

LE PHOSPHORE ET LE CALCIUM DE LA RATION ALIMENTAIRE

I. — LES GRAINS SECS DE LEGUMINEUSES ET LE RIZ

H. PHILIBERT — A. PAGES

I. GENERALITES

En matière de nutrition la notion de qualité de l'aliment importe tout autant que celle de quantité. De même qu'un simple dosage de protéines par minéralisation de l'azote est insuffisant pour en apprécier la valeur nutritionnelle, laquelle dépend de la composition qualitative autant que quantitative en acides aminés, de même en ce qui concerne l'établissement d'une ration phospho-calcique il est très important de savoir sous quelle forme le phosphore et le calcium sont présents dans les aliments. Or le dosage de ces éléments minéraux n'a été fait que sur les cendres, c'est-à-dire après avoir détruit tous les complexes organo-minéraux plus ou moins assimilables, après avoir minéralisé ces éléments. Il est évident qu'alors la notion de qualité est systématiquement oubliée dans ce domaine comme elle l'a longtemps été dans le domaine des protéines. Il en résulte aussi que les taux de phosphore et de calcium, des tables de composition des aliments doivent être acceptés avec beaucoup de circonspection en tant que représentant des éléments susceptibles d'être entièrement assimilés. Les dosages de phosphore et de calcium doivent tenir compte de ces considérations pour permettre une évaluation correcte des rations phospho-calciques.

Guidés par ces principes nous avons entrepris l'étude de quelques grains secs d'emploi alimentaire courant à Madagascar.

II. METHODES DE DOSAGE

I. LE PHOSPHORE ET L'ACIDE PHYTIQUE

On procède à une minéralisation nitro perchlorique du phosphore et l'acide phosphorique formé est dosé par densitométrie du complexe phospho-vanado-molybdique en milieu 0,4 M en acide perchlorique, 0,04 M en molybdène et 0,002 M en vanadium (1).

Réactifs

1. *Solution 0,02 M de vanadium.* Peser 1,17 g de métavanadate d'ammonium. Dissoudre dans 400 ml d'eau bidistillée additionnée de 25 ml d'acide perchlorique 8 M. Compléter à 500 avec de l'eau bidistillée après dissolution.

2. *Solution 0,2 M de molybdène.*

Molybdate d'ammonium.....	55,3 g.
Eau bidistillée q. s. p.....	1.000 ml.

3. *Acide perchlorique 8 M.*

Acide perchlorique concentré.....	345 ml.
Eau bidistillée q. s. p.....	500 ml.

4. Solution de phosphate monopotassique de concentration bien connue en phosphore, vérifiée par gravimétrie et voisine de 1 mg par millilitre. Pour l'étalonnage du photomètre on fera des dilutions de la solution-mère de façon à avoir des quantités de phosphore de 0,1 à 0,8 mg pour 100 millilitres volume final pour tous les dosages. Dans cet intervalle de concentration la coloration du complexe phospho-vanado-molybdéique suit la loi de Lambert-Beer.

5. Fluorure de sodium pour analyses.

6. Acide borique pour analyses.

Minéralisation du phosphore

Dans tous les cas on opère sur une quantité de phosphore de 0,5 à 1 mg, qu'on place dans une fiole de Kjeldhal. On ajoute 5 ml d'acide nitrique pur concentré, porte à l'ébullition et évapore presque à sécherie. Reprendre par 10 ml d'acide nitrique dilué au 1/2 et 5 ml d'acide perchlorique à 70-72 p. 100. Porter à l'ébullition et maintenir cet état jusqu'à apparition d'épaisses fumées blanches d'acide perchlorique. Reprendre alors par 20 ml d'eau bidistillée, porter à nouveau à l'ébullition jusqu'à apparition des fumées blanches. Recommencer encore une fois la reprise par l'eau bidistillée.

Le contenu du ballon est alors dilué à l'eau bidistillée et transvasé dans une fiole jaugée de 100 ml pour procéder à la formation du complexe coloré.

Dosage colorimétrique

Les réactifs sont ajoutés dans l'ordre suivant, dans la fiole de 100 ml contenant l'échantillon, à l'aide de pipettes jaugées.

Solution de vanadate.....	10 ml.
Solution de molybdate.....	20 ml.

Compléter à 100 ml avec de l'eau bidistillée. Laisser la coloration se développer quinze minutes puis faire les lectures de densité optique à 400 mμ sous une épaisseur de 1 cm.

Dans le cas des aliments on a toujours, dans ces conditions opératoires et en particulier lors du dosage de l'acide phytique, une certaine quantité de fer perturbant le dosage colorimétrique. Pour éliminer cette interférence on complexera le fer par le fluorure de sodium en léger excès et cet excès sera lui-même complexé par l'acide borique.

Le témoin sera constitué par tous les réactifs ajoutés.

Dosage du P. total

Pour les grains secs on part d'une prise d'essai de 100 à 200 mg de farine obtenue par pulvérisation très poussée des grains.

Phosphore acido-soluble et phosphore phytique

Nous verrons plus loin que l'acide phytique n'est soluble qu'en milieu acide fort. Pour l'extraire des farines, il faut donc procéder à un épuisement acide de celles-ci. Les solutions acides ainsi obtenues renferment une part importante du phosphore total que l'on qualifie de phosphore acido-soluble. Cette fraction soluble renferme entre autres le phosphore entrant dans la constitution de l'acide phytique.

L'épuisement par l'acide chlorhydrique indiqué par de nombreux auteurs ne permet d'extraire que partiellement l'acide phytique (2). Le meilleur agent d'extraction est l'acide trichloracétique qui a l'avantage de dissocier en outre les combinaisons acide phytique-protéines (2). Finalement nous avons adopté la technique opératoire suivante :

Une prise d'essai de 25 g de poudre est agitée pendant trois heures avec 25 ml d'acide trichloracétique à 20 p. 100. Séparer la liqueur acide par centrifugation et soumettre la poudre à un second épuisement acide dans les mêmes conditions.

Les liqueurs acides ainsi obtenues sont réunies et complétées à 50 (3).

Le phosphore acido-soluble est déterminé sur une partie aliquote suivant le processus indiqué ci-dessus.

L'acide phytique est isolé de la solution trichloracétique par précipitation de son sel de fer insoluble. Dans ce but une partie aliquote de la liqueur trichloracétique est neutralisée par de la soude à 25 p. 100 en présence de rouge de méthyle. Ajouter 0,5 ml de sulfocyanure d'ammonium à 10 p. 100. Porter à l'ébullition et ajouter goutte à goutte du perchlorure de fer dilué au dixième jusqu'à virage au rouge. Laisser au repos trente minutes. Centrifuger. Laver le

eulot de centrifugation par 5 ml d'acide chlorhydrique 0,1 N (3). Centrifuger.

On procède ensuite à la minéralisation du P. et à son dosage spectro-photométrique suivant la technique décrite plus haut.

2 LE CALCIUM ET LE MAGNÉSIUM

Ces deux métaux bivalents peuvent être dosés par complexométrie avec l'acide éthylène-diamino-tétracétique.

Les dosages se font sur les cendres de farine reprises par de l'acide chlorhydrique pur à 10 p. 100. On fait bouillir une vingtaine de minutes pour assurer l'hydrolyse du pyro-phosphate formé lors de la calcination. On évapore à sec. Reprendre par de l'acide chlorhydrique dilué dans le cas du dosage du calcium et porter à un volume connu. Sur une partie aliquote pratiquer le dosage du calcium suivant la méthode de GAURIER et PIGNARD (4) en laissant la précipitation de l'oxalate se faire à pH 4.

Pour le dosage de la somme calcium plus magnésium les cendres de 1 g de farine, après ébullition avec l'acide chlorhydrique dilué, sont amenées à sec dans un erlen de 250 par évaporation au bain-marie en présence de dix gouttes d'acide nitrique pur pour assurer l'oxydation totale du fer.

Le résidu sec est repris par dix gouttes d'acide chlorhydrique normal, 5 ml exactement mesurés de solution 0,04 M de complexon et 2 ml d'ammoniaque pure concentrée. Filtrer en retour par une solution 0,02 M de sulfate de nickel en présence de murexide. On obtient ainsi la somme du calcium, du magnésium et du fer. Les autres cations susceptibles de former un complexe avec le complexon étant à un taux très faible et pratiquement négligeable, en retranchant de cette somme le calcium dosé précédemment et le fer dosé comme indiqué ci-dessous on obtient le magnésium.

3 LE FER

Il est dosé sur les cendres de 1 g de farine reprises par l'acide chlorhydrique. On pratique alors un dosage spectrophotométrique de cet élément par formation d'un complexe coloré avec l'orthophénanthroline (5).

III. TABLEAUX DES RESULTATS

Nos recherches ont porté sur les grains secs des espèces suivantes, dont nous donnons le nom vernaculaire malgache.

Précisons certains points : nous avons indiqué deux variétés de *rounjobory* auxquelles nous avons attribué les lettres A et B : la variété A est à grain de couleur ivoire, la variété B présente de nombreuses plages rouges sur fond ivoire.

Nom latin	Nom malgache	Nom français
<i>Phaseolus lunatus</i>	<i>Kalamaka</i>	Pois du Cap.
<i>Cassia Sp.</i>	<i>Voantsaoka</i>
?	<i>Malay</i>
<i>Cajanus ciliata</i>	<i>Ambatry</i>	Ambayade.
<i>Vanduzia suberimosa</i>	<i>Voampohay A</i>	Pois de terre.
<i>Vanduzia suberimosa</i>	<i>Voampohay B</i>	Pois de terre.
<i>Phaseolus vulgaris</i>	<i>Tsamamasa fotsy lava</i>	Haricots blancs longs.
<i>Phaseolus vulgaris</i>	<i>Tsamamasa fotsy taly</i>	Haricots blancs courts.
<i>Phaseolus vulgaris</i>	<i>Tsamamasa rona lava</i>	Haricots rouges longs.
<i>Phaseolus vulgaris</i>	<i>Tsamamasa rona taly</i>	Haricots rouges courts.
<i>Pisum sativum</i>	<i>Pilpa</i>	Petits pois verts.
<i>Lens esculenta</i>	Lentilles n° 1.
<i>Lens esculenta</i>	Lentilles n° 2.
<i>Lens esculenta</i>	Lentilles n° 3.
<i>Cassia Tora</i>	<i>Tsaradray</i>
<i>Oriza Sativa</i>	<i>Fary mena</i>	Riz rouge.
<i>Oriza Sativa</i>	<i>Fary fotsy</i>	Riz blanc.

TABLEAU 1

	P. total en mg p. 100 g	Ca	Mg	Fe	Ca/P	Ca/Mg
<i>Kalamaka</i>	362	92,6	137,3	17,5	0,307	0,675
<i>Voantsaoka</i>	361	59,7	133,3	3,9	0,165	0,317
<i>Malay</i>	110	51,9	176,3	25,25	0,126	0,231
<i>Cajanus</i>	395	273,5	216	1,1	0,705	1,29
<i>Voampohay A</i>	330	111	132,2	23,6	0,315	0,626
<i>Voampohay B</i>	210	132,6	192,3	1,5	0,761	0,95
Haricots blancs longs	560	169	200	9	0,302	0,313
Haricots blancs courts	307	163,6	199,3	13,75	0,55	0,311
Haricots rouges longs	310	119	159,3	15,25	0,389	0,717
Haricots rouges courts	195	101	133,1	1,15	0,265	0,55
Petits pois	590	73	162,95	12,9	0,132	0,18
Lentilles 1	605	97,6	172,1	17,91	0,16	0,566
Lentilles 2	395	161	101,2	9,75	0,107	0,15
Lentilles 3	110	123	53,37	13,1	0,3	2,29
<i>Tsaradray</i>	105	36	201,12	7,75	0,21	0,123
Riz rouge	212	21,6	99,2	6,97	0,09	0,213
Riz blanc	137	25,3	33	7,9	0,6	0,31

TABLEAU II

	1	2	3	4	5	6	7
<i>Kalamala</i>	302	266	201	66	75	88	191
<i>Loontsongha</i>	361	250	188	52	75	69	273
<i>Malay</i>	110	300	290	70	96	73	120
<i>Capanus</i>	395	310	302	76	97	78	93
<i>Loonjohary A</i>	330	252	216	71	97	76	81
<i>Loonjohary B</i>	240	162	111	60	83	67	96
Haricots blancs longs.....	560	323	239	51	83	58	271
Haricots blancs courts.....	307	291	233	92	96	95	21
Haricots rouges longs.....	310	210	221	72	93	77	86
Haricots rouges courts.....	195	292	233	57	96	59	212
Petits pois.....	590	361	350	59	96	61	210
Lentilles 1.....	665	301	291	17	93	50	321
Lentilles 2.....	395	220	212	53	96	55	183
Lentilles 3.....	110	238	232	56	97	58	178
<i>Tsimidary</i>	105	335	315	77	91	82	90
Riz rouge.....	212	192	136	76	96	70	56
Riz blanc.....	137	132	130	91	98	96	7

Observations :

- 1 Phosphore total en milligrammes pour 100 grammes
- 2 Phosphore acido soluble.
- 3 Phosphore phytique.
- 4 Phosphore phytique phosphore total = 100.
- 5 Phosphore phytique phosphore acido soluble = 100.
- 6 Phosphore acido soluble phosphore total = 100.
- 7 Phosphore non phytique.

Parmi les lentilles nous en avons indiqué trois variétés qu'on peut distinguer par le poids de cent de leurs grains.

Pour la variété n° 1, ce poids est de 3 g;

Pour la variété n° 2, ce poids est de 5 g;

Pour la variété n° 3, ce poids est de 2 g.

La variété n° 3 a des grains de mêmes dimensions que la variété n° 1 mais s'en distingue par l'absence de la pellicule brune, les grains ont alors un aspect saumon.

Nos résultats sont tous donnés en milligrammes de l'élément dosé pour 100 grammes de la farine des grains tels qu'on les obtient dans le commerce.

Le tableau I nous donne les résultats bruts d'analyse pour le phosphore total, le calcium, le magnésium et le fer, ainsi que les rapports Ca/P et Ca/Mg dont on sait l'intérêt dans l'assimilation de ces trois éléments.

Le tableau II donne les résultats des dosages des différentes fractions phosphorées. On y observe la forte proportion du phosphore phytique dans le phosphore total (colonne 4) et par

suite la teneur du phosphore non phytique (colonne 7) seule fraction du phosphore total sur laquelle on doit se baser, comme nous le verrons plus loin, pour l'établissement de la ration phosphorée.

IV. CONSIDERATIONS GÉNÉRALES SUR L'ACIDE PHYTIQUE

Les travaux de biochimie ont montré que le phosphore pouvait exister sous plusieurs formes dans les organismes vivants : libre, sous forme d'orthophosphates ou en combinaisons organiques, sous forme de polyphosphates et tout particulièrement d'acide pyrophosphorique aux liaisons particulièrement riches en énergie. Mais dans le règne végétal il existe une combinaison du phosphore et de l'inositol connue sous le nom d'acide inositol-hexaphosphorique ou plus communément d'acide phytique, combinaison du type ester entre l'acide ortho-phosphorique et un cyclohexitol de méso-inositol dont l'appartenance au groupe vitamérique B est bien connue. Cette combinaison est extrêmement répandue dans le monde végétal. Selon Michel DURAND (6) l'acide phytique paraît aussi répandu dans les plantes que l'amidon. Il présente un certain nombre de propriétés chimiques intéressantes à considérer pour se faire une idée à peu près exacte de son rôle en nutrition.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE L'ACIDE PHYTIQUE

Du point de vue chimique, nous l'avons vu, l'acide phytique est un polyester phosphorique de l'inositol. Caractéristique remarquable : ces liaisons esters sont très résistantes à l'hydrolyse par les agents chimiques. Elles sont hydrolysables par contre par une diastase spéciale (en pratique on en compte trois), la phytase distincte des phosphatases courantes et d'activité assez faible (on peut extraire de l'acide phytique de l'humus des sels forestiers). Cette diastase n'existe pas dans les sucs digestifs des animaux. On la trouve chez les végétaux et elle est sécrétée par certaines bactéries du tractus intestinal en particulier par le coli.

L'acide phytique est doté de propriétés complexantes énergiques vis-à-vis du calcium et du magnésium en donnant des sels insolubles sauf en milieu fortement acide (pH de 2 à 3) ou en milieu fortement alcalin. Caractéristique importante à retenir : même en milieu fortement acide le calcium n'est que peu libéré de son complexe phytique.

Autre caractéristique intéressante pour le dosage de ce produit : l'acide phytique donne avec le fer un sel très insoluble.

Cette propriété complexante vis-à-vis des métaux se retrouve d'ailleurs chez toutes les molécules polyphosphoriques. Elle ne se limite pas aux métaux, elle s'étend aux protéines tant animales que végétales (7). La combinaison avec les protéines présente un minimum de solubilité à pH 3 (8). Ce fait est de grande importance

non seulement en nutrition comme nous le verrons plus loin, mais aussi pour l'extraction et le dosage de ce produit.

INTÉRÊT DE L'ACIDE PHYTIQUE EN NUTRITION

Du point de vue nutritionnel et en relation avec les propriétés physico-chimiques mises en relief ci-dessus nous pouvons prévoir l'influence de l'acide phytique sur les points suivants :

a. Influence sur le métabolisme minéral

L'acide phytique réalise un mode de blocage du phosphore, du calcium et du magnésium, blocage d'autant plus énergique que le complexe est très stable tant du point de vue chimique que du point de vue diastasique. Nous avons vu en effet que cet ester phosphorique n'était hydrolysé que par intervention d'une phylase mais que non seulement l'activité de celle-ci était faible mais encore qu'elle n'existait pas dans les sucs digestifs de l'homme. La flore bactérienne intestinale en sécrète bien une certaine quantité mais à un niveau du tractus digestif où l'acide phosphorique, le calcium et le magnésium ainsi libérés n'ont que peu de chance d'être absorbés par la paroi intestinale. D'ailleurs une forte proportion du phosphore phytique ingéré se retrouve dans les fèces (9).

Un danger qui peut être à craindre est que l'acide phytique apporté par certains aliments ne soit pas totalement saturé en calcium et magnésium et contribue à bloquer ces éléments apportés par d'autres fractions de la ration alimentaire. Fort heureusement en général, même dans les aliments les plus riches en acide phytique, celui-ci y trouve en quantité suffisante pour sa saturation le calcium et le magnésium.

Il n'en reste pas moins que l'acide phytique peut intervenir aussi pour perturber l'assimilation du fer contenu dans les aliments, puisque, ainsi que nous l'avons vu plus haut, l'acide phytique donne en milieu acide avec le fer un complexe insoluble.

b. Influence sur le métabolisme protéique

Comme nous l'avons indiqué plus haut l'acide phytique est susceptible de se combiner aux protéines tant végétales qu'animales. Ces coacervats ont un minimum de solubilité à pH 3 (8). Cette propriété a d'ailleurs été mise à profit pour la détermination des protéines par gravimétrie du précipité ou par un dosage indirect par le truchement d'une évaluation spectrophotométrique du phosphore. La combinaison, ainsi qu'il a été démontré par BARRÉ-CORRÉIS et leurs collaborateurs, est sous l'influence directe du nombre de groupements basiques libres de la molécule protéique (8).

Étant donné que le pH du suc gastrique varie de 2,9 à 6 suivant les individus, ce milieu présente les conditions idoines à une précipitation des protéines par l'acide phytique et BARRÉ (10) a pu

montrer que de ce fait l'acide phytique se comporte comme un inhibiteur actif de la digestion pepsique.

À un pH supérieur à 5 la combinaison protéine-acide phytique retourne en solution sans être pour cela disloquée. On conçoit dès lors que la digestion des protéines sera perturbée pour des raisons stériques et les aliments les plus riches en acide phytique provoqueront toute sensation de lourdeur post-prandiale.

C'est cette tenace de l'acide phytique à se fixer sur les protéines qui impose l'emploi de l'acide trichloroacétique pour son extraction à partir des tissus végétaux.

ÉTAT DE L'ACIDE PHYTIQUE DANS LES PLANTES

Le dosage de l'acide phytique ainsi que nous l'avons vu plus haut permet de connaître exactement la quantité de phosphore assimilable contenu dans les grains secs objet de notre étude.

Une question se pose dès lors, celle de savoir quelles quantités de calcium et de magnésium sont normalement soustraites à l'alimentation par l'action de cet agent complexant, en quelles proportions se trouvent, dans la phytine, le calcium et le magnésium.

Nombre d'auteurs indiquent que l'inositolphosphate du commerce pharmaceutique contient environ 12 p. 100 de calcium et 4,5 p. 100 de magnésium. Or, à la suite d'analyse de cinq échantillons différents du commerce, STAVIN, PÉLAT et PLUMER (11) ont trouvé sur la matière sèche, des taux de calcium variant de 4,47 à 12,45 p. 100 et des taux de magnésium de 1 à 11,17 p. 100. On peut donc conclure avec eux que le rapport Ca/Mg dans les inositolphosphates est loin de répondre à la valeur admise classiquement.

Ce rapport varie d'ailleurs suivant l'origine du produit. Il y a à cela une explication : les méthodes de séparation de la phytine à partir des lignines extractives industrielles varient d'un fabricant à l'autre. Les auteurs précités ont d'ailleurs bien montré l'importance de ce stade de la préparation de la phytine : dans un milieu de précipitation plus riche en calcium qu'en magnésium la phytine renferme un taux plus élevé du premier que du second de ces éléments, et vice versa.

Une étude systématique des teneurs en Ca et Mg de la phytine en fonction des conditions de précipitation serait à reprendre car elle permettrait une estimation approchée du calcium et du magnésium assimilables dans les aliments végétaux. Un fait en tous cas est acquis, c'est que les pourcentages en chacun de ces éléments complexés par l'acide phytique varient en sens inverse l'un de l'autre. Dans une graine plus riche en Mg qu'en Ca il y aura une plus forte proportion du premier de bloqué que du second.

V. LE PHOSPHORE ET LE CALCIUM DES GRAINS SECS

EXAMEN DES RÉSULTATS

a. Phosphore

Sur les dix-sept espèces analysées, le taux moyen du phosphore total s'établit à 382 mg pour 100 g. L. valeur la plus basse étant atteinte par le riz blanc usiné avec 127 mg, ce qui est logique, et la valeur la plus élevée, 665 avec les petites lentilles non décortiquées. Le plus grand nombre s'établit entre 300 et 400 mg pour 100 g. Donc en général les teneurs en phosphore total sont très correctes.

Sur ces taux de phosphore total il y a malheureusement un taux appréciable de phosphore dissimulé sous forme d'acide phytique : le taux du phosphore phytique représente en moyenne 66,5 pour 100 du phosphore total, le taux le plus faible, 47 p. 100, est atteint chez la variété n° 1 des lentilles, tandis que le taux le plus élevé est atteint avec 94 p. 100 dans le riz blanc. Ceci est encore logique puisqu'on admet classiquement que le phosphore phytique représente une forme de stockage de cet élément pour l'embryon. Notons en passant que dans la variété B de *Voanjobory* on trouve un faible taux avec 60 p. 100, ce qui fait l'intérêt de cette variété en conjonction avec sa teneur élevée en protéides et matières grasses, ainsi que nous le montrons dans le tableau annexe sur la valeur énergétique des différents éléments envisagés ici.

Notons aussi l'intérêt des variétés suivantes relativement à leur teneur inférieure à 60 p. 100 en phosphore phytique par rapport au phosphore total : *Voantsoroaka*, haricot blanc à grains longs, haricots rouges à grains courts, petits pois et les trois variétés de lentilles.

En ce qui concerne le taux de phosphore non phytique, l'espèce la plus intéressante est la variété n° 1 à petits grains non décortiqués qui fournit 320 mg de phosphore non phytique pour 100 g d'aliment. Puis viennent dans un ordre de mérite décroissant : *voantsoroaka*, haricots blancs à grains longs, petits pois secs et haricots rouges à grains courts qui tous renferment entre 200 et 300 mg de phosphore non phytique pour 100 g, ensuite la variété n° 2 à gros grains de lentilles, la variété n° 3 (petites lentilles décortiquées), le *Mahay* et le *K'amaka* renferment entre 100 et 200 mg de phosphore non phytique. Les autres espèces renferment moins de 100 mg, parmi lesquelles *Cajanus* et *Voanjobory B* sont les plus intéressantes.

b. Le calcium

50 p. 100 des espèces examinées présentent un taux de calcium total compris entre 100 et 200 mg pour 100 g. L'espèce la plus

intéressante de toutes est le *Cajanus*, apportant près de 280 mg. de calcium total et présentant le rapport idéal Ca/P = 0,7. Observons encore que la variété B du *Voumjobory* présente pour ce rapport une valeur de 0,73 pour un taux de calcium total de 133 mg. Le riz blanc lui aussi présente pour ce rapport une valeur intéressante mais il faut se souvenir que la quasi-totalité de l'osphore y est dissimulée sous forme phytique.

c. *État de saturation de l'acide phytique*

D'après ce que nous avons vu plus haut il n'est pas possible de déterminer les pourcentages de calcium et de magnésium non complexés à partir de la connaissance que l'on a du taux de phosphore phytique. Tout ce que l'on peut dire c'est que pour les grains où le calcium total prédomine ce sera cet élément qui entrera avec un pourcentage plus élevé dans la phytine que le magnésium. Ce qui importe ici comme dans toute réaction chimique c'est de connaître les taux de Mg et Ca, non pas en milligrammes mais en millièmes: c'est ce qui a été fait dans le tableau III. On y voit que ceux de Mg et que, dans ces conditions, il y aura plus de Ca que de Mg, dans le *Voumjobory* B et dans la variété n° 3 de Lentilles les millièmes de calcium sont en plus grand nombre que ceux de Mg et que, dans ces conditions il y aura plus de Ca complexé que de Mg: pour tous les autres grains ce sera l'inverse. Il se produit de ce fait une auto-compensation qui est bien dans la norme des phénomènes naturels.

TABLEAU III

	Mil.- atomes P. phy- tique	Mil.- atomes de Ca	Mil.- atomes Mg	Mil.- atomes Ca - Mg	État de saturation
<i>Kalamata</i>	6,437	2,31	3,65	7,96	Saturé.
<i>Lombardou</i>	6,06	1,19	11,34	15,33	Saturé.
<i>Abay</i>	9,36	1,3	9,04	10,34	Saturé.
<i>Cajanus</i>	9,72	6,96	3,1	10,06	Saturé.
<i>Voumjobory</i> A	7,92	2,85	6,49	9,24	Saturé.
<i>Voumjobory</i> B	1,65	1,57	3,99	3,56	Saturé.
Haricots blancs longs	9,3	1,22	3,24	12,16	Saturé.
Haricots blancs courts	9,12	1,21	3,22	12,13	Saturé.
Haricots rouges longs	7,2	2,97	6,56	9,53	Saturé.
Haricots rouges courts	9,12	2,52	7,55	10,07	Saturé.
Petits pois	11,23	1,95	6,7	3,65	Non saturé.
Lentilles 1	9,13	2,11	7,09	9,53	Saturé.
Lentilles 2	6,31	1,03	1,23	3,31	Saturé.
Lentilles 3	7,5	3,03	2,21	3,29	Non saturé.
<i>Tsambouf</i>	10,162	2,15	3,27	10,12	Saturé.
Riz rouge	6	0,54	1,03	1,62	Non saturé.
Riz blanc	1,192	0,65	3,41	1,06	Saturé.

Un point très important restait à envisager : savoir si, dans le grain même, l'acide phytique trouvait une quantité suffisante de cations bivalents pour sa saturation. Cette appréciation est facile à porter en se souvenant que dans l'acide phytique chaque milliatome de P fixe un milliatome de cation bivalent; l'égalité entre milliatomes de phosphore phytique et milliatomes bivalents totaux (Ca + Mg) signifiera une saturation de l'acide phytique, un déficit en milliatomes bivalents signifiera la non saturation de ce même acide avec toutes les conséquences nutritionnelles que ce fait peut entraîner. Nos résultats sont rassemblés dans le tableau III qui nous montre que, moy à part les petits pois secs, les petites lentilles décortiquées et le riz rouge, toutes les autres espèces de grains secs renferment une quantité suffisante de Ca et Mg pour assurer la saturation de leur acide phytique. Le riz blanc présente le cas limite d'un léger défaut de saturation.

d. Conclusion

Si l'on veut bien admettre que la meilleure espèce de grain se du point de vue de la ration phospho-calcaïque sera celle qui apportera tout à la fois le plus de phosphore libre, la saturation la plus parfaite de l'acide phytique avec une prédominance du calcium sur le magnésium ceci dans l'espoir qu'après passage dans le milieu stomacal à pH bas, la reprécipitation dans le milieu intestinal n'entraîne pas une perte de calcium apporté par les autres éléments de la ration; l'étude que nous venons d'exposer fait ressortir l'intérêt des espèces suivantes : *Cajanus*, *Vicia piper* B et à la limite les lentilles n. 2 (grosses lentilles).

Il faut toutefois avoir présent à l'esprit, pour ne pas égarer la rigueur de cette conclusion et la mettre en harmonie avec les coutumes alimentaires, que les grains secs ne sont pas la base de la ration alimentaire laquelle fait intervenir bien d'autres aliments qui apportent leur contribution à la ration phospho-calcaïque et permettent de corriger l'effet néfaste des inositolhexaphosphates. Toutefois le cas du riz doit faire l'objet d'une étude spéciale vu sa position centrale dans l'alimentation du Volgatche et les conséquences qu'on en peut déduire.

VI. CONSIDÉRATIONS NUTRITIONNELLES

L'interférence de l'acide phytique sur l'assimilation du phosphore, du calcium et du magnésium alimentaire a été à l'origine des travaux sur les farines de blé panifiables entrepris en Angleterre par MAC-CANCE et WIDDOWSON (9) pendant la dernière

guerre mondiale. L'époque était aux restrictions et à l'utilisation au maximum des denrées alimentaires et en particulier du blé. La farine était extraite à l'époque à un taux très élevé et il était constaté un peu partout des cas très nombreux de décalcification et de rachitisme. Or, plus la farine est obtenue à un taux d'extraction élevé plus elle renferme d'acide phytique. Pour combattre l'influence néfaste de ce produit on a proposé l'addition de sels de calcium à la farine panifiable et on constata une nette amélioration des troubles observés. Cette solution palliative pour les pays riches en période de guerre serait à retenir pour les pays sous-développés où la consommation des produits laitiers et des aliments carnés est faible et où l'alimentation est surtout à base de grains (riz et mil) et végétales. L'apport calcique, phosphoré et magnésien dans ces régions ne peut être que déficitaire, ne se faisant que par les eaux ou certains aliments peu riches en acide phytique. Cet apport est faible en général.

Ainsi à Madagascar les eaux ont généralement un *pH* acide (de 6 à 6,5), elles sont très douces (degré hydrométrique total de 5 à 6), faiblement minéralisées (50 à 100 mg de résidu sec par litre). Elles ne contiennent pour la plupart que des traces de calcium, de magnésium et de phosphore. Pour exception quelques eaux du voisinage d'Antsirabe, dans la région d'Ambovombe et sur la côte où coexistent calcium et magnésium en quantités plus ou moins appréciables, les nappes phréatiques ont alors implantées dans des terrains plus ou moins imbréés, en des temps anciens, d'eau de mer et contiennent de faibles quantités de sels.

L'acidité de ces eaux, il faut bien s'en souvenir, est une acidité d'origine carbonique et chimique, comme essentiellement faible. Si elle est dangereuse pour les canalisations de plomb, elle devrait par contre assurer normalement la présence de quantités raisonnables de calcium et magnésium dans ces eaux si les terrains qu'elles traversent contiennent des formes mobilisables de ces éléments. C'est le cas des régions côtières, où l'on trouve dans les terrains des débris de corallifères et autres, et aussi des régions où existent des marais calcaires, mais ce n'est pas le cas en général pour l'intérieur de l'île de nature latéritique ou gréseuse.

De ce point de vue, il semble légitime de concevoir que les normes de potabilité étrangères de l'eau si les qu'on les adopte en Europe soient appliquées aux conditions locales où il serait préférable de s'adresser à des eaux relativement dures pour assurer l'alimentation en eau potable des populations. Ceci entraînerait évidemment certains inconvénients pour les usages ménagers, inconvénients qui seraient d'ailleurs facilement vaincus par l'emploi des détergents synthétiques.

Il en résulte, dans ces pays, l'apparition d'un besoin d'un apport calcique, inconsciemment senti, qui reçoit une solution très empirique par la consommation de certains produits relativement riches en calcium, fer ou magnésium. C'est ainsi que nous avons eu l'occasion d'analyser un échantillon de pierre connue sous le nom

de *valorio*, consommée par des femmes enceintes dans la région d'Ambakavao : cette pierre contient environ 3 p. 100 d'oxyde de calcium à côté de beaucoup de fer et de silice, ainsi que le montre son analyse :

	p. 100
F. de cu rouge	17,15
Silice	31,00
Oxyde de fer et alumine	15,00
Oxyde de calcium	2,95
Ox. de magnésium	0
Anhydride sulfurique	0,80

De même, en Afrique certaines populations consomment une variété de gomme végétale riche en calcium dans le même but.

Une vieille coutume malgache mérite aussi d'être rapportée ici, qui n'est pas sans relations avec le besoin calcique. Autrefois c'était la coutume chez les Hova d'aller rendre visite à la femme qui venait d'accoucher et de lui apporter des *palsa*, petites crevettes d'eau douce qu'on trouve dans la région du lac Alaotra et livrées sèches à la consommation. Elles servent à préparer le *rompalsa* (bouillon de crevettes) obtenu de la façon suivante : une poignée de crevettes sèches, quelques tomates, le plus souvent de la viande de bœuf et du sel sont versés dans environ un demi-litre d'eau. On fait bouillir jusqu'à réduction de moitié. Les mères qui allaitent boivent la plus grande quantité possible du bouillon et consomment les crevettes et la viande. Cette pratique avait pour but dans l'esprit des Malgaches d'aider à monter la sécrétion lactée.

Actuellement, les parents et connaissances n'offrent plus de *palsa* mais le *vola hamidy palsa* c'est-à-dire l'argent qui doit servir à acheter les crevettes. Celui-ci est très souvent détourné de son but au moins dans les classes aisées. Quoiqu'il en soit il existe deux variétés de *palsa* : les *palsa mena* (rouges) et *palsa folsy* (blanches), la première est la plus appréciée. Nous avons pu nous en procurer et déterminer leurs teneurs en phosphore et calcium. Voici nos résultats :

	Phosphore mg p. 100	Calcium mg p. 100
<i>Palsa mena</i>	840	3.160
<i>Palsa folsy</i>	1.257	1.960

Aucune étude ne semble avoir été faite sur l'influence des *palsa* sur la lactation, mais des chiffres ci-dessus nous pouvons conclure que la mère et l'enfant ne pouvaient que tirer avantage d'une telle pratique, à une période de leur existence où les besoins calciques sont particulièrement élevés.

Cet apport calcique supplémentaire est d'autant plus justifié que l'aliment de base des populations africaines et malgaches est soit le riz, soit le mil. Or nos analyses nous montrent qu'en moyenne 85 p. 100 du phosphore du riz est du phosphore phytique. Dans les petits mils et sorghos d'Afrique CORROIS et PERLÈS (3) ont trouvé

des proportions allant de 46 à 96 avec une moyenne de 76 pour les petits mils (cinq échantillons) et 92 pour les sorghos (six échantillons). Le fait s'aggrave dans le cas des échantillons de riz analysés par nous car l'acide phytique n'y trouve pas, ou tout juste, une quantité de cations bivalents suffisante pour assurer sa saturation.

Une comparaison extrêmement instructive nous est fournie par le rapprochement des données obtenues par MYC-GAYET et WIDNOWSKY (12) sur la farine de blé obtenue à deux taux d'extraction différents, du pain qui en résulte et de nos résultats sur le riz. En voici le tableau très éloquent.

	Ca P. mg/100 g	P. total
Farine blanche à 70, 72 p. 100	45	15
Pain correspondant	4	5
Farine sensiblement à 100 p. 100	115	17
Pain correspondant	77	36
Riz rouge	186	76
Riz blanc	130	94

Si l'on veut bien se souvenir des caractéristiques du régime alimentaire de l'Europe durant la dernière guerre et de celui habituel au Madagascar à savoir : alimentation à dominante végétarienne très accusée centrée sur le pain entier pour l'Européen, le riz pour le Malgache ; consommation trop faible d'aliments carnés et de produits laitiers, on pourra concevoir que les troubles du métabolisme phosphocalcique du premier durant les restrictions de guerre doivent se retrouver chez le second. Si chez le Malgache ces troubles ne sont pas proportionnellement plus graves, comme une lecture rapide du tableau ci-dessus laisserait à penser, cela résulte d'un phénomène biologique bien connu : l'adaptation de l'organisme aux déficiences phosphocalciques par une auto-diminution des besoins et une meilleure utilisation des apports, mais aussi, à coup sûr, par suite d'une modification de la flore bactérienne intestinale (13) permettant une meilleure utilisation de matières premières médicamenteuses.

Il n'en reste pas moins que ces déficiences se laissent déceler par divers signes d'observation courants sur les Hauts-Plateaux de Madagascar : tendance à l'hypocalcémie, à la fragilité osseuse, à la spasmodiphilie.

Nous nous gardons bien de prétendre avoir tranché le débat sur la question qui nous occupe ici, car le métabolisme phosphocalcique présente encore bien des points obscurs. Nous n'en voulons pour preuve que la fréquence de l'hypocalcémie et de la spasmodiphilie chez l'Européen à Madagascar alors même qu'il n'a pas changé ses habitudes alimentaires. Bien des hypothèses peuvent être formulées qui mériteraient un contrôle expérimental, mais leur exposé serait hors de notre propos et ne saurait donc trouver place ici.

FABLAU DE COMPOSITION DES GRAINS SECS

Les dosages ont été faits sur les produits tels qu'achetés, suivant les méthodes classiques :

a. Les lipides sont dosés par éprouvage au Soxhlet;

b. Les protéines par kjeldhalisation en utilisant le coefficient 6,25 pour la transformation de l'azote en protéides;

c. Les glucides sont obtenus par différence ;

d. La cellulose est dosée par la méthode à l'acide formique.

Le calcul de la valeur calorifique physiologiquement utilisable a été fait en conformité avec les directives OMS-FAO à l'aide des coefficients suivants :

Lipides	9	8,37
Glucides	4	4,07
Protéides	4	3,47

FABLAU DE COMPOSITION DES GRAINS SECS

	Eau %	Cendres %	Protéides %	Lipides %	Glucides %	Valeur Calorifique (kcal/miligr.)	Cellulose %	Phosphore mg	Calcium mg	Fe mg
<i>Kalam, dho</i>	12,26	3,62	21,37	0,95	61,8	344	2,10	402	92,6	17,5
<i>Coarva, rosika</i>	11,6	3,53	20,62	0,17	63,8	329	3,53	361	59,7	3,9
<i>Maha</i>	11,86	3,36	21,13	0,75	59,95	331	2,33	410	52	25,25
<i>Chapans</i>	12,07	3,77	20,12	1,61	61,6	338	7,7	395	27,3	4,1
<i>Champah, A</i>	10,60	4,20	18,31	5,93	61,3	365	1,13	330	114	23,6
<i>Champah, B</i>	12,07	2,91	20,00	5,93	59,09	360	1,22	210	133	4,5
Haricots blancs longs	12,11	3,21	22	4,17	60,85	336	3,68	500	169	9
Haricots blancs courts	12,53	3,35	22,06	4,56	60,2	335	4,05	307	169	13,75
Haricots rouges longs	11,12	4,19	17,75	4,57	63,07	341	1,62	210	119	15,25
Haricots rouges courts	11,89	3,23	13,12	1,43	70,33	319	1,35	195	101	3,45
Petits pois	12,36	2,81	25,75	1,34	57,65	335	1,68	290	78	12,9
Lentilles 1	10,61	2,54	21,10	0,94	64,5	343	2,9	295	161	15,94
Lentilles 2	10,36	3,65	21,31	0,93	63,05	341	3	605	97,6	9,75
Lentilles 3	10,33	2,41	23,52	0,95	61,92	345	3	310	123	13,1
<i>Estrochary</i>	12,01	3,97	23,25	1,08	60,19	338	6,33	305	86	7,75

BIBLIOGRAPHIE

- (1) KENNEDY P., QUINLEN et MICHAEL A. DESESA. — *Ann. L. Chim.*, 1953, p. 5626.
- (2) R. BARRÉ et J. COURTOIS. — *Ann. Pharm. Fr.*, 1953, p. 655.
- (3) J.-L. GARRIGS et R. PÉRIÉS. — *Bull. Inst. Fr. Afr. Noire* 1951, p. 379.
- (4) J.-A. GAUGER et P. PIGNARD. — *Ann. Pharm. Fr.*, 1953, p. 48-44.
- (5) in G. CHARLÉ et R. GAUGER. — *Des sages colorimétriques* Masson, et C. 1952, p. 477.
- (6) MICHEL DURAND E. — *Le phosphore des végétaux tome I. Phosphore minéral et oléodique*, 1939.
- (7) J. COURTOIS. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1951, p. 1070-112.
- (8) BARRÉ R., COURTOIS J.-E., DELBULT P. et PÉRIÉS R. — *Ann. Pharm. Fr.*, 1954, p. 604-612.
- (9) MAC-GANGI R. et WIDDOWSON A. — *Biochem. J.*, 1937, p. 1094 et 1939, p. 1660.
- (10) GÉRARD J. — *Ann. Pharm. Fr.*, 1950, p. 482.
- (11) SCAMILLI C., PENNA H. et PIZZARELLI E. — *B. Pharm. chim.*, 1936-23, p. 644-651.
- (12) MAC-GANGI et WIDDOWSON. — *The chemical composition of food. Méd. Research Council* 1940.
- (13) FOURSIER P. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1949, p. 111.

Laboratoire Section Nutrition-Alimentation

Chef de service,

Médecin lieutenant-colonel DILLAC.