

# LOCALISATION DES GROUPES ACÉTYL SUR L'O-2 OU O-3 D'OLIGOGALACTURONIQUES PECTIQUES PAR ESI-ITMS

QUEMENER Bernard<sup>1</sup>, CABRERA PINO Juan Carlos<sup>2</sup>, RALET Marie Christine<sup>1</sup>,  
BONNIN Estelle<sup>1</sup> et THIBAUT Jean- François<sup>1</sup>

<sup>1</sup> INRA, Unité de Recherche sur les Polysaccharides, leurs Organisations et Interactions, rue de la Géraudière, BP 71627, 44316 Nantes Cedex 03, France.

<sup>2</sup> Laboratorio de oligosacarinas, Instituto Nacional de Ciencias Agrícolas, Cuba  
[Quemener@nantes.inra.fr](mailto:Quemener@nantes.inra.fr)

Les pectines constituent un des composants majeurs de la paroi primaire et de la lamelle moyenne des dicotylédones. Une connaissance très fine de leur structure est utile pour mieux appréhender leur rôle biologique au sein de la paroi végétale ainsi que leurs propriétés fonctionnelles (propriétés gélifiantes, capacité de fixation d'ions, rétention d'eau...) dans l'industrie alimentaire. Les pectines sont constituées d'une alternance d'homogalacturonanes et de rhamnogalacturonanes porteurs, au niveau du rhamnose, de chaînes latérales de galactanes et d'arabinanes. Une des caractéristiques structurales importantes des pectines est l'estérification des résidus d'acide  $\alpha$ -D-galacturonique par du méthanol et/ou de l'acide acétique<sup>1</sup>. Récemment, la distribution des groupements méthyles au sein de la zone homogalacturonique a été étudiée par la technique d'électrospray couplée à la spectrométrie de masse trappe d'ions (ESI-ITMS), soit directement sur des hydrolysats enzymatiques de pectines<sup>2</sup>, soit après séparation chromatographique (HPAEC) des oligomères pectiques libérés<sup>3</sup>. Très peu de travaux traitant de la localisation précise des acétyl sur l'O-2 ou O-3 des résidus d'acide galacturonique ainsi que sur leur distribution au sein de la zone homogalacturonique ont été réalisés jusqu'ici. Aussi nous avons examiné, dans le cadre de ce travail, les possibilités offertes par la technique ESI-ITMS. Dans ce but, une pectine de betterave commerciale a été hydrolysée par une endopolygalacturonase associée à une pectine méthylestérase et des enzymes dégradant les chaînes latérales (galactanase et arabinanase). Les oligomères d'acide galacturonique partiellement acétylés et méthylés produits ont été ensuite séparés par chromatographie échange d'anions (DEAE-Sépharose CL-6B). L'analyse par ESI-ITMS en mode d'ionisation négative a révélé essentiellement des ions fragments de type Ci et Zj. Les ions Ci, après fragmentation en mode MS<sup>n</sup>, produisent des ions de type <sup>0,2</sup>Ai qui sont des ions diagnostics permettant de déterminer la localisation précise du groupement acétyle sur l'O-2 ou l'O-3 des résidus d'acide galacturonique. La technique ESI-ITMS se révèle ainsi un nouvel outil pour l'étude de la localisation précise de ces groupements mais aussi de la spécificité d'action des enzymes pectolytiques.

[1] A.G.J. Voragen, W. Pilnik, J.-F. Thibault, M.A.V Axelos, C.M.G.C. Renard, In A.M. Stephen & Y. et Dea, Pectins, Food Polysaccharides ( pp. 287-339) 10. London: Marcel Dekker, Chap.10.

[2] R. Körner, G. Limberg, T.M.I.E. Christensen, J.D. Mikkelsen & P. Roepstorff, *Anal. Chem.*, **71** (1999) 1421- 1427.

[3] B. Quéméner, C. Désiré, L. Debrauwer, L. Negroni & M. Lahaye, accepté pour publication dans *Eur. Mass Spectrom.*