

156. Recherches sur l'amidon XVII. L'amidon du riz collant

par Kurt H. Meyer et Maria Fuld.

(31. X. 41.)

Il y a déjà longtemps que *Nägeli* a trouvé dans l'enveloppe du grain de *Chelidonium maius* des grains d'amidon qui se colorent distinctement en rouge avec l'iode. Peu de temps après on découvrit que des grains semblables formaient la partie principale d'une variété de riz nommée *Oriza sativa*, var. *glutinosa*. Par la suite on en trouva encore dans bien d'autres plantes (p. e. dans les feuilles d'*Iris germanica*, de *Gentiana lutea*, d'*Haemaria discolor*)¹⁾. *Daffert*²⁾ nomma „érythrogranulose“ l'hydrate de carbone donnant la coloration rouge avec l'iode.

Nous avons effectué des recherches sur le riz collant. Puisqu'il constitue une variété du riz ordinaire, nous avons voulu tout d'abord établir si l'amidon du riz ordinaire présentait également quelques propriétés le distinguant de l'amidon d'autre provenance. En suspendant dans l'eau froide les grains de riz moulus ou la farine de riz du commerce, une très petite quantité d'hydrate de carbone entre en solution, qui donne avec l'iode une faible teinte rougeâtre. Cette coloration, de même que la grande solubilité de la fraction dissoute, nous indiquent qu'elle peut être identifiée avec un polysaccharide du riz collant que nous décrivons plus loin. L'extraction du riz ordinaire à 40° donne de l'amylose que l'on peut préparer encore mieux par un traitement à 65°. Les propriétés de cet amylose sont identiques à celles de l'amylose brut extrait de l'amidon de maïs ou de pommes de terre.

L'échantillon d'amidon de riz collant utilisé pour nos recherches a été mis à notre disposition par l'Institut Colonial d'Amsterdam, par l'intermédiaire du Jardin botanique de Genève.

Le riz collant contient environ 8% de protides. De sa farine on retire les grains d'amidon par des lévigationes répétées. Ils ont la même grandeur que les grains d'amidon du riz ordinaire et présentent le phénomène de biréfringence. Leur structure microcristalline est mise en évidence par le diagramme aux rayons X, que Mr. le Dr. *Kratky* (Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie, Berlin-Dahlem) a bien voulu faire pour nous. Le diagramme est le même que celui du riz ordinaire (spectre A d'après *Katz*³⁾).

¹⁾ Voir *A. Meyer*, Untersuchungen über die Stärke, Jena 1895.

²⁾ *H. Daffert*, Landw. Jahrb. 1885, 837; 1886, 259; Ber. botan. Ges. 1887, 108.

³⁾ *J. R. Katz* et *Th. B. v. Itallie*, Z. physikal. Ch. [A] 150, 90 (1930).

Les phénomènes de gonflement du riz collant diffèrent de ceux du riz ordinaire: le premier gonfle à environ 55°, et à 65° déjà les grains se désagrègent en formant une suspension trouble qui n'a plus les propriétés d'un empois.

Par simple traitement à l'eau tiède, un corps passe en solution, qui donne avec l'iode une coloration rouge. Une partie de cette substance se solubilise déjà dans l'eau lors de la préparation de l'amidon par lévigation. Pour obtenir la totalité de cet hydrate de carbone facilement soluble, nous avons extrait les grains de riz fraîchement moulus avec de l'eau à 40°. En précipitant par l'alcool, nous avons obtenu un hydrate de carbone donnant une coloration rouge avec l'iode avec un rendement de 1,6 %.

Le pouvoir réducteur du polysaccharide décèle une longueur de chaîne d'environ 20 unités de glucose. La dégradation par la β -amylase est de 47 %. Il s'agit donc d'une substance qui doit être fortement ramifiée et apparentée au glycogène.

L'extraction aqueuse des grains à 50°, 60° et 70° livre toujours des quantités d'hydrate de carbone qui se colorent en rouge avec l'iode. Il n'y a pas de parties hydrosolubles donnant une coloration bleue; de même, la substance ne présente pas le phénomène caractéristique des solutions d'amylose, c'est à dire la séparation lente de l'amylose cristallisé.

Afin d'obtenir des données quantitatives relatives au degré de ramification, nous avons effectué un dosage des groupes terminaux sur la totalité des hydrates de carbone. Nous avons trouvé 6 % de groupes terminaux. Cette teneur est comprise entre celle de l'amylopectine et celle du glycogène. La dégradation par la β -amylase donne 40 % de dextrine résiduelle.

RÉSUMÉ.

Le riz collant ne contient pas d'amylose, mais à sa place des molécules fortement ramifiées à poids moléculaires bas et moyens. Le degré de ramification de l'amidon du riz collant se trouve entre celui de l'amylopectine ordinaire et celui du glycogène.

Partie expérimentale.

Préparation de l'amidon et comportement vis-à-vis de l'eau.

Par des lévignations répétées du riz collant finement pulvérisé on obtient l'amidon sous forme de grains homogènes. Une suspension de 1 gr. de cet amidon dans 100 cm³ d'eau est agitée pendant une heure à 40°, puis centrifugée. L'extrait aqueux donne avec l'iode une faible coloration rouge. L'extrait aqueux du résidu, préparé à 50°, donne une couleur rouge; à 70°, l'extrait est légèrement trouble et donne une réaction rouge violacé. Il n'y a donc pas d'amylose dans cet amidon.

L'absence d'amylose est aussi mise en évidence par électrodialyse. 6 gr. d'amidon sont dissous dans 80 cm³ de soude caustique à 8%, dilués par 130 cm³ d'eau et neutralisés par l'acide acétique. La solution est versée dans 1 litre d'alcool. Le produit précipité est lavé à l'alcool et à l'éther, dissout dans 300 cm³ d'eau bouillante et ensuite soumis à l'électrodialyse pendant deux semaines. La solution linéaire donne avec l'iode une couleur rouge violacé: absence d'amylose, présence d'un corps ramifié hydrosoluble. De même, le corps précipité donne une réaction rouge violacé le distinguant nettement de l'amylopectine du riz ordinaire.

Examen de la fraction facilement soluble.

Pour préparer une plus grande quantité de ce corps facilement soluble, on a agité 80 gr. de riz pulvérisé dans 4 litres d'eau à 40° pendant 1 heure. On centrifuge, concentre à 350 cm³ sous pression réduite, et ajoute lentement 1900 cm³ d'alcool. Les lipides restent alors en solution. Le précipité est lavé et séché à l'alcool et à l'éther. Rendement 1,3 gr. = 1,6% d'une poudre facilement soluble dans l'eau froide. Réaction avec l'iode: rouge.

Le produit contient encore une petite quantité de protides, car la solution de 350 mgr. dans 100 cm³ d'eau possède après l'hydrolyse d'un échantillon et dosage selon *Bertrand* seulement une teneur de 0,282% en hydrate de carbone (hydraté). La même solution possède d'après *Willstätter-Schudel* un pouvoir réducteur propre correspondant à 0,015% glucose. La longueur de la chaîne est donc égale à $0,282/0,015 = 18$ restes de glucose (P.M. ~ 3000).

Dégradation par la β -amylase. 500 mgr. du produit brut (contenant 390 mgr. de polysaccharide) ont été dissous dans un peu d'eau, additionnés de 4 cm³ NaOH 2-n. et de 16 cm³ CH₃·COOH n., centrifugés et portés à 100 cm³. A 25 cm³ de cette solution, on a ajouté 1 cm³ d'extrait d'enzyme (activité: 0,04 cm³ ont donné 13,7 mgr. maltose). Dégradation après 18 heures: 47,4%.

Examen de l'ensemble des polysaccharides.

Action de la β -amylase. 20 gr. de riz pulvérisé sont agités pendant 18 heures dans 200 cm³ de NaOH à 30% (élimination des protides), additionnés de 200 cm³ d'eau et neutralisés à l'acide acétique glacial. On précipite à l'alcool éthylique, triture la masse spongieuse jusqu'à ce qu'elle soit pulvérulente; on lave à l'alcool et à l'éther, et on sèche au dessiccateur.

1 gr. de cette préparation est dissous dans 100 cm³ d'hydrate de chloral à 50% et chauffé à 75—80° pendant 20 minutes. On maintient un p_H supérieur à 5 en ajoutant de l'acétate de sodium cristallisé. La solution limpide et chaude est versée lentement dans 250 cm³ d'alcool. On lave le précipité soigneusement à l'alcool, à l'acétone et à l'éther pour éliminer complètement l'hydrate de chloral. La préparation encore humide d'éther est jetée dans 90 cm³ d'eau bouillante. On ajoute alors à 35° 1 cm³ de tampon d'acide acétique/acétate de sodium (p_H 4,8) et 1 cm³ d'extrait d'enzyme (activité: 0,04 cm³ donnent 13,7 mgr. d'hydrate de maltose). La concentration en hydrates de carbone est de 0,9%.

Dégradation après 15 heures: 61%.

Coloration avec l'iode du produit dégradé: rouge-violacé.

Méthylation et dosage des groupes terminaux. On a trituré à froid 15 gr. de riz pulvérisé avec 60 cm³ de soude caustique à 8% et dilué par 440 cm³ d'eau. 9 méthylations avec une consommation de 1790 cm³ de sulfate de méthyle ont été effectuées selon le procédé décrit¹⁾. Le produit purifié par électrodialyse est dissous dans 100 cm³ de benzène et versé dans 500 cm³ de ligroïne. Rendement: 8 gr. d'un produit pulvérulent et blanc.

¹⁾ Helv. **23**, 865 (1940).

Viscosité dans le chloroforme:

Concentration gr./100 cm ³	η_{rel}	$\eta_{\text{spéc}}$	$\frac{\eta_{\text{spéc}}}{c}$
1	7,1	6,1	6,1
0,5	2,55	1,55	3,1

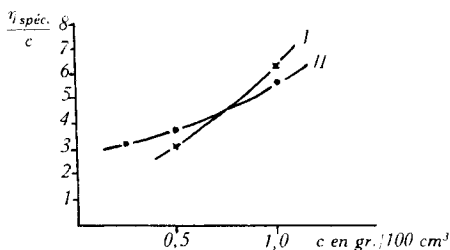


Fig. 1.

Viscosités dans le chloroforme.

I Amidon méthylé du riz collant.

II Méthyl-amylopectine du maïs¹).

Le produit méthylé est transformé de la manière habituelle en méthyl-glucosides méthylés.

Les indices de réfraction utilisés pour les calculs ont été

$n_D^{16} = 1,4429$ pour le tétraméthyl-méthylglucoside et

$n_D^{16} = 1,4557$ pour le triméthyl-méthylglucoside.

Frac- tion	Temp. du bain	Press. en mm Hg	Poids en gr.	n_D^{16}	Tétra %	Tétra en gr.
1	75—80°	0,01	0,04978	1,4429	100	0,050
2	75—80°		0,10110	1,4432	98	0,099
3	78—82°		0,14278	1,4450	84	0,120
4	82—85°		0,07178	1,4478	62	0,045
5	95—100°		0,93941	1,4557		
6	100—105°		0,24849	1,4557		
7	105—115°		0,95133	1,4558		
8	115—130°		1,44833	1,4576		
9	130—190°		1,36800	1,4593		
10	Résidu		0,58			
			5,90100			0,314

En admettant des pertes de 10%, on trouve 0,345 gr. de tétraméthyl-méthyl-glucoside. La teneur en groupes terminaux s'établit alors à 6%.

Genève, Laboratoires de Chimie inorganique et organique
de l'Université.

¹) *Helv.* **23**, 871 (1940).