

Chapitre III. Pectines

1.1. Introduction

La pectine est étroitement corrélée avec la fabrication des gelées, on considère que les premières citations sur le sujet datent de 1750. Le composé chimique réel a été découvert par Vauquelin en 1790, mais il n'a pas été vraiment caractérisé. En 1825 le chimiste français Braconnot donne le nom de « pectine » (du grec *pektos* signifiant prise en gelée, rigide) aux substances extraites des fruits et qui gélifient en milieu sucré et acide.

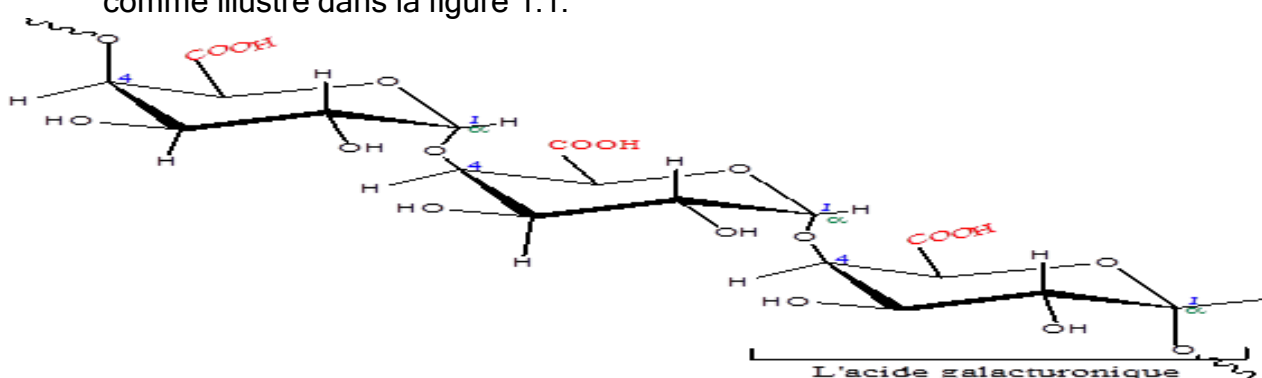
En 1924, Smolenski rapporta que la pectine est une substance de polymère d'acide galacturonique. La formule de base a été établie par Schneider et Bock en 1937.

Depuis le début du XX^{ème} siècle, les pectines sont extraites industriellement et sont utilisées comme agent gélifiant des denrées alimentaires (portant le numéro de code en Europe :E 440 dans la liste des additifs alimentaires).

1.2. Définition

Les pectines sont des macromolécules exclusivement végétales. Que l'on retrouve majoritairement dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des plantes supérieures [12,13]. Elles participent à la cohésion de la cellule et au maintien des parois par le biais d'interactions mécaniques et chimiques avec les autres constituants [14].

Ce sont des hétéropolysaccharides complexes caractérisés par une forte teneur en squelette principal d'acide D-galacturonique reliés entre eux en α -(1 $\rightarrow$ 4) par des liaisons glycosidiques et de faibles quantités α -L-rhamnose plus ou moins ramifiés [15], qui peuvent être estérifiés par du méthanol ou amides comme illustré dans la figure 1.1.



Chapitre III. Pectines

1.3. Les structures des substances pectiques

La structure des pectines est influencée par des réactions enzymatiques et des modifications chimiques pendant la croissance, la maturation et le stockage des fruits et des légumes

Les pectines sont constituées principalement de trois unités structurales différentes : Les homogalacturonanes (HG) sont les plus abondants et les rhamnogalacturonanes (RG I et RG II), les xylogalacturonanes sont des composés minoritaires des pectines], figure 1.2.

Les polysaccharides pectiques sont formés de chaînes principales constituées de galacturonane et de rhamnogalacturonane, et de chaînes latérales constituées d'arabinane et de galactane [19], figure 1.3.

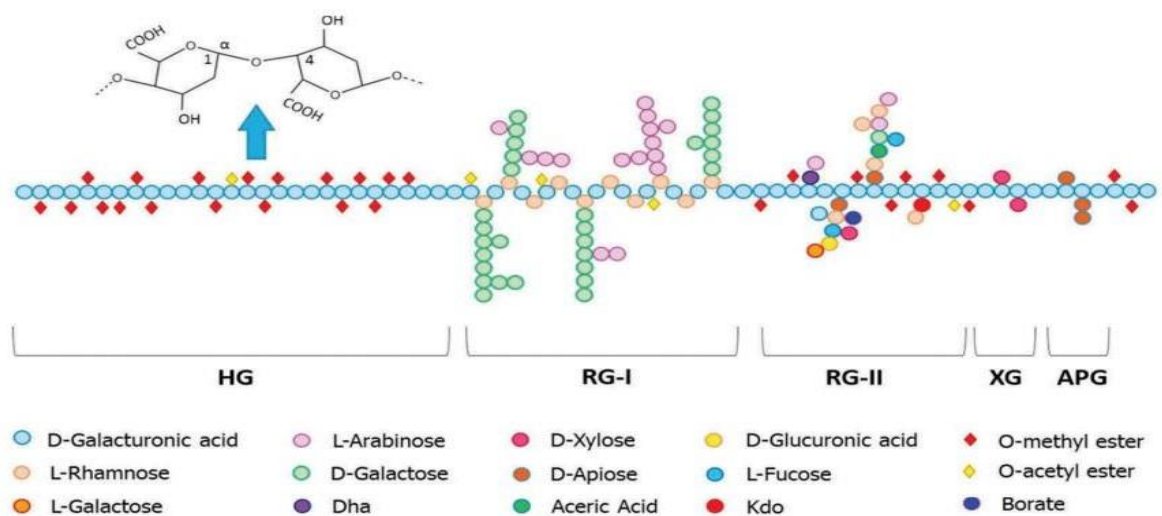


Figure 1. 2 Schéma représentatif des chaines pectiques [20].

Leur structure est souvent idéalisée par la succession de zones dites "lisses" constituées d'homogalacturonanes et de zones dites "hérissées" constituées d'un squelette principal "rhamnogalacturonane I" branché par des chaînes latérales d'oses neutres. Ces trois entités "homogalacturonane", "rhamnogalacturonane I", "chaînes latérales d'oses neutres" forment les domaines constitutifs des pectines.

Chapitre III. Pectines

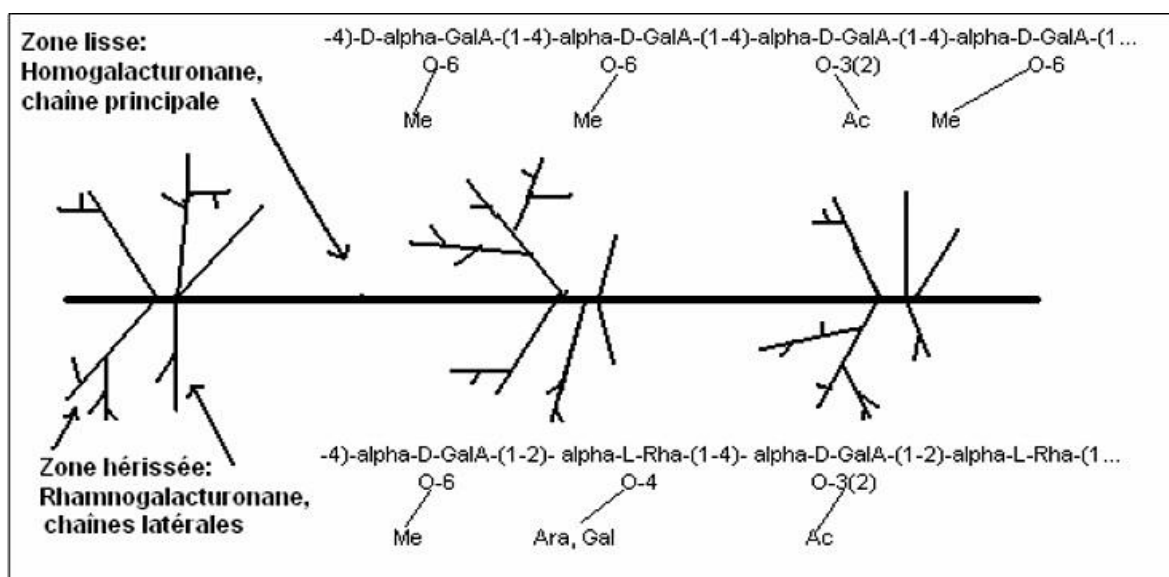


Figure 1. 3 : Les différentes zones dans la structure des pectines [23].

1.3.1. Les homogalacturonanes (HGs)

Egalement nommés zones lisses. Ils représentent 50 à 70% des pectines. Ce sont des polymères linéaires polygalacturoniques (PGA) composées de 100 à 200 résidus d'acide galacturonique (Gal A) liés en α -(1-4). Ces HGs dépendent étroitement de la nature de la plante et peuvent être estérifiées respectivement par du méthanol en position C₆, et par l'acide acétique en position C₂ ou C₃, voir la figure 1.4.

Les fonctions carboxyles que portent en C6 les acides galacturoniques, en font des polyanions et des échangeurs d'ions pouvant capter les molécules électriquement chargées transitant dans la paroi (tels que des ions monovalents ou divalents comme K^+ , Na^+ et Ca^{2+}).

Chapitre III. Pectines

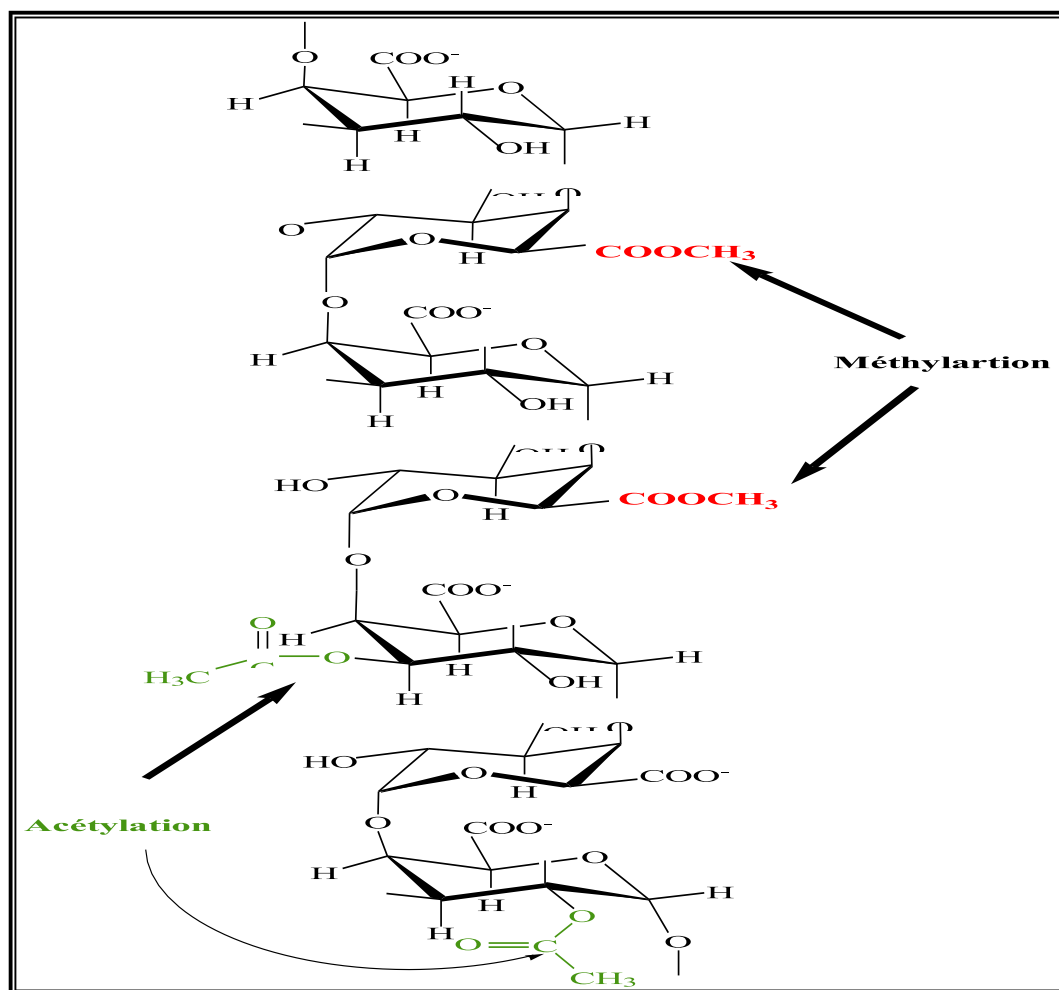


Figure 1. 4: Structure primaire d'un homogalacturonane.

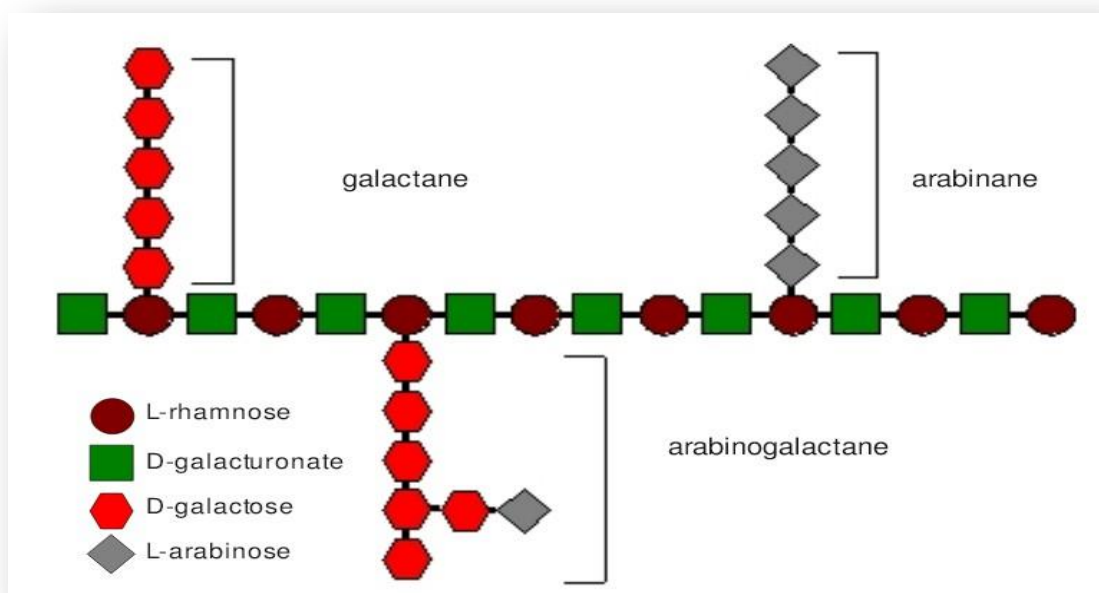
1.3.2. Les rhamnogalacturonanes

1.3.2.1. Les rhamnogalacturonanes de type I (RGs-I)

Egalement nommés zone hérissée, Ils représentent 7 à 14 % de la pectine dans laquelle environ 20 à 80 % des unités des rhamnoses sont substituées [28]. Ils sont composés d'un squelette d'une dizaine de répétition d'une unité disaccharidique mettant en jeu l'unité rhamnose (α -L-Rha) et l'unité acide galacturonique (α -D-GalA) dans des liaisons de types $[\rightarrow 4] \alpha$ -D-GalA-(1,2)- α -L-Rha-(1 $\rightarrow$]. Les RGs-I ont d'un degré de polymérisation (DP) d'environ 1000. Comme dans l'homogalacturonane, certains résidus d'acide galacturonique de RG-I sont acétylés, voir la figure 1.5.

Chapitre III. Pectines

La nature des liaisons α -(1,4) et α -(2,1) entre le rhamnose et l'acide galacturonique provoque une déviation de 90° de l'axe de la chaîne pectique d'où le nom de « coude pectique » donné à cette région de la macromolécule. Ce coude confère donc à la molécule une configuration en mode zigzag. Généralement, la littérature révèle que 20 à 80 % des résidus L-Rhamnose sont, substitués au niveau du carbone C₄ par des chaînes latérales d'oses neutres telles que des galactanes, des arabinanes, des arabinogalactanes et plus rarement des xylanes [18].



1.3.2.2. Les Rhamnogalacturonanes de type II (RGs-II)

Le RG-II est un galacturonane substitué qui représente 10 à 11 % de la pectine et constituent une famille de composés pectiques plus complexes et moins fréquents qui diffèrent des RGs-I par leur enchaînement linéaire d'homogalacturonane: $[\alpha\text{-D-GalpA-(1,4)}]_n$, avec un DP d'environ 60.

Le RG-II comprend huit résidus d'acides galacturoniques liés en 1-4 constituant la chaîne principale, sur laquelle sont greffés quatre complexes glycosidiques différents. Ces complexes glycosidiques sont composés

Chapitre III. Pectines

d'arabinofuranose, d'arabinopyranose, d'apiofuranose, de glucopyranose, de galactopyranose, de fucopyranose. Il peut y avoir des substituants de type: Dha, Kdo et l'acide acétique.

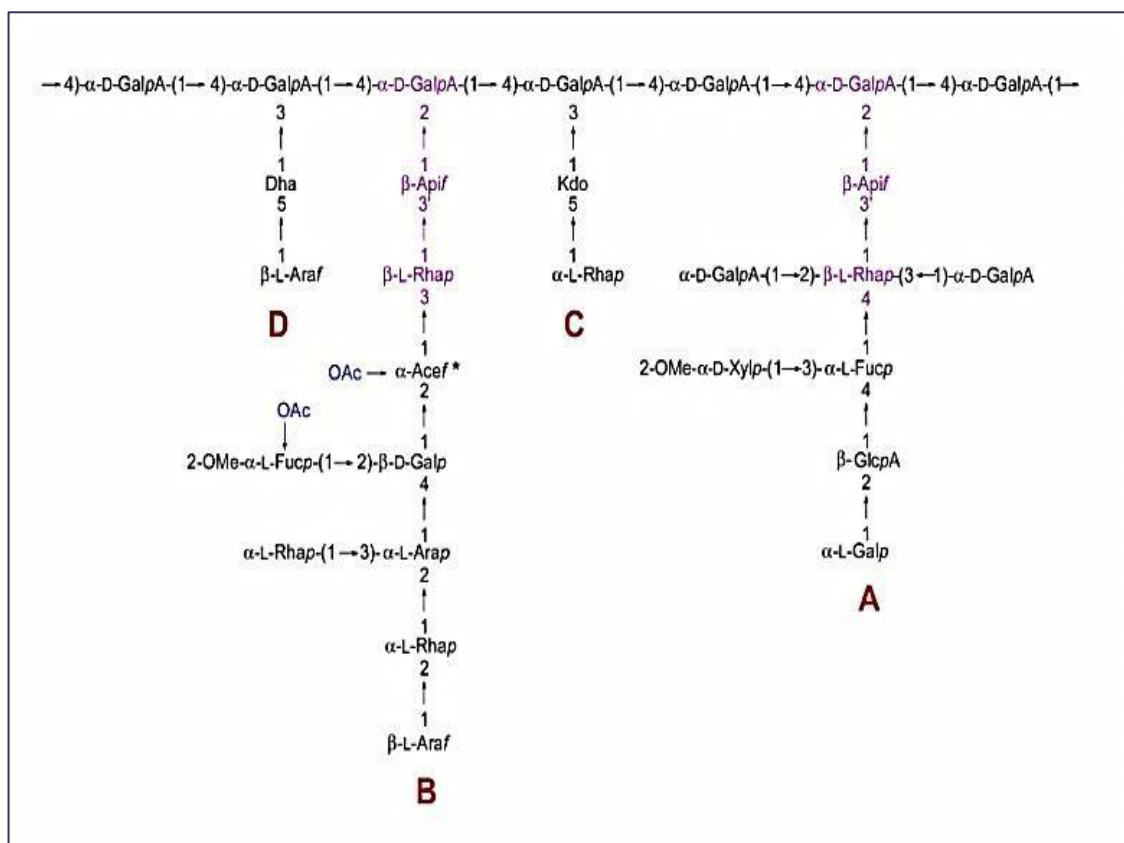


Figure 1. 6 : Structure de rhamnogacturonane II.

1.3.3. Xylogalacturonane (XGA)

Se compose d'un squelette d'Homogalacturonane (HG) substitué avec les résidus simples du β -1,3-Xly ou de tels résidus sont substitués avec quelques résidus de xylose additionnels.

1.4. Localisation des pectines

Les substances pectiques sont présentes dans tous les végétaux où elles représentent environ 0.04 à 5.50 % du poids frais. La fonction de la pectine dans la lamelle moyenne est de réguler l'adhésion des cellules végétales entre elles. Les pectines présentes dans la paroi cellulaire primaire sont nécessaires à la structure de la plante.

Chapitre III. Pectines

1.4.1. Paroi cellulaire

Les parois cellulaires végétales sont riches en bio-polymères complexes et simples. Elles sont composées de polysaccharides qui constituent la majeure partie de la paroi et de protéines. Les polysaccharides de la paroi sont souvent classés en cellulose, hémicelluloses et pectine et ces trois types sont représentés dans presque toutes les parois cellulaires dans des proportions variables [41], voir la figure 1.7. La pectine est le troisième groupe de polysaccharides, caractérisé par une extractabilité relativement élevée en utilisant des acides ou des chélateurs et une teneur élevée en acide galacturonique (GalA). Les interactions entre les différents polysaccharides garantissent les propriétés fortes, mais dynamiques et flexibles de la paroi cellulaire.

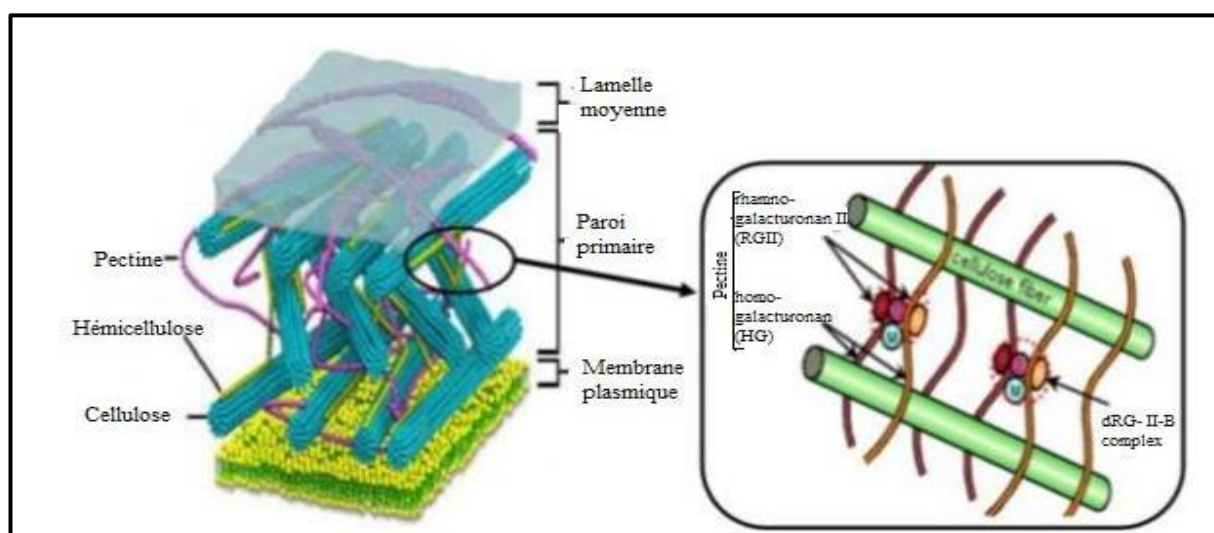


Figure 1. 7 : Schéma représentatif de la localisation de pectine dans la paroi cellulaire [43].

1.4.1.1. La lamelle moyenne

La lamelle moyenne est riche en pectine et dépourvue de cellulose. Partie commune située entre deux cellules voisines dont le rôle est d'assurer la cohésion entre les cellules. Son épaisseur varie de 0,2 à 1 μm , voir la figure 1.8.

Chapitre III. Pectines

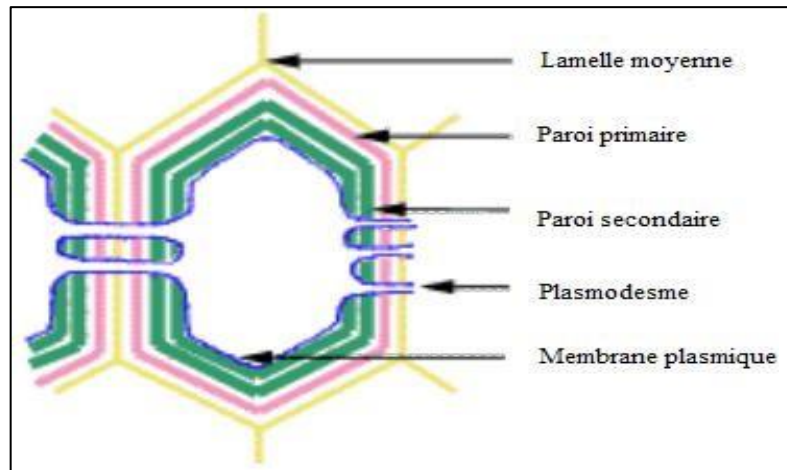


Figure 1. 8 Structure de la paroi cellulaire

1.4.1.2. Paroi primaire

La paroi primaire présente une structure bi-phasique, où les microfibrilles de cellulose sont dispersées dans une matrice amorphe fortement hydratée composée de substances pectiques, d'hémicelluloses et de protéines. La paroi cellulaire primaire est composée de 9-25% de cellulose, de 25-50% d'hémicellulose, 10-35% de pectines et 10% de protéines.

1.4.1.3. Paroi secondaire

La paroi secondaire est principalement formée d'un réseau fibrillaire de cellulose, d'hémicellulose et de lignine (pour le bois). Elle se forme lorsque la cellule a cessé de croître. De structure rigide, elle joue un rôle important pour les cellules impliquées dans la conduction de l'eau et la consolidation des tissus. La paroi secondaire est composée de 3 régions (S1 S2 S3), distinctes, caractérisées par des orientations fibrillaires différentes

Chapitre III. Pectines

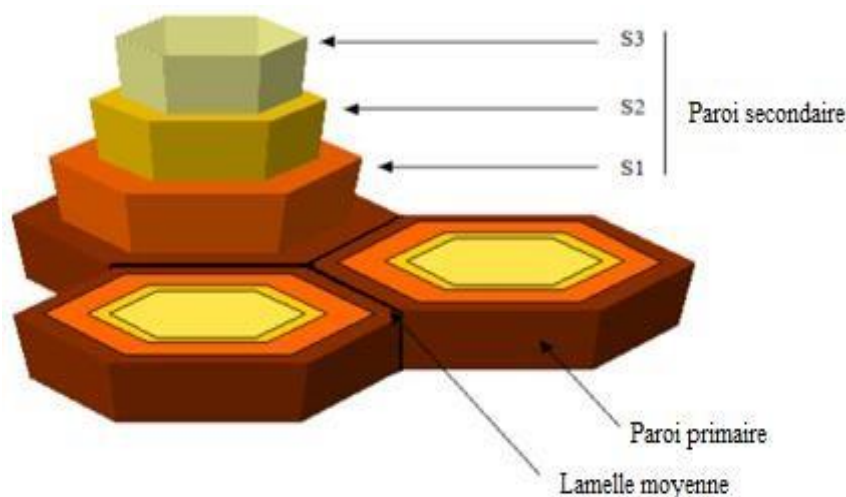


Figure 1. 9 : Représentation schématique de la paroi de cellules du sclérenchyme

En effet, il existe différentes natures chimiques de pectines dans la paroi cellulaire végétale:

- Les protopectines : sont des pectines insolubles dans l'eau
- Les acides pectiniques (pectines) : ce sont des acides polygalacturoniques, partiellement ou entièrement estérifiés
- Les pectinates : ce sont des sels d'acide pectinique (pectines).

1.5. Source de pectine

Les pectines sont une bio-ressource très disponible dans le monde végétal, Le choix de la source se fait indépendamment de la quantité de pectine présente dans le végétal. Les pectines sélectionnées ont une forte teneur en acide carboxylique. Elles peuvent être extraites de certaines algues, des pépins de fruits, de la pulpe et de l'écorce de pommes, des agrumes, de tournesol ou de betteraves... Cependant, les pectines utilisées jusqu'à présent proviennent essentiellement de pommes et de citrons, voir le (Tableau 1.1).

Chapitre III. Pectines

Tableau 1. 1 : Présenté les fruits qui contiennent la pectine avec leur pourcentage massique [45].

Fruits	% de pectines (% massique)
Zeste d'orange (<i>Citrus sinensis</i>)	3.5-5.5
Pulpe de citron (<i>Citrus lemon</i> L.)	2.5-4.0
Marc de pomme	1.5-2.5
Tamarin (<i>Tamarindus indica</i> L.)	1.71
Pomme (<i>Malus</i> spp.)	0.5-1.6
Banane (<i>Musa acuminata</i> L.)	0.7-1.2
Pulpe de betterave (<i>Beta vulgaris</i> L.)	1.0
Papaye (<i>Carica papaya</i>)	0.66-1.0
Goyave (<i>Psidium guajava</i> L.)	0.77-0.99
Pêches (<i>Prunus persica</i>)	0.1-0.9
Mûre (<i>Rubus rosifolius</i>)	0.72
Fraise (<i>Fragaria ananassa</i>)	0.6-0.7
Carambole (<i>Averrhoa carambola</i> L.)	0.66
Tomate (<i>Lycopersicon esculentum</i>)	0.2-0.6
Carotte (<i>Daucus carota</i> L.)	0.2-0.5
Litchi (<i>Litchi chinensis</i> S.)	0.42
Mangue (<i>Mangifera indica</i> L.)	0.26-0.42
Ananas (<i>Ananas sativus</i> L.)	0.04-0.13

Chapitre III. Pectines

1.6. Propriétés physico-chimiques des pectines

1.6.1. Propriétés hydrodynamiques

1.6.1.1. Poids moléculaire

Les propriétés physiques des pectines dépendent fortement de leurs masses moléculaires. Sa détermination est un problème difficile à cause de l'hétérogénéité. Ce paramètre va de quelques dizaines à plusieurs centaines de milliers d'unités (kDa). Elle dépend à la fois de l'origine des pectines et de leur mode d'extraction.

Le modèle théorique donnant la masse moléculaire (M) en fonction de la viscosité intrinsèque(η) est celui de Mark-Houwink-Sakurada (MHS).

$$[\eta] = K * M^a$$

 **k** et **a** sont les constantes de MHS.

1.6.1.2. La Viscosité

Le pouvoir épaississant des pectines peut être évalué grâce à leur viscosité intrinsèque qui reflète le volume hydrodynamique occupé par le polymère à des conditions données. La viscosité intrinsèque des pectines est influencée par le DM (lié à la masse molaire). Le pouvoir d'épaississement dépend, aussi des conditions extrinsèques (température, nature de solvant, pH).

1.6.1.3. La solubilité

Les pectines se comportent comme des poly-électrolytes grâce à la présence de groupements carboxyliques dans leur squelette. Les pectines sont des bio-polymères hydrosolubles qui donnent des solutions visqueuses.

Ce sont des solution colloïdales solubles en milieux aqueux (eau, solutions tampons à faible force ionique) dans les solvants organiques comme le formamide, le dimethyl-formamide, et le glycérol et insoluble dans l'éthanol.

Chapitre III. Pectines

La solubilité des pectines dépend de divers paramètres dont entre autres :

- Le solvant, sa nature et sa force ionique.
- La nature de la pectine et sa concentration.
- Le pH de la solution.
- La température de la solution.
- Les contre- ions d'autres polymères existants dans la solution.
- Le degré de polymérisation.
- L'ionisation des groupements carboxyles et leur distribution.

1.6.1.4. La précipitation des pectines

Les pectines peuvent être précipitées en présence des solvants organiques polaire comme l'éthanol, l'acétone, l'isopropanol, des détergents quaternaires (cetavlon ou CTAB – bromure de cetyltriméthylammonium) et de cations mono et multivalents (Na^+ , H^+ , Al^{3+} , Ca^{2+})

1.6.1.5. La stabilité

Dans le pH 4 les pectines sont stables, pour des pH <3 et à basse température, les groupements acétyles et méthyles sont déstabilisés et les sucres neutres sont hydroxylés. Si la température est élevée l'hydrolyse est accélérée.

Dans un milieu alcalin et à basse température les groupements esters sont saponifiés. Dans un milieu neutre et à température ambiante la saponification est accompagnée de la réaction de dépolymérisation. Cette dégradation a lieu uniquement dans les liaisons glycosides et dans les résidus méthylés de l'acide galacturonique

À des températures supérieures à 60°C , cette dégradation a lieu qu'à pH proche de 5.

Chapitre III. Pectines