



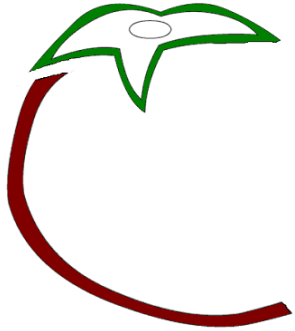
# Les pectines en tant qu'additifs: sources, méthodes d'extraction, propriétés et réactivité

C. Renard

UMR SQPOV, Avignon

Fév 2010





# Plan

---

- Les pectines: définition et structure
- Méthodes d'étude des pectines
- Les pectines en tant qu'additifs:
  - sources,
  - méthodes d'extraction,
  - propriétés et réactivité
- Les enzymes pectolytiques
- Les pectines in situ: biosynthèse, rôles dans les parois et dans la transformation des fruits et légumes
- Quelques exemples de nos travaux





# Les pectines en tant qu'additifs

- E440

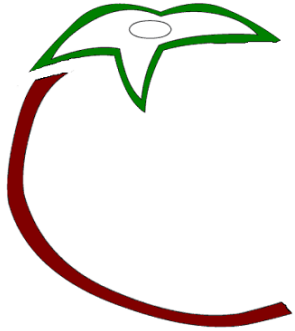
Tableau 1: Classification des pectines selon des critères technologiques

DM > 50	Pectines HM (High methoxy)
DM < 50	Pectines LM (Low methoxy)
DA < 25*, DM < 50	Pectines LMA (Low methoxy, Amidated)
DM < 5	Acides pectiques

\* limite réglementaire.

- Utilisation:
  - Confitures
  - Confitures allégées, bases de fruits sur sucres, fourrages
  - Stabilisation de boissons lactées
- Exigence réglementaire
  - GalA > 60%



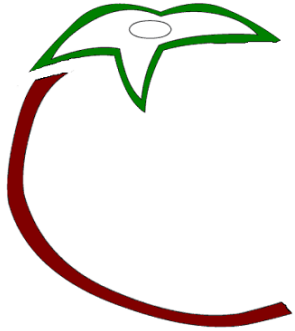


# Les sources de pectines

---

- Les sources conventionnelles
  - Pomme
    - Exploitation industrielle depuis début du XXeme
    - Marc de pomme
    - Approvisionnement (jus avec enzymage)
    - Légère couleur
  - Ecorces de citrus
    - Citron vert, citron, pamplemousse, orange
    - PME très active: inactivation thermique
  - sous-produits de l'industrie des jus de fruits





- Les sources « alternatives »
  - Betterave à sucre
    - Mais acétylation: des essais depuis les années 1930
    - Exploitation industrielle
      - Arabinanes
      - Stabilisation émulsions
  - Autres essais « historiques »
    - Capitules de tournesol
  - Productions tropicales
    - Mangues
    - Fruit de la passion
    - Goyave (DM env 50)
    - Cabosses de cacao...





# Préparation des pectines industrielles

1-Extraction

Ecorces (citrus)  
Marc (pomme)  
Pulpe (betterave)

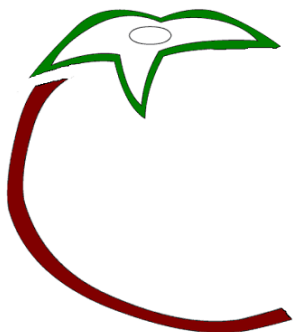
← eau  
← Acide (nitrique)

Extraction  
(pH 1-3, 70-90°C, 0.5-24h)

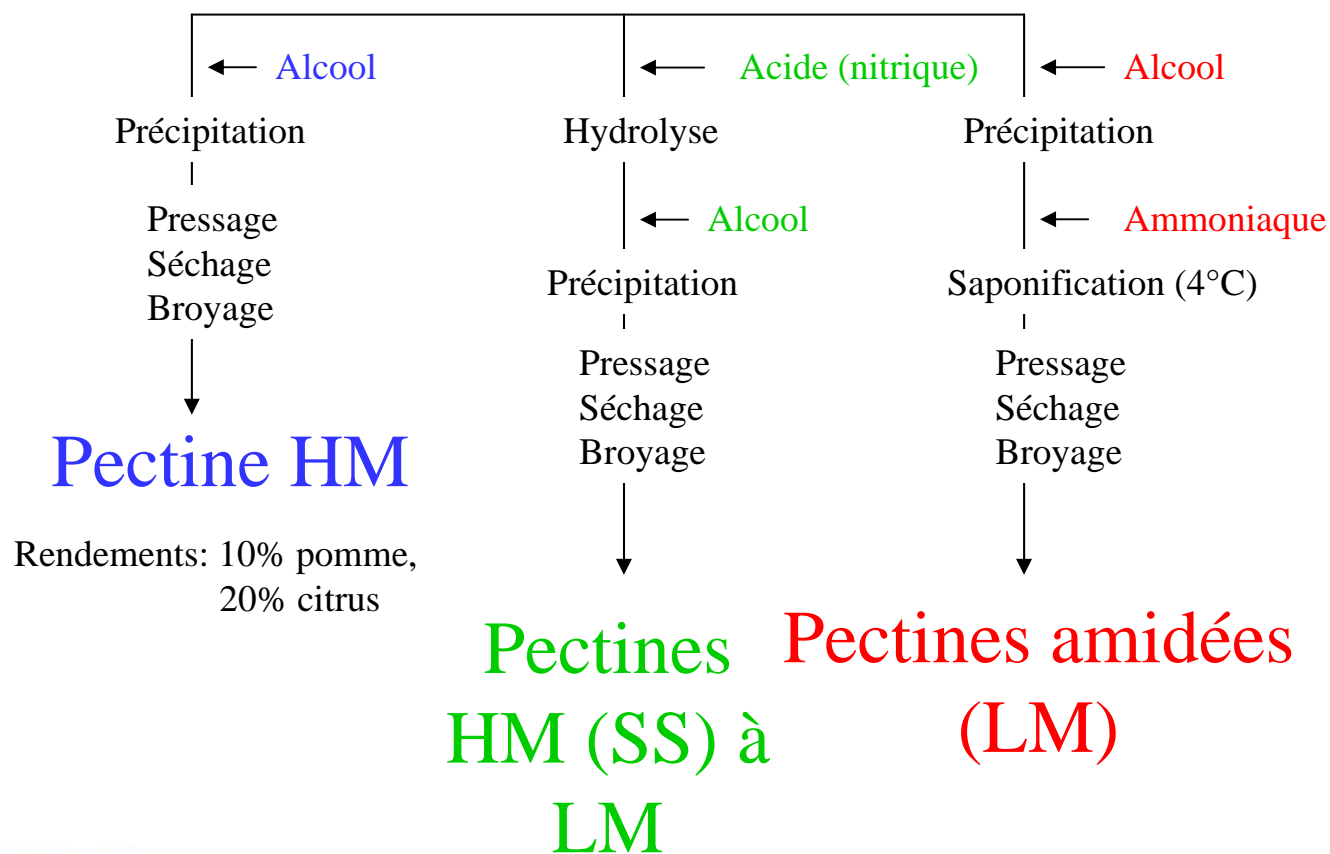
Résidu solide ← Séparation (filtration)

Evaporation sous vide  
Solution à environ 10 g/L





## 2-Gestion du DM et précipitation





# D'autres options pour l'extraction

- Autoclave
  - Polymères riches en oses neutres (betterave)
- Autres acides:
  - Acide citrique, jus de citron...
- Procédés physiques
  - Prétraitement par cuisson-extrusions
  - Ultrasons...
- Enzymes
  - Protopectinases





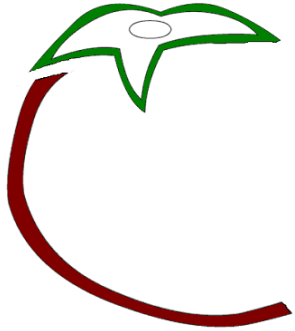


# Les différents types de pectines

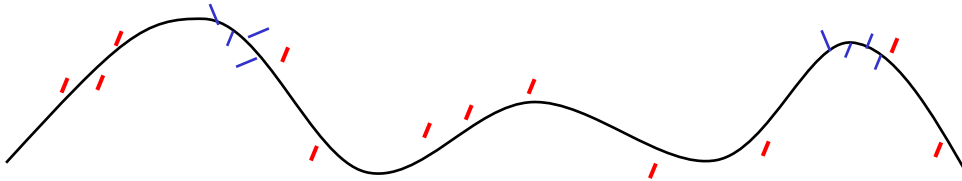
Tableau 2: Les différents types de pectines et leurs conditions de gélification.

DM	Dénomination	pH	Solides	Temps de prise	Ca++
74-77	Ultrarapid set	Jusqu'à 3,5	55 - 65 %	1-3 min	Indifférent
71-74	Rapid set	3,1-3,3	55 - 65 %	3-7 min	
66-69	Medium rapid set	2.8-3.1	60 - 70%	15-25 min	
62-65	Slow set	2.8-3.0	60 – 70 %	30-120 min	
58-60	Extra slow	2.6 - 2.9	70 –80%	30-120 min	
40	Slow set		>10 %		Oui
30	Rapid set		>10 %		Oui
35 DA 15	Amidée Slow set		30 %		Oui
30 DA 20	Amidée Rapid set		30 %		Oui

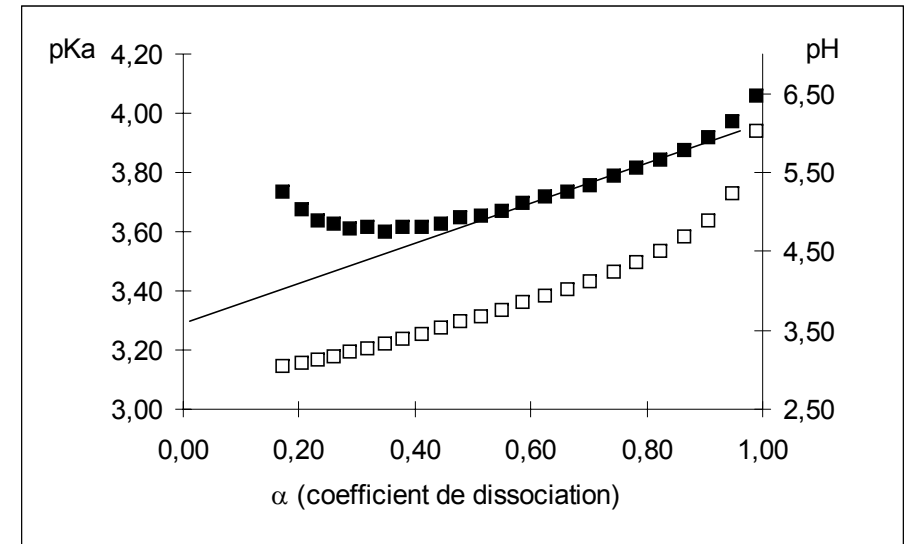




# Propriétés des pectines



Viscosité intrinsèque: 200-300 mL/g  
(faible)



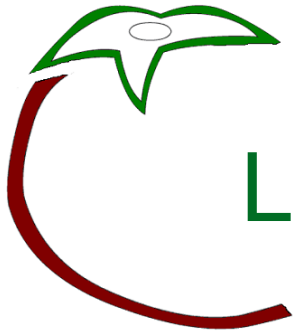
Charge:

- DM, DAm

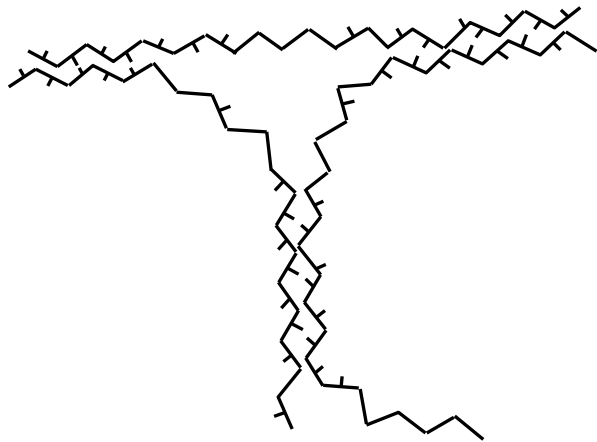
- pH ( $pK_0$  env. 3.3)

$$pKa = pH + \log (1-\alpha/\alpha)$$

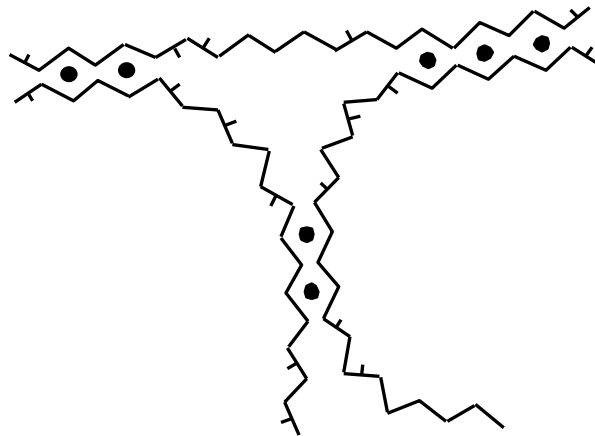




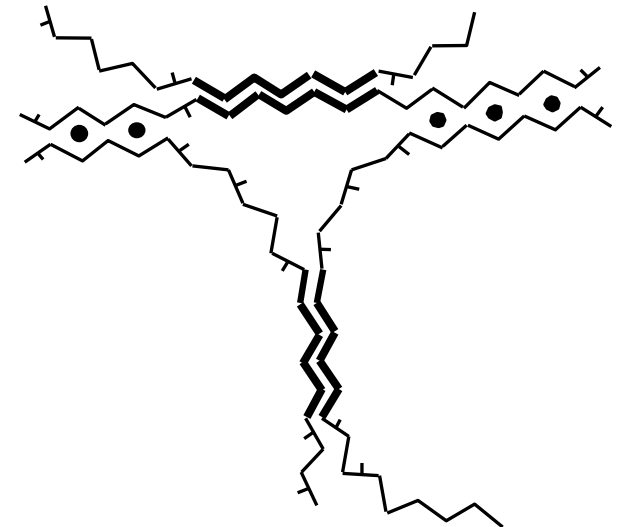
# Les trois modes de gélification



HM: liaisons hydrophobes  
entre zones méthylées

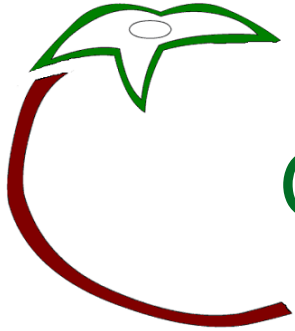


LM: par l'intermédiaire  
d'ions  $\text{Ca}^{++}$  entre zones  
non méthylées



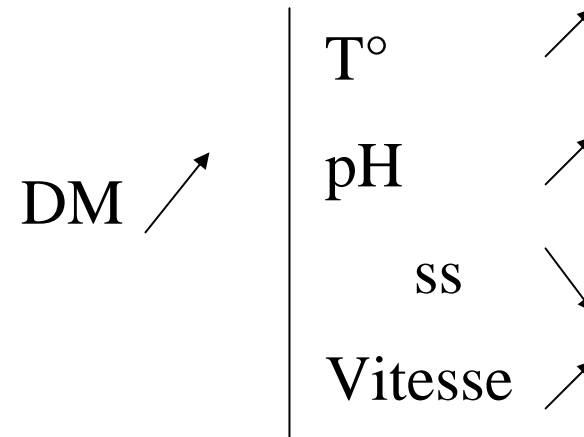
LMA: par l'intermédiaire  
d'ions  $\text{Ca}^{++}$  entre zones  
non méthylées  
ET  
par liaisons H /  
hydrophobes entre zones  
amidées





# Gélification des pectines HM

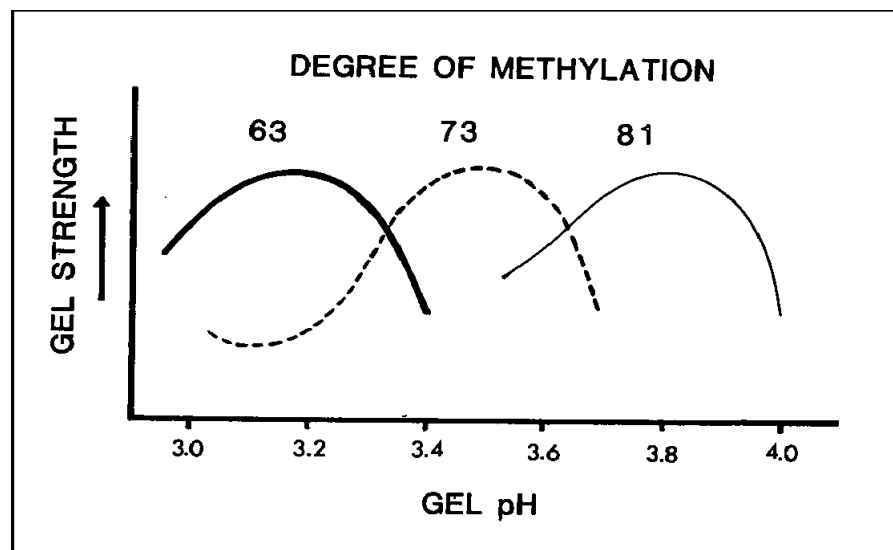
- Mécanisme
  - Liaisons hydrophobes, groupements méthyles
  - milieu acide (pH 1-3.5) et à faible activité de l'eau (> 55% ss)
  - Conditions exactes (température, pH) et vitesse de gélification varient avec le DM:
- Mise en œuvre
  - Dissolution des pectines, mélange à chaud
  - gélification au refroidissement.

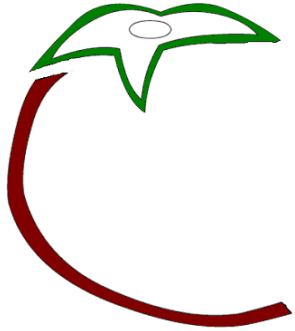




# Illustration des conditions de gélification

pH





# Vitesse de prise en gel

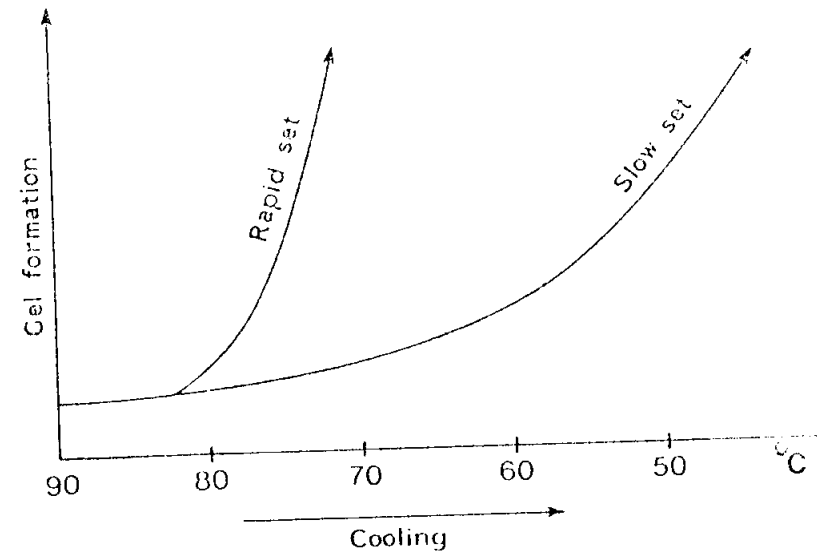
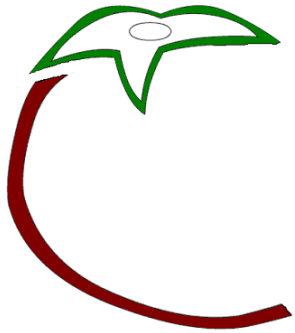


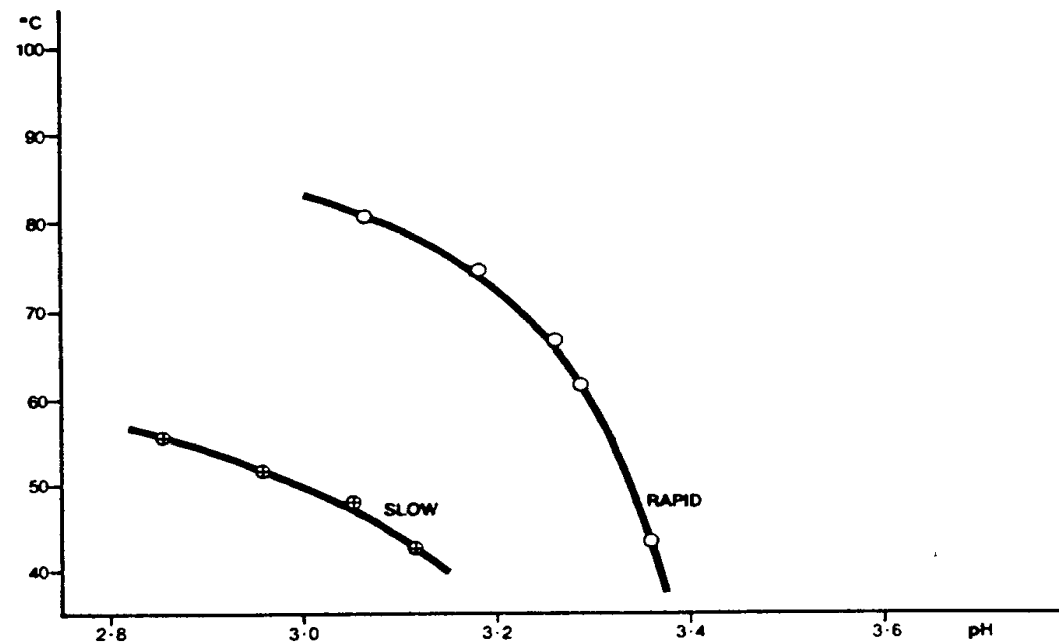
FIGURE 13. Typical gel formation in jams produced with rapid set and slow set high-ester pectin.

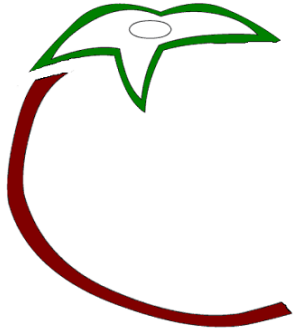
... .





## Interaction pH – T°





# Teneur en matière sèche

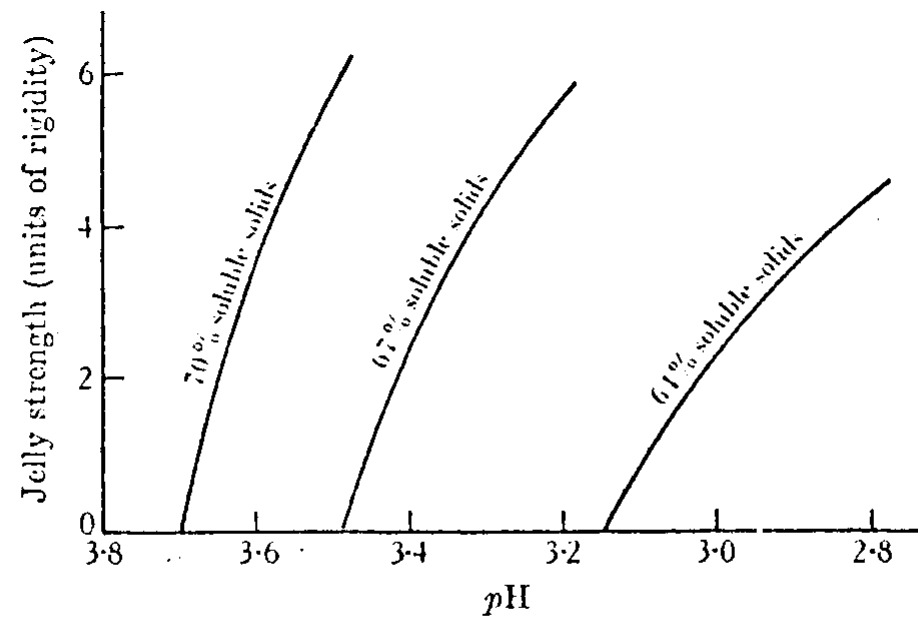
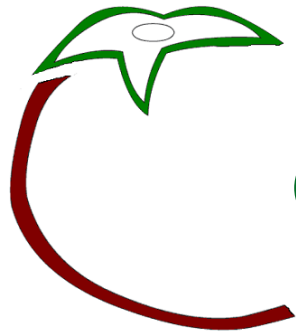


Fig. 6. Typical calculated pH-jelly strength curves at varying total solids concentration.

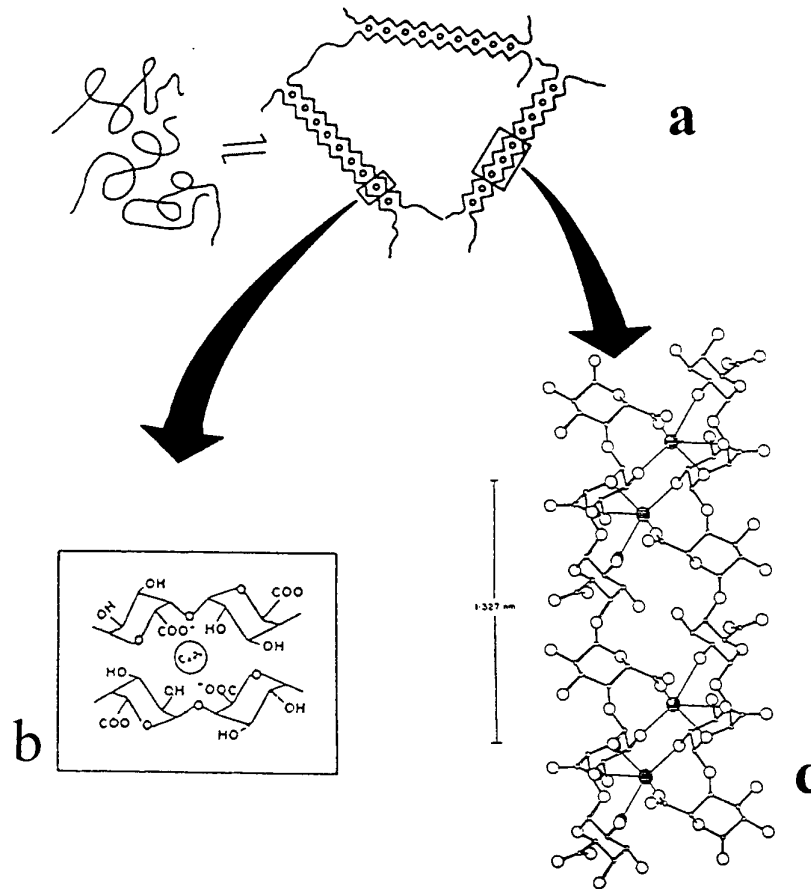
27





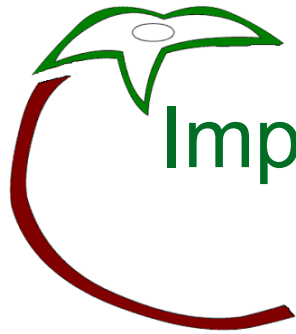


# Gélification des pectines LM



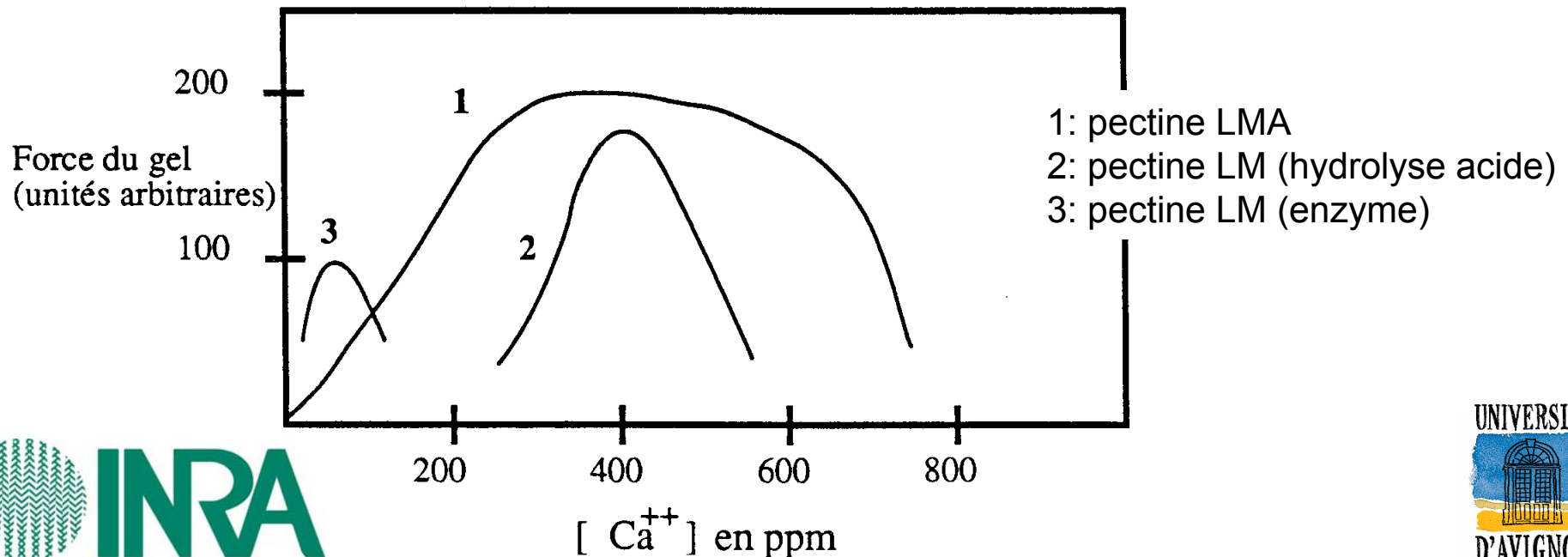
Par l'intermédiaire d'acides galacturoniques chargés: formation d'un pont par l'intermédiaire d'un cation di (pluri) valent.

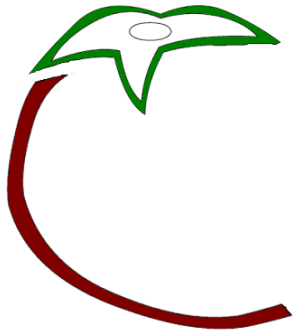




# Impact de la répartition des carboxyles libres

- Caractéristiques des gels
  - Gels réversibles (thermiquement), thixotropes (pH > 3.5),
  - tartinables (selon concentration en calcium)
- Avantage des pectines LMA:
  - Plus large zone de concentration de calcium

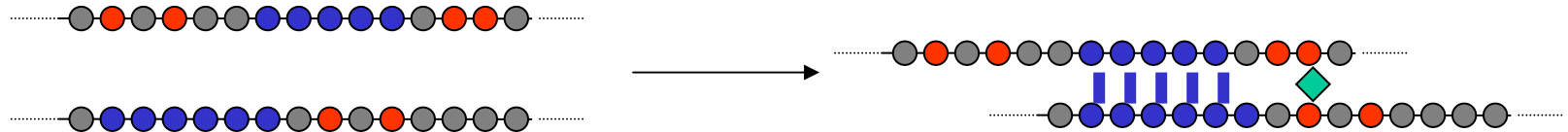




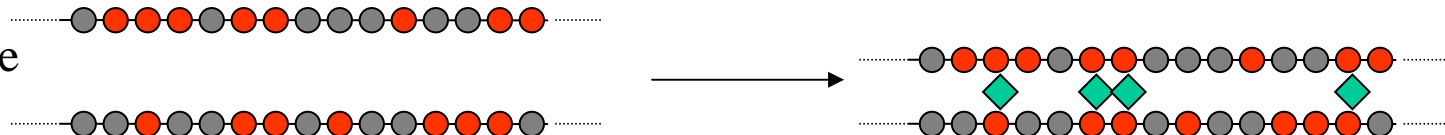
# Causes de cette variation

● COOMe    ● COO<sup>-</sup>    ● COONH<sub>2</sub>    ◆ Ca<sup>++</sup>    | Liaison H

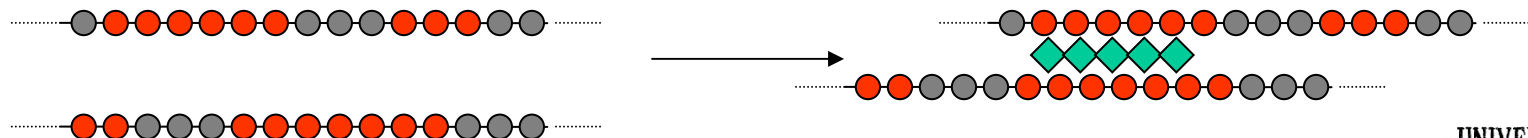
1 : amidé



2 : chimique



3 : enzyme





# Interactions pectines - protéines

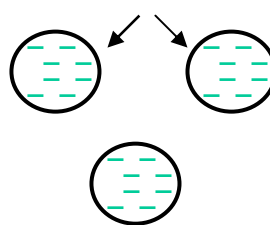
- Stabilisation de boisson lactières acides

- Lait + jus de fruit

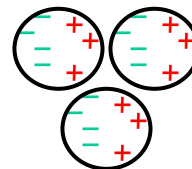
- Pectines

- HM
    - Haut Mw
    - Réactives Ca

Particule de caséine

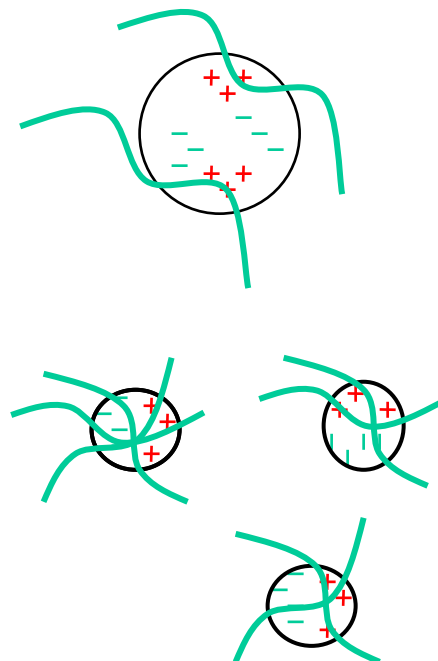


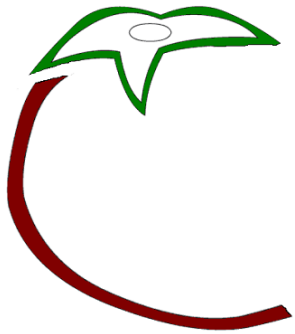
pH > 6.8



pH < 4.6

Avec pectine





- Formation gels mixtes
  - Gels avec exclusion de phase

Gélatine: avec exclusion de phase

$\beta$ -lactoglobuline

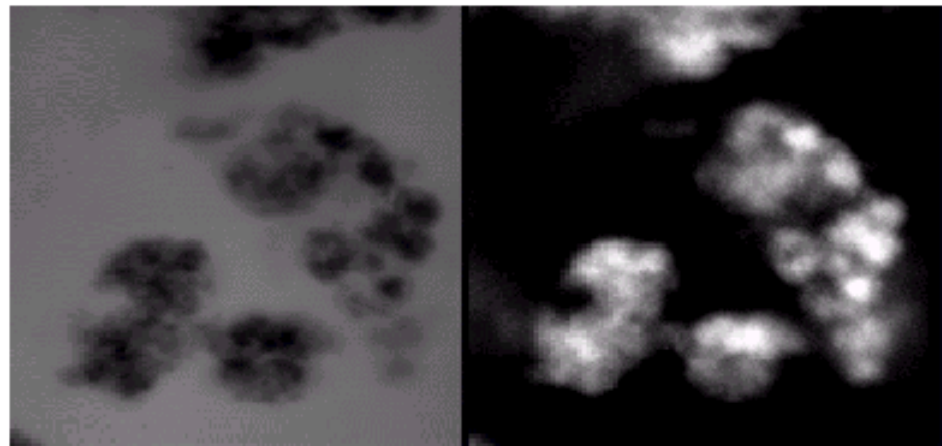


Fig. 4. Phase separation in a gelatin–LM pectin gel as shown by fluorescent labeling. The sample is illuminated in an ordinary fluorescence microscope with excitation light for the fluorochrome attached to gelatin (left) and pectin (right). The size of each image is  $67 \times 70 \mu\text{m}^2$ .



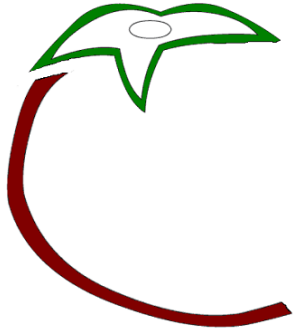


# Les différents types de pectines

Tableau 2: Les différents types de pectines et leurs conditions de gélification.

DM	Dénomination	pH	Solides	Temps de prise	Ca++
74-77	Ultrarapid set	Jusqu'à 3,5	55 - 65 %	1-3 min	Indifférent
71-74	Rapid set	3,1-3,3	55 - 65 %	3-7 min	
66-69	Medium rapid set	2.8-3.1	60 - 70%	15-25 min	
62-65	Slow set	2.8-3.0	60 – 70 %	30-120 min	
58-60	Extra slow	2.6 - 2.9	70 –80%	30-120 min	
40	Slow set		>10 %		Oui
30	Rapid set		>10 %		Oui
35 DA 15	Amidée Slow set		30 %		Oui
30 DA 20	Amidée Rapid set		30 %		Oui

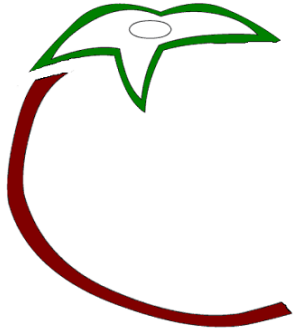




# Utilisations

- Pectines HM:
  - Confitures et gelées: de URS pour confitures avec fruits entier à SS pour gelées très acides (cassis).
  - 0.15-0.35 % (limite légale 0.7%).
  - Fourrages pâtisseries (ESS; haute teneur en ss), gels de fruits pour bonbons,
  - Produits laitiers acides: réaction pectine-caséine empêchant la coagulation de la caséine.
- Pectines LM:
  - Confitures et gelées à teneur en sucre réduite,
  - Coulis (thixotropie, nappages (pectines amidées: réversibilité)
  - Produits laitiers gélifiés
  - Bases de fruits sur sucres pour desserts lactés (saturation en calcium avant ajout lait; pectines amidées: thixotropie accrue).
  - Boissons au fruits allégées (légère viscosité).



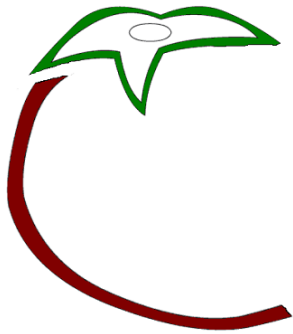


# Standardisation

- Uniquement pour les pectines HM
- « Degré SAG »
  - gel à pH 2,20 - 2,40, 65% ss
  - forme standardisée
  - affaissement (« sag ») de 23,5%
- Degré:
  - Quantité de sucre que peut faire gélifier 1g de pectine dans les conditions et avec la force de gel ci-dessus
- Pectin HM « standard »: 150° « USA-SAG »

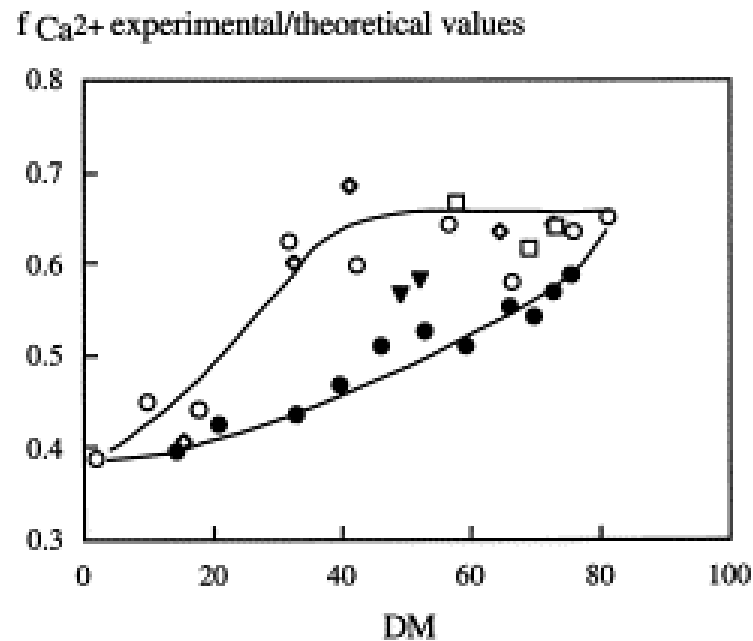






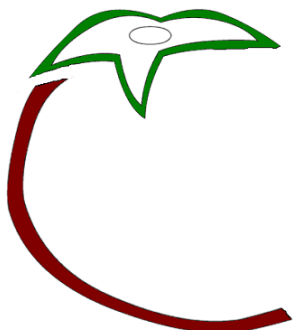
# Pectines et ions

- Réactivité avec le calcium
  - Importance de la distribution des carboxyles libres
  - 9 GalA libres consécutifs pour avoir une fixation stable



Variations of the ratio of experimental to theoretical values of calcium transport parameter with the degree of methylation of (◇) alkali-deesterified pectins; (□) acid-deesterified pectins; (○) fungus-pectin methyl esterase deesterified pectins; (●) plant-pectin methyl esterase deesterified pectins; (▼) amidated pectins

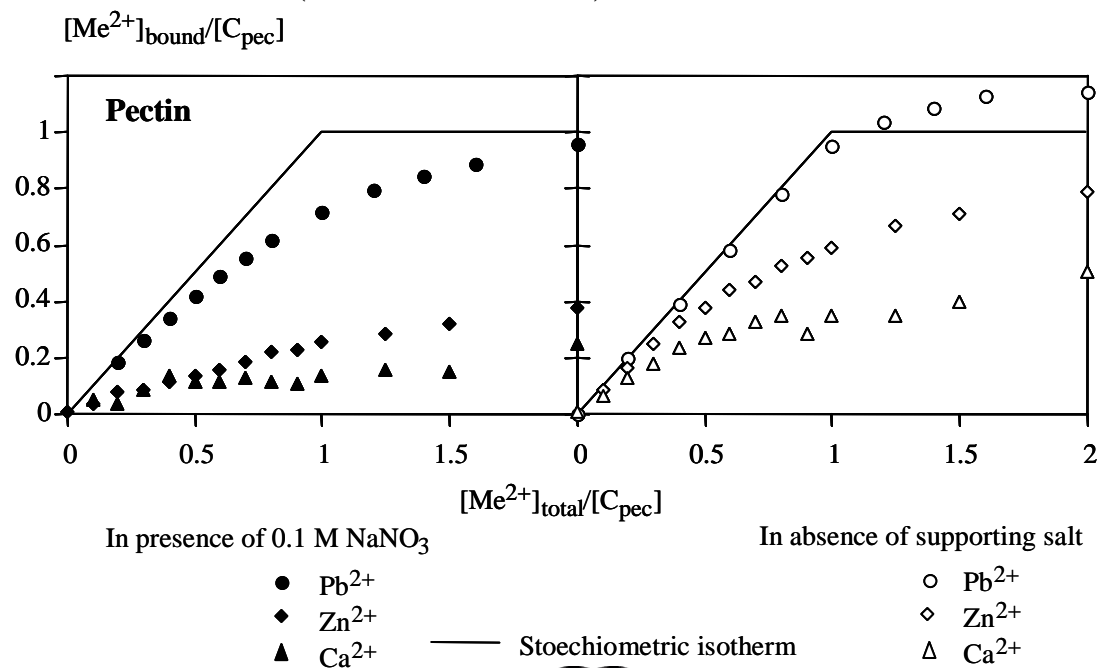




- Réactivité avec autres ions que calcium

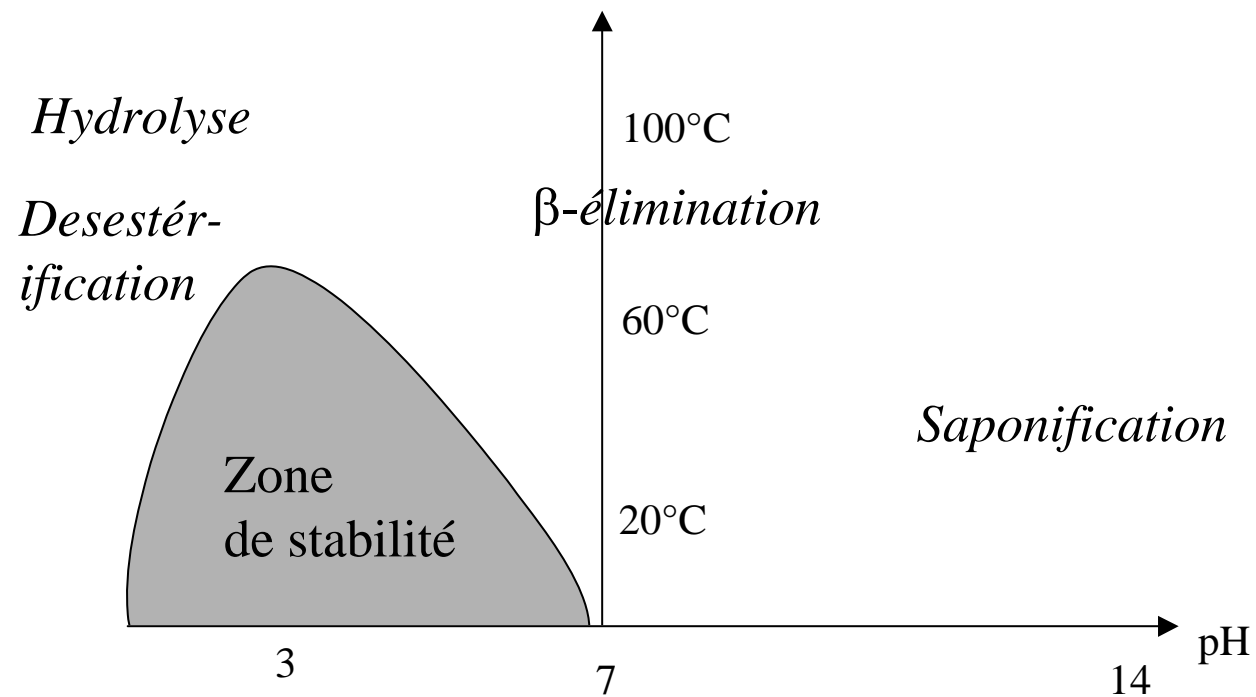
- $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ : précipitation pectines
- Fixation métaux lourds

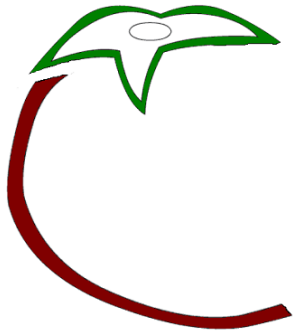
Echelle d'affinité (cations divalents):  $\text{Pb}, \text{Cu} \gg \text{Zn}, \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Ca}$





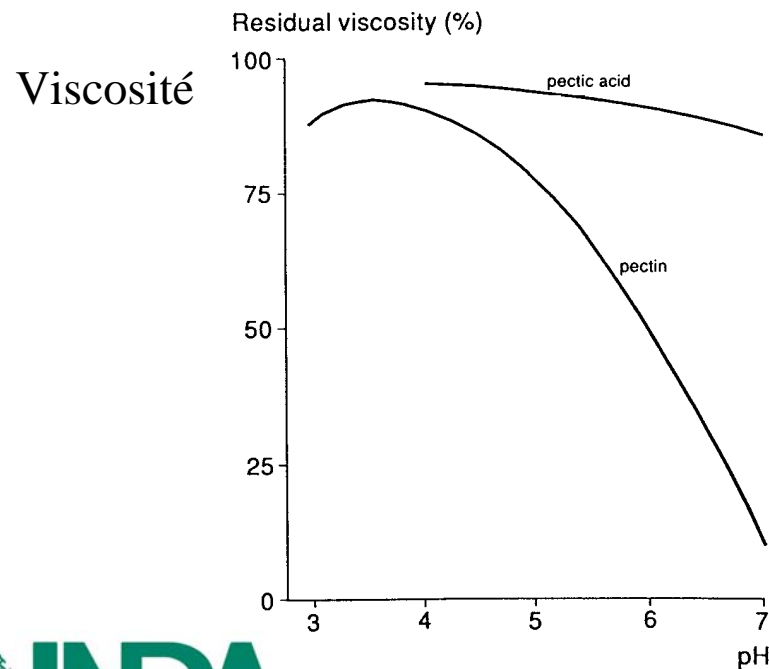
# Stabilité thermique des pectines





# La $\beta$ -élimination

- Clivage non hydrolytique
  - Nécessite un méthyle
  - Favorisée par les pH neutres à alcalins
  - Conduit à une diminution rapide de la masse molaire



Pouvoir réducteur

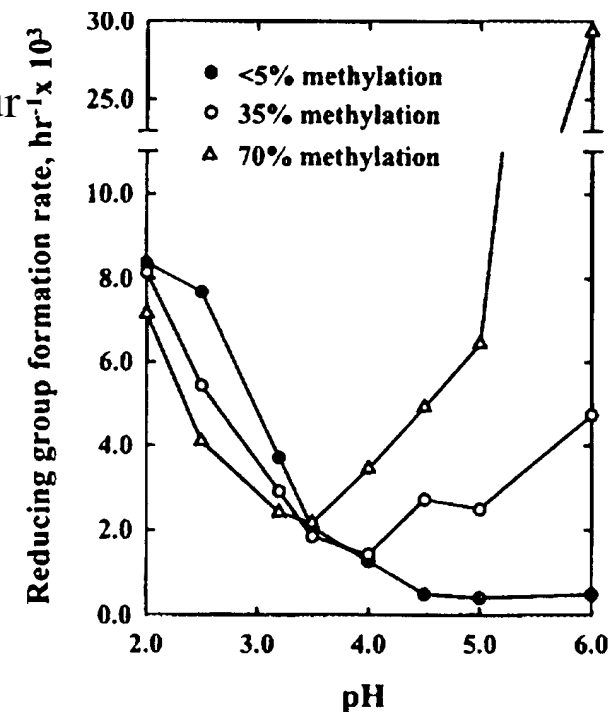
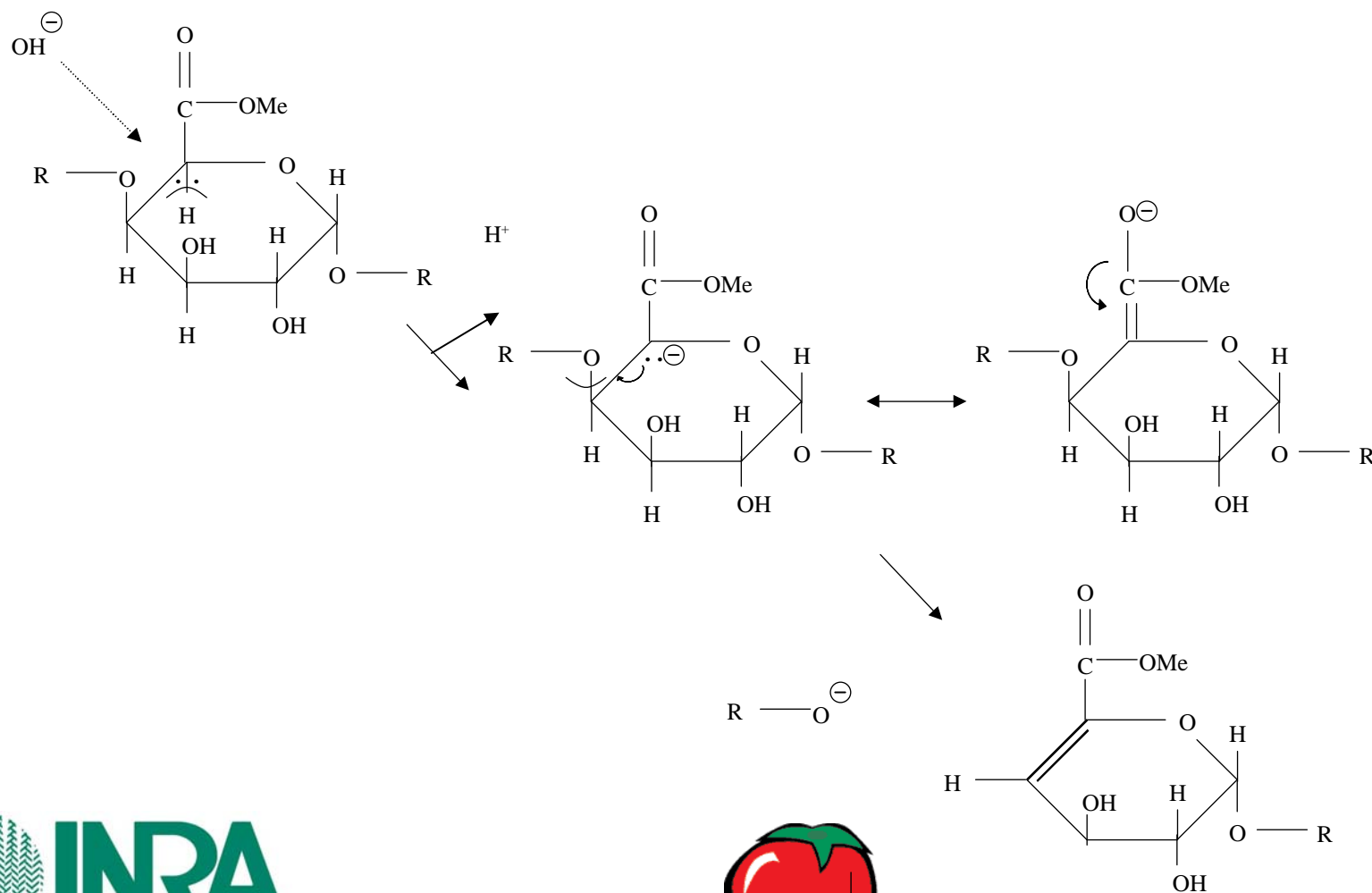


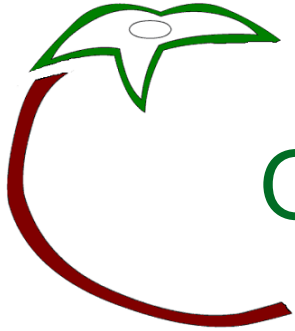
Figure 2 Stability of pectin and pectic acid when heated.





# Mécanisme de la $\beta$ -élimination





# Quelques points non abordés

- Formation de gels covalents
  - Pectines de betterave: réticulation via les acides féruliques
  - Réaction en milieu organique avec dihalogénures d'alkyles
- Pectines amphiphiles
  - Sels d'ammonium « gras »
  - Fixation d'halogénures d'alkyles
- Gélification par réaction avec PME
  - PME active in situ plus calcium
  - PME inactivée

