprement dite n'offre aucune difficulté. On peut très aisément arriver à une minceur de 10 et même 7 à 8 μ . Un seul défaut (mais nous verrons que nous le neutralisons ultérieurement): les rubans de paraffine se forment mal (la paraffine se déchire souvent et a une forte tendance à se plisser). Nous avons deux voies pour effectuer l'étalage et le collage des coupes. La première voie est classique: étalage dans l'albumine de Mayer sur platine tiède, séchage pendant trois jours puis passage dans la batterie de tubes dite descendante (tubes contenant du xylol, puis des alcools toujours moins forts), la coupe collodionnée (pour des colorations ultérieures) ou lutée (pour l'examen tel quel) est prête. Cette méthode a l'inconvénient de provoquer, lors du passage dans les tubes, un décollement des fragments trop légers qui quittent la lame porte-objets et sont perdus.

Lorsque l'on désire obtenir rapidement des préparations lutées, on peut passer par une manipulation plus rapide et plus efficace, imaginée spécialement pour les Tourteaux. L'étalage des coupes est supprimé. On recueille tous les fragments emparaffinés désirés, les met en commun dans du xylol tiède; ce dernier dissout immédiatement la paraffine et libère les fragments coupés de Tourteaux qui se déposent au fond du récipient. Par aspiration au moyen d'une pipette, on prélève une partie de ces fragments. On lève la pipette et attend une minute ou deux. Les fragments se déposent dans la partie étroite du compte-gouttes. Une légère pression sur le caoutchouc fera tomber quelques fragments (denses ou légers) sur une lame placée dessous. On peut éventuellement (si trop de xylol a accompagné les fragments) faire évaporer ce xylol en posant un instant la lame sur une platine chaude. Il suffit alors de déposer une goutte de Baume du Canada tiède pour obtenir une préparation satisfaisante.

On peut aussi « déxyloler » et revenir en milieu alcoolique, lorsque l'on veut faire des colorations. Nous avons fait des essais dans ce sens avec le colorant genevois, le vert d'iode et carmin aluné etc. Cependant, vu la pigmentation naturelle des Tourteaux examinés, il n'est pas nécessaire de les colorer pour en observer distinctement la structure (même « au 7 »).

Nous avons donc surtout observé des préparations directement lutées. Nous avons cerné de noir (avec une plume et de l'encre de chine ou un stylo à bille) les fragments intéressants de chaque lame. On peut ensuite facilement les microphotographier avec un grossissement de 350 à 450 D.

C. Microphotographies

Parmi le grand nombre de photographies ainsi obtenues, nous avons fait un choix de huit exemples dont on retrouvera plus loin la reproduction et la légende. Ces huit microphotos représentent différents aspects

de fragments non colorés provenant des quatre Tourteaux de Colza, d'Arachide, de Coprah et de Pavot. Les coupes lutées de ces fragments ont été obtenues suivant la technique d'emparaffinage décrite au paragraphe B.

Leur microphotographie n'a pas posé de problèmes particuliers. Sur un bon microscope fortement éclairé par une lampe ordinaire et « mis à l'objectif 7 » (ce qui nous a permis un grossissement de 400 fois), l'on a disposé un bon appareil photographique à plaque de verre dépoli. Deux points sont cependant délicats: la mise au point du microscope et le réglage du temps de pose. L'habitude de la microscopie permet de résoudre aisément le premier problème. Quant au second, il faut procéder par tâtonnements. Suivant la couleur, l'étendue, l'épaisseur (de 7 à 12 μ) des objets, nous avons été obligé de faire beaucoup varier le temps de pose. En principe, on peut employer un film ordinaire, mais il est naturellement préférable d'utiliser des films spéciaux à gros grains.

Voici, à titre d'exemple et d'illustration de nos résultats, une très brève analyse histologique de ces quelques microphotos. D'une manière générale, on remarquera que la structure cellulaire est tout à fait nette et supporterait même un grossissement plus considérable. On aperçoit même nettement des « éléments cytologiques » (granulations, inclusions, etc.).

Colza

Dans l'ensemble, les fragments issus de la farine (ou Tourteau) de Colza se laissent assez facilement couper. Cette farine se présente comme une poudre composée d'éléments assez fins (quelques millimètres) de couleur jaune et noire, inodore et insipide. Notons encore que la réaction de Jaworowski, signalée par Courp (p. 188), est restée négative après plusieurs essais.

Les deux clichés (n^{os} 1 et 2) que nous reproduisons représentent des fragments de l'assise scléreuse (assise tégumentaire sous-épidermique) caractéristique de la graine de Colza. La photo n^o 1, en particulier, montre un fragment, vu de face, formé de cellules épaissies dans lesquelles on distingue nettement la lamelle moyenne, probablement de nature moins sclérifiée et, entourant un lumen ovale, pyriforme ou allongé mesurant 12 à 15 μ . Les cellules elles-mêmes ont un diamètre de 30 à 40 μ et leur membrane est finement striée.

On aperçoit, mais avec difficulté, sous cette assise scléreuse, quelques cellules des cotylédons, à fines membranes, renfermant encore quelques inclusions probablement huileuses.

La photo n^o 2 présente les mêmes caractéristiques mais laisse voir plus nettement les assises sous-scléreuses et surtout quelques bribes plus ou moins nettes du tissu cotylédonnaire.

Arachides

Nous sommes partis d'une poudre assez grossière de Tourteau-solvant d'Arachide de couleur beige-rougeâtre, possédant l'odeur et la saveur de la cacahuète.

La photo n° 3 représente des débris de cotylédons: grandes cellules allongées à membranes cellulósiques inégalement épaissies. Elles contiennent des globules huileux que les traitements d'extraction ont dissociés, des grains d'aleurone et peut-être des grains d'amidon.

Sur la photo n° 4, on voit d'abord un fragment de l'assise tégumentaire protégeant la graine. On aperçoit ensuite quelques vaisseaux rayés ou réticulés provenant d'un des nombreux faisceaux libéro-ligneux du péricarpe; ils sont accompagnés de quelques cellules détachées du parenchyme environnant.

L'épiderme tégumentaire de la graine d'Arachide est formé de cellules à parois très épaisses, avec une lamelle moyenne parfois visible. Il est assez semblable, quoique moins résistant, à celui de Colza. Le lumen triangulaire des cellules est généralement plus petit que dans le cas de la graine de Colza. On devine la présence des tissus cotylédonnaires sous-jacents.

La photo n° 5 présente de nombreux vaisseaux ligneux, rayés ou surtout réticulés, en provenance d'un des faisceaux libéro-ligneux du péricarpe. La structure de ce péricarpe mieux que celle de la graine permet de reconnaître le Tourteau d'Arachide. On peut appliquer ce principe même aux lots de Tourteaux provenant de graines d'Arachide dites décor-tiquées, car cette opération n'est jamais complète.

Coprah

Nos échantillons de ce Tourteau apparaissent comme une poudre de couleur brun-pâle à blanc possédant l'odeur et la saveur de la noix de coco.

La photo n° 6, moins nette que les précédentes, est plus difficile à interpréter. On peut hésiter entre des cellules du tégument séminal et des cellules de caractère scléreux provenant du péricarpe (endocarpe). Nous pensons qu'il s'agit plutôt d'un tissu endocarpie.

Dans un coin de la photo n° 7, on peut voir des cellules de l'albumen demi-corné remplies de nombreuses granulations protéiques (grains d'aleurone). Dans le centre, on aperçoit un ensemble de fibres piliformes provenant du péricarpe et qui, quoique rare, nous semble caractéristique du Coprah (c'est-à-dire de la graine de *Cocos nucifera*). Au-dessous de cette masse, on aperçoit encore, plus vagues, des morceaux du tégument séminal.

Pavot

Le Tourteau se présente comme une fine poudre grisâtre, sans odeur ni saveur. Il est, dans l'ensemble, plus difficile d'obtenir de bonnes coupes, et par conséquent de bonnes microphotos, à partir des fragments de Tourteau de Pavot.

La photo n° 8 montre des cellules cotylédonaire lourdes d'inclusions et à membranes très fines. Dans un coin, on voit un fragment de l'assise protéique (qui entoure les cotylédons) bourrée de grains d'aleurone.

Lorsqu'on est en possession de ces documents, il est facile de distinguer entre eux les Tourteaux d'Arachide, de Colza, de Coprah et de Pavot. Il est aisé aussi de voir qu'ici non plus, il n'existe pas de différence notable entre Tourteaux-pression et Tourteaux-solvant.

L'exposé de la partie histologique, comparée aux autres chapitres, semble court; mais sur le plan pratique, les recherches histologiques ont duré autant que les essais chimiques.

Notons encore que ce procédé d'emparaffinage et de coupe de poudre nous semble susceptible d'être utilisé pour l'analyse approfondie de n'importe quelle substance végétale pulvérisée.

Conclusions générales

Il faut se montrer particulièrement prudent lorsque l'on traite le sujet des Tourteaux. Il est très difficile, impossible même, de généraliser de manière rigoureuse. Il n'y a pas, par exemple, un Tourteau type d'Arachide, mais un grand nombre de Tourteaux, variables quant à leur provenance ou à leur fabrication et pourtant tous issus de graines d'*Arachis Hypogaea*. Les analyses (qui n'ont pas toujours été poussées systématiquement) faites à propos d'une de ces sortes de Tourteaux sont-elles valables pour une autre? En général, oui; mais est-ce toujours le cas?

Ces constatations nous interdisent d'accorder une valeur rigoureusement générale à tous nos essais.

Quoi qu'il en soit, nous espérons que l'analyse des Tourteaux verra son champ d'action élargi par quelques-unes des méthodes que nous proposons.

BIBLIOGRAPHIE

La littérature concernant les corps gras est immense. Elle n'intéresse pas directement notre sujet. Nous ne donnerons pas de bibliographie pour cette question, mais quelques titres d'ouvrages généraux auxquels le lecteur, désireux de renseignements supplémentaires, pourra se reporter.

De très nombreux auteurs se sont, directement ou non, occupés des Tourteaux. Il ne saurait être question de les citer tous. Plutôt qu'exhaustive, cette bibliographie sera critique et limitée à l'aspect analytique de la question. Nous nommerons d'abord les quelques ouvrages généraux indispensables à la connaissance de l'ensemble du domaine des Tourteaux. Ensuite nous donnerons une liste des articles qui abordent plus spécialement le point de vue analytique ou qui ont servi de base à notre travail.

A. OUVRAGES SUR LES CORPS GRAS

- ANDRÉ (E.). — Les corps gras. Paris, 1946.
BAILEY (A.). — Industrie et Technologie des corps gras (trad.). Paris, 1947.
HEFTER. — Technologie der Fette und Oele. 1916.
HENRY (Y.). — Les plantes à huile. Paris, 1921.
HILDITCH (T.P.). — The Industrial Chemistry of the Fats and Waxes. Londres, 1945.
LEWKOWITSCH (J.). — Chemical Technology of Oils, Fats and Waxes. Londres, 1923.
MANGRANE (D.). — Chimie analytique et physiologique des huiles et graisses végétales (trad.). Paris, 1933.

B. OUVRAGES GÉNÉRAUX SUR LES TOURTEAUX

Il nous faut citer tout d'abord les deux ouvrages remarquables qui ont servi de base à ce travail.

- COLLIN (E.) et PERROT (E.). — Les résidus industriels utilisés par l'agriculture comme aliments et comme engrais. Paris, 1904.
COURP (J.). — Les sous-produits résiduels de l'industrie oléifère. Thèse, Montpellier, 1944.

* * *

- BUSSARD (L.) et BRIOUX (C.). — Les Tourteaux. Paris et Liège, 1925.
LARBALETRIER. — Les Tourteaux de graines oléagineuses. Paris, encyclop. Léauté.
WAYANT (G.). — Tourteaux de graines oléagineuses. Marseille, 1928.

* * *

Les ouvrages qui suivent, consacrés à d'autres sujets (fourrages, engrais, etc.), contiennent des renseignements intéressants et généraux sur la question des Tourteaux.

- BOIS (D.). — Les plantes alimentaires. Paris, 1934.

- DACCORD, TAILLEFERT, LOEFFEL et SIERRO. — Les aliments du bétail (pp. 78 à 86). Lausanne, 1936.
- GAROLA (R.). — Les engrais (pp. 173 à 177). Paris, 1903.
- GOUIN (R.). — Les aliments du bétail et les intoxications alimentaires (pp. 172 à 224). Paris, 1922.
- GUILLAUMIN (A.). — Les plantes cultivées. Paris, 1946.
- MALKONESIUS (P.). — Untersuchung von Futtermitteln (Methodenbuch III). Neudamm, 1941.
- MARCHADIER (A.) et GOUJON (A.). — Toxicologie végétale indigène (pp. 139-140 et 258-261). Paris, 1924.
- PERROT (E.). — Matières premières usuelles du règne végétal (multiples citations). Paris 1944.
- Die Futtermittel des Handels. Berlin, 1906 (Chap. III, VIII, XVIII, XIX et XXVII).

C. COMPOSITION CHIMIQUE — VALEUR ALIMENTAIRE DES TOURTEAUX

- FERRANDO (R.). — Les Tourteaux et l'alimentation du bétail. *Ind. Corps Gras*, p. 144, vol. 3, 1947.
- GALLUP (W.-D.). — The digestibility of the proteins of some cottonseed products. *Journ. biol. Chem*, pp. 43-76, 1928.
- Manuel des matières auxiliaires de l'Agriculture. Annuaire agricole de la Suisse 1937 (pp. 961 à 1031).
- ROCHE (J.) et MICHEL (R.). — Sur la valeur alimentaire des protéines des Tourteaux. Premiers résultats sur la teneur en acides aminés des protéines de divers Tourteaux. *Oléagineux*, p. 205, N° 4, 1946.
- SMETHAM and DODD. — *J. Roy. Lanc. Agric. Soc.*, 1928.

D. UTILISATION DES TOURTEAUX

- BERTHELOT (A.), AMOUREUX (G.) et PETIT (D.). — Remarques sur la composition des peptones de Tourteau d'Arachide et sur leur application à la culture des microbes pathogènes. *Bull. Soc. Chim. Biol. t. 12*, p. 1029, 1930.
- BERTHELOT (A.) et AMOUREUX (G.). — Sur la préparation des milieux de culture à base de peptone pepsique de Tourteau d'Arachide. *Bull. Soc. Chim. Biol. t. 16*, p. 1561, 1934.
- BERTHELOT (A.), AMOUREUX (G.) et VAN DEINSE (F.). — Sur les avantages de la peptone pepsique de Tourteau de Soja pour la préparation des milieux de culture. *Bull. Soc. Chim. Biol. t. 16*, p. 1565, 1934.
- BINDAL — SREENIVASAYA. (Tourteaux comme sources de diastases) *J. Sci. Ind. Research 3*, pp. 245 à 250, 1944.
- CHOPIN (L.). — Caractéristiques de l'huile de marron d'Inde. *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 244, 1948.
- DI COSTA. — (Expérience de panification avec la farine de Soja). *Ann. Chim. Appl.* 1927.
- CUVIER (P.). — Les possibilités d'emploi de la farine d'Arachide dans l'alimentation humaine. *Oléagineux N° 4*, p. 201, 1947.
- KODANGEKAR, MANDLEKAR and MEHTA. — (Tourteaux comme source de protéines). *J. Indian Chem. Soc. Ind.* 9, 34 à 44, 1946.
- RANGANATHAN et collaborateurs. — (Tourteaux comme adhésifs) *Forest research Inst. N° 40*, pp. 52 à 59, 1943.

E. SOLVANTS — EXTRACTION INDUSTRIELLE

- ANDRÉ (E.) et MARTIN (G.). — Contribution... étude de la dissolution sélective. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, p. 217, 1947.

- BASSOULS (A.). — Le déshuilage industriel de la farine de moutarde noire. *Thèse Montpellier*, 1932.
- BRIDEL (M.) et DESMARET (M.). — Sur un procédé permettant d'extraire du Tourteau d'Amande amère, l'amygdalosite et l'émulsine. *C.R. Ac. Sc.*, t. 185, p. 1514, 1925.
- BRIDEL (M.) et DESMARET (M.). — sur le même sujet, *Bull. Soc. Biol.*, t. 10, p. 13, 1928.
- BRIDEL (M.) et DESMARET (M.). — Sur l'emploi du procédé de percolation rapide pour l'extraction du raffinose du Tourteau de coton. *Bull. Soc. Chim. Biol.*; t. 10, p. 510, 1928.
- KLEINSMITH and KRAYBILL. — (Etudes théoriques sur les solvants sélectifs). *Ind. Eng. Chem.* 35, p. 674, 1943.
- PADOVA (R.). — Dans Grignard (Tome X) p. 645.
- PAQUOT (C.) et LE COMTE (M.). — Application à l'huile de cameline de l'extraction par solvants sélectifs. *C.R. Ac. Sc.*; t. 224, p. 348, 1947.
- PAQUOT (C.) et NAJAND (A.). — Extraction des huiles végétales par solvants sélectifs. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, p. 483, 1948.
- RUTHRUFF and WILCOCK. — (Etudes théoriques sur les solvants sélectifs). *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* p. 649, 37, 1941.
- SETHNE (M.). — Sur le rendement en huile des méthodes aux dissolvants). *Fette und Seifen* 49, p. 410, 1942.
- SETHNE (M.). — (Même sujet). *Fette und Seifen* 49, p. 410, 1942.
- BERTRAND (G.). — Le dosage des sucres réducteurs. *Bull. Soc. Pharm.* t. 11, p. 7, 1907.

F. DOSAGES

- BERTRAND (G.) et THOMAS (P.). — Guide pour les manipulations de Chimie Biologique (pp. 141 et 142). Paris, 1907.
- CORTÉSI (R.) et DE JONG (J. H.). — Note sur les Tourteaux d'Arachides, de Colza, de Coprah et de Pavots. *Arch. Sc. Genève*, p. 328, 1949.
- DUMAZERT (C.). — Sub-microdosage d'azote dans la matière organique par Kjeldahl. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, t. 20, p. 105, 1938..
- DUMAZERT (C.) et MARCELET (Y.). — Sur un nouveau catalyseur de minéralisation en vue du dosage de l'azote par Kjeldahl dans les protéines etc. *Bull. Soc. Chim. Biol.* t. 20, p. 201, 1938.
- GRAF (V.). — Handbuch der Organischen Warenkunde (B. III, p. 137). Stuttgart, 1929.
- HADJI (I.). — (Dosage de l'huile restant dans le Tourteau). *Magyar Kem. Lapja.* 2, p. 256, 1947.
- KLEEMANN. — (Dosage de Kjeldahl, action de l'eau oxygénée). *Landw. Versuch. Stat.* t. 99, p. 150, 1922.
- LEPRINCE (M.) et LECOQ (R.). — Guide pratique d'analyses élémentaires et d'expertises, p. 25. Paris, 1929.
- MICAELLI-DESNUELLE. — (Mesure des corps gras des Tourteaux). *Itegr* N° 7, p. 31, 1948.
- NAGASHI et NAKAGAWA. — (Application de divers catalyseurs au Kjeldahl). *J. Sc. Oil M. Japan II*, p. 433, 1937.
- NIESSINGER, OLIVIER et HERBAIN. — Diagnostics biologiques (dosage des graines p. 282). Paris, 1944.
- STROWSKY (M. et I.). — Dosage de l'azote par la méthode Kjeldahl. *Ann. Brass. Dist.* N° 4, p. 51, 1922.
- TERRIER (J.). — Un nouveau procédé de dosage de la matière grasse dans les produits alimentaires en poudre. *Trav. Chim. Alimentaire et d'Hygiène Suisse* 32, p. 237, 1941.
- VAUTIER (E.). — Méthode rapide pour la détermination de la graine dans les farines. *Tr. Ch. Al. et Hyg. Suisse*, 1, p. 40, 1919.

ZAJCEV (M.). — (Dosage de l'huile restant dans le Tourteau). *Seifensieder Ztg.* 67, p. 469, 1940.

G. RÉACTIONS QUALITATIVES

MASQUELIER (J.). — (Sur les pigments de la graine d'Arachide). *Bull. Soc. Chim. Biol.*, p. 72, 1949.

SOUÈGES (R.). — Analyse micrographique (p. 142). Paris, 1932.

WATTIEZ (N.) et STERNON. — Éléments de chimie végétale (p. 480). Paris, 1935.

H. FLUORESCENCE

DHÉRE (C.). — La fluorescence en Biochimie (p. 77). Paris, 1937.

JUILLET (A.), BASSOULS (A.) et COURP (J.). — Recherches sur la Fluorescence des farines et des huiles de moutarde noire. *Bull. Sc. Pharm. t. 38*, p. 473, 1931.

JUILLET (A.) et COURP (J.). — Examen des Tourteaux sous lumière de Wood. *Bull. Sc. Pharm. t. 38*, p. 562, 1931.

JUILLET (A.), SUSPLUGAS (J.) et COURP (J.). — La pratique des examens microscopiques en lumière de Wood. *Bull. Soc. Pharm. Montpellier*, p. 169, 1944.

NASINI (A.G.) et DE CORI (P.). — (Examen des huiles et des matières grasses à la lumière de Wood). *Ann. di Chim. appl. t. 19*, p. 46, 1929.

POPP (G.). — Emploi de la lumière ultra-violette dans l'analyse des aliments. *Ann. des Falsific. et des Fraudes*, N° 223, p. 242, 1927.

SEYEWETZ (J.). — Les nouvelles méthodes d'Analyse. l'Emploi de la lumière de Wood dans les Sciences, l'Industrie, l'Alimentation, la Recherche des fraudes (pp. 1, 8, 19, 176, 194). Paris, 1934.

VOLMAR (J.). — Utilisation des phénomènes de Fluorescence dans l'analyse des matières alimentaires. *Jour. Pharm. et Chim.*, S. 8, p. 435, 1927.

WAGNER (A.). — Die Analysen Quarzlampe im Laboratorium der Oelfabriken. *Chem. Ztg.* 53, p. 398, 1929.

I. HISTOLOGIE

COLLIN (E.). — Farines de Tourteaux employées en falsification des farines. *Ann. des fals.*, p. 27, 1919.

CORDONNIER (E.). — Réactif combiné pour la double coloration en histologie végétale. *Bull. Sc. Pharm. t. 5*, p. 379, 1902.

CORDONNIER (E.). — Application de la méthode de la double coloration à l'analyse micrographique des Tourteaux... etc. *Bull. Sc. Pharm. t. 7*, p. 21, 1903.

DOP et GAUTIÉ. — Manuel de Technique botanique. Paris, 1928.

MACÉ (E.). — Les substances alimentaires étudiées au microscope surtout au point de vue de leurs altérations et de leurs falsifications (p. 424) Paris, 1891.

SOUÈGES (R.). — Analyse micrographique. Paris, 1932.

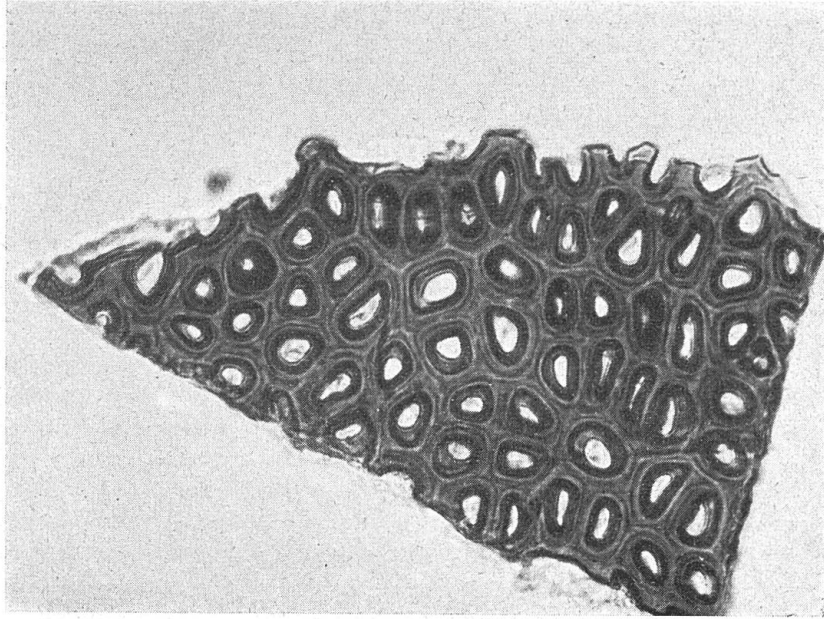


Photo N° 1. — Colza: Assise scléreuse.

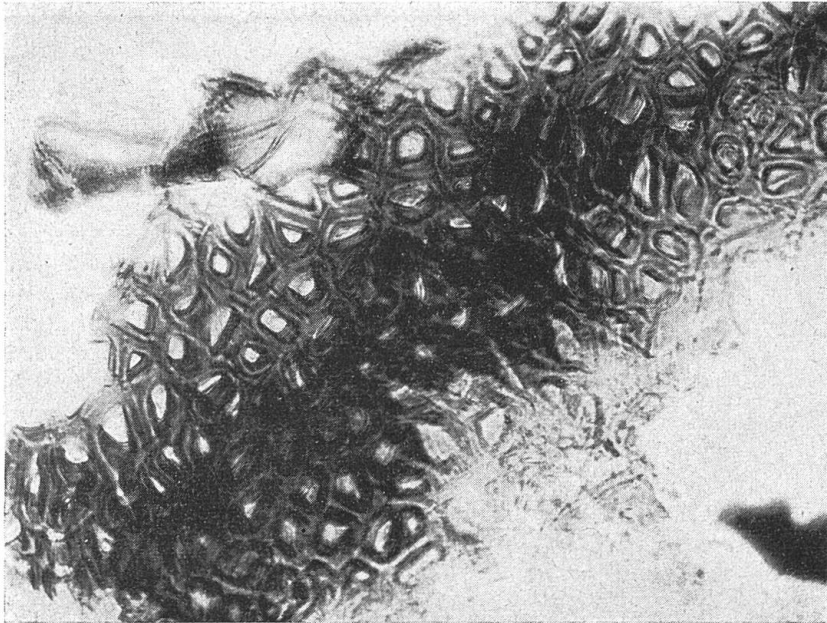


Photo N° 2. — Colza: Assise scléreuse.

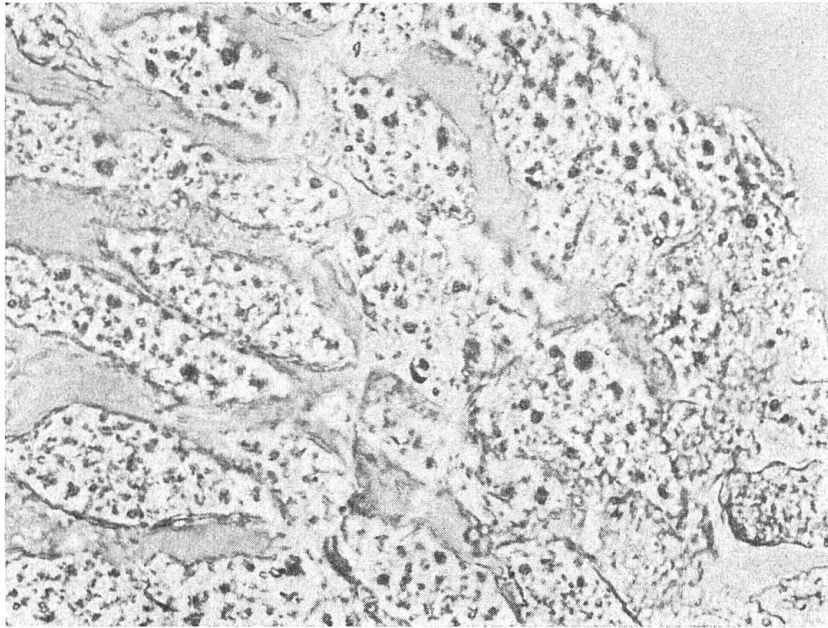


Photo N° 3. — Arachide: Tissus cotylédonaire.

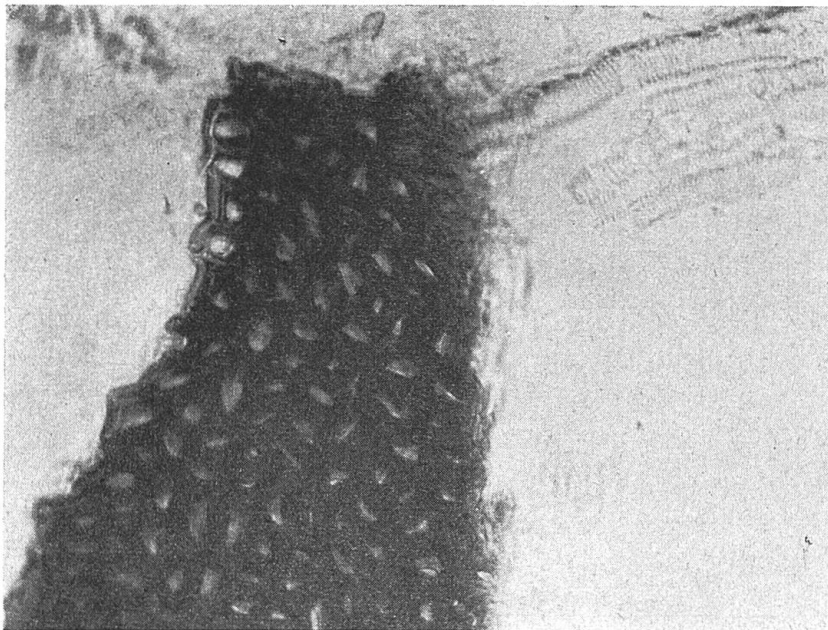


Photo N° 4. — Arachide: Assise tégumentaire.



Photo N° 5. — Arachide: Faisceau libéro-ligneux du péricarpe.

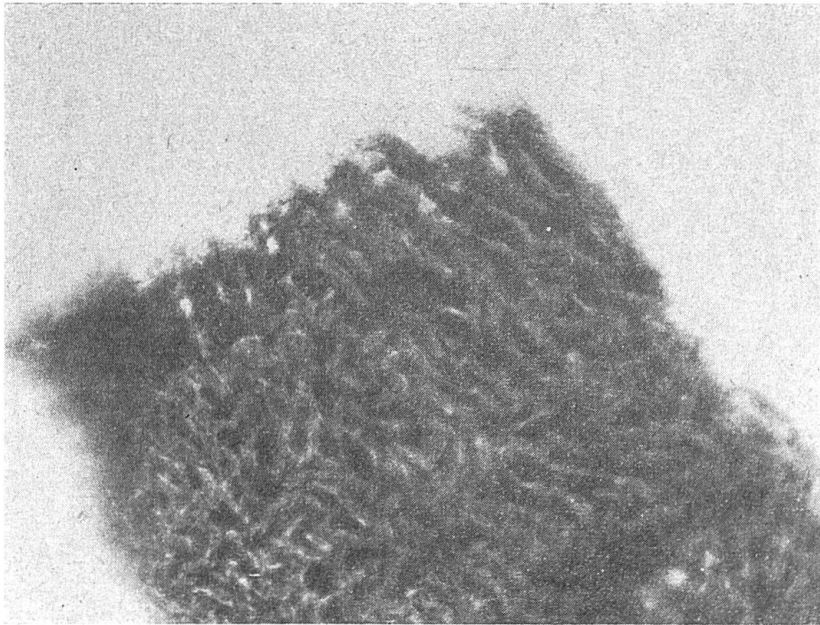


Photo N° 6. — Coprah: Tissu du péricarpe.

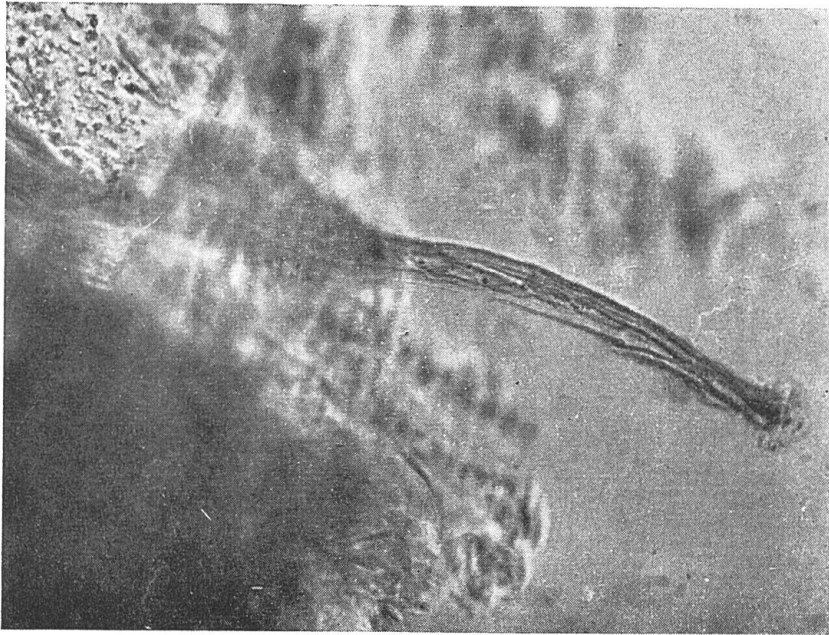


Photo N° 7. — Coprah: Fibres du péricarpe et albumen.

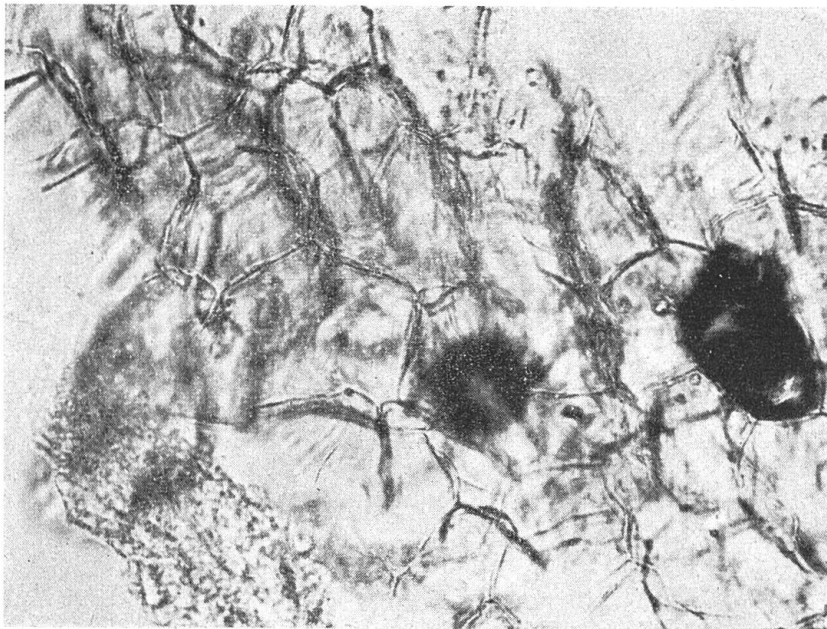


Photo N° 8. — Pavot: Tissu cotylédonaire.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE OU PARTIE THÉORIQUE

| CHAPITRE PREMIER | | Pages |
|---|--|-------|
| <i>Qu'est-ce qu'un Tourteau</i> | | 1 |
| A. Définitions | | 1 |
| B. Importance des Tourteaux | | 2 |
| C. Nature des Tourteaux. Lipides et Tourteaux | | 3 |
| D. Composition des Tourteaux. | | 4 |
| E. Utilisation des Tourteaux | | 5 |
| F. Utilisations nouvelles des Tourteaux | | 7 |

CHAPITRE II

| | |
|---|---|
| <i>Historique des Tourteaux</i> | 9 |
|---|---|

CHAPITRE III

| | |
|--|----|
| <i>Les Huileries. Méthodes d'extraction de l'huile</i> | 12 |
| A. Opérations préliminaires | 12 |
| B. Extraction par pression | 13 |
| C. Extraction par solvant volatil | 14 |
| D. Solvants sélectifs | 18 |

DEUXIÈME PARTIE OU PARTIE EXPÉRIMENTALE

| | |
|------------------------|----|
| INTRODUCTION | 21 |
|------------------------|----|

CHAPITRE IV

| | |
|--|----|
| <i>Essais chimiques quantitatifs</i> | 22 |
| A. Dosage d'azote | 22 |
| B. Dosage de sucres | 27 |
| C. Dosage de lipides | 31 |
| D. Dosage de cendres | 32 |
| E. Dosage d'humidité | 33 |

| CHAPITRE V | | Pages |
|---|--|-------|
| <i>Essais chimiques qualitatifs</i> | | 34 |
| A. Opérations préliminaires | | 34 |
| B. Macérats aqueux | | 34 |
| C. Autres macérats | | 38 |
| CHAPITRE VI | | |
| <i>Essais de fluorescence</i> | | 43 |
| A. Macrofluorescences | | 43 |
| B. Microfluorescences | | 46 |
| CHAPITRE VII | | |
| <i>Essais histologiques</i> | | 48 |
| A. Essais divers | | 48 |
| B. Emparaffinage | | 49 |
| C. Microphotographie | | 51 |
| CONCLUSIONS GÉNÉRALES | | 54 |
| BIBLIOGRAPHIE | | 55 |
| TABLE DES MATIÈRES | | 63 |

Les recherches faisant l'objet de la présente thèse ont été effectuées au laboratoire de Phytotechnologie de l'Institut de Botanique Générale de l'Université de Genève, sous la direction de M. le professeur R. Cortési.

Les précieux conseils de M. le professeur R. Cortési m'ont permis de mener à bien ce travail, aussi ai-je un particulier plaisir à l'en remercier.

Mes remerciements vont aussi à M. le professeur F. Chodat, directeur de l'Institut de Botanique Générale.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à M. Kellenberg, de l'Institut de Physique, qui a beaucoup contribué à la réalisation des microphotographies, et à M. Ollivier, des Usines Randon.