

Πολυσακχαρίτες από Κατώτερα Φυτά

Πολυσακχαρίτες από Φύκη

1. Εισαγωγή.....
2. Αλγινικό οξύ, Αλγινικά άλατα
3. Καρραγενάνες.....
4. Άγαρ.....
5. Άλλα πολυμερή.....
6. Βιβλιογραφία.....

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένα από τα πιο χαρακτηριστικά γνωρίσματα των διαφόρων φύλων που απαρτίζουν τα φύκη είναι ότι περιλαμβάνουν εκτός από μονοκύτταρους και πολυκύτταριους μικροοργανισμούς, που σχηματίζουν πολύπλοκους θαλλούς, δηλαδή συσσωματώματα κυττάρων τα οποία είναι ελάχιστα διαφοροποιημένα, εύκαμπτα και δεν περιέχουν λινίνη. Εκτός από ελάχιστες εξαιρέσεις η «μήτρα» που περικλείει τα κύτταρα του φύκου είναι σακχαριτικής φύσης και οι περιεχόμενοι πολυσακχαρίτες είναι πολυμερή ικανά να σχηματίζουν γέλες. Αυτό οφείλεται στο ότι η προσαρμογή στο θαλάσσιο περιβάλλον απαιτεί περισσότερο ευλυγισία από ακαμψία, εφόσον η βαρύτητα δεν ασκεί δράση στα φυτά αυτά, όπως ασκεί στα χερσαία.

Οι τρεις μεγάλες τάξεις φυκών, στις οποίες ανήκουν τα είδη που χρησιμοποιούνται συνήθως έχουν η καθεμία τους ίδιους χαρακτηριστικούς πολυσακχαρίτες: αλγινικό οξύ και φουκάνες στα φαιοφύκη, θειούχες γαλακτάνες (καρραγενάνες και άγαρ) στα ροδοφύκη, και πολύπλοκοι πολυσακχαρίτες, συχνά θειούχοι, στα πράσινα φύκη. Στα φύκη υπάρχουν επίσης και άλλα πολυμερή, όπως κυτταρίνη στα πράσινα φύκη, μαννάνες (*Codium*, *Acetabularia*), ξυλάνες,

ημικυτταρίνες και συστατικά τύπου πηκτίνης. Εκτός από τους δομικούς αυτούς πολυσακχαρίτες, τα φύκη περιέχουν και πολυσακχαρίτες αποθήκευσης: άμυλο στα πράσινα φύκη, άμυλο χαρακτηριστικό των ροδοφυκών, και λαμιναράνη (μια β-(1→3) γλυκάνη) στα φαιοφύκη. Στα φαιοφύκη οι βασικοί μονοσακχαρίτες είναι συχνά πολυόλες: D-μαννιτόλη, D-σορβιτόλη.

Η χρήση φυκών στην ανθρώπινη διατροφή είναι συνήθεια κοινή και γνωστή από παλιά στην Απω Ανατολή: *nori* (φύλλα και νιφάδες από *Porphyra*), *kombu* (από αποξηραμένη *Laminaria*), ή *wakame* (αποξηραμένη *Undaria*) χρησιμοποιούνται ευρέως στην Ιαπωνία. Η αγορά (μερικές δεκάδες εκατοντάδες τόνοι) εφοδιάζεται από καλλιέργειες θαλασσίων φυκών.

Επειδή τα θαλάσσια φύκη είναι φτωχά σε λιπαρά, πλούσια σε μη διασπώμενους πολυσακχαρίτες (30-50%) –υπάρχει η γενική παραδοχή ότι αυτοί ομοιάζουν με τις διαιτητικές ίνες- και πλούσιες σε βιταμίνες και ανόργανα άλατα (αλκάλια και αλκαλικές γαίες υπο μορφή κατιόντων, ιώδιο, σίδηρος) έχουν προκαλέσει ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον στις Δυτικές χώρες. Η κατανάλωσή τους, αν και σχετικά περιορισμένη, αυξάνεται με γοργό ρυθμό σε ορισμένες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Υπάρχουν προδιαγραφές για τουλάχιστον 11 είδη θαλασσίων φυκών, τα οποία έχουν έγκριση για κατανάλωση σαν λαχανικά ή αρτύματα, και τα οποία εμπίπτουν στις εξής παρακάτω κατηγορίες:

1. φαιοφύκη: *Fucus vesiculosus* L. *Ascophyllum nodosum* (L.), *Le Jolis*, *Himanthalia elongata* (L.), *S. Gray*, *Undaria pinnatifida* (Harvey) Suringar
2. πράσινα θαλάσσια φύκη: κυρίως είδη των γενών *Enteromorpha* και *Ulva* (π.χ. *U. lactuca* L.)
3. ροδοφύκη: *Porphyra umbilicalis* (L.) Kützinger, *Palmaria palmata* (L.) Kuntze, *Chondrus crispus* Lingby
4. *Spirulina* sp.

Τα ανωτέρω θαλάσσια φύκη οφείλουν να πληρούν τοξικολογικά κριτήρια: μέγιστο ποσοστό ιωδίου [$<5\text{g/Kg}$], τοξικών μετάλλων [αρσενικό $<3\text{ mg/Kg}$, κάδμιο $<0.5\text{ mg/Kg}$, κασσίτερος και μόλυβδος $<5\text{ mg/Kg}$, υδράργυρος $<0.1\text{ mg/Kg}$], ενώ τα αποξηραμένα θαλάσσια φύκη οφείλουν να πληρούν τα ακόλουθα μικροβιολογικά κριτήρια (ανά g): *E. coli* κοπράνων <10 , αναερόβιοι μικροοργανισμοί <100 , αερόβιοι μικροοργανισμοί $<10^4$, *Clostridium* <1 . Τα θαλάσσια φύκη δεν χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα στην Ευρώπη, όπου χαρακτηρίζονται σαν τρόφιμα σε ορισμένες μόνο χώρες (π.χ. Ιρλανδία, Δανία). Στις Ηνωμένες Πολιτείες η χρήση τους σαν άρτυμα έχει την έγκριση του FDA, στην οποία απαιτείται να πληρούν ανάλογες ποιοτικές προδιαγραφές.

Οικονομικό ενδιαφέρον των θαλασσίων φυκών

Το κυριότερο ενδιαφέρον των θαλασσίων φυκών είναι το γεγονός ότι αποτελούν σημαντική πηγή πολυσακχαριτών με διογκωτικές και ζελατινοποιητικές ιδιότητες: η παγκόσμια παραγωγή της βιομηχανίας κολλοειδών ήταν, στα τέλη της δεκαετίας του 80, 55,000 τόνοι αλγινικά άλατα, καρραγενάνες και άγαρ, κυρίως για χρήση στην τεχνολογία τροφίμων.

Το ενδιαφέρον της φαρμακευτικής εστιάζεται κατά κύριο λόγο στις ρεολογικές ιδιότητες των γελών που παρασκευάζονται από κολλοειδή θαλασσίων φυκών, επίσης όμως στο πιθανό θεραπευτικό ενδιαφέρον των δευτερογενών μεταβολιτών από θαλάσσια φυτά (τερπένια, αλογονωμένα πολυφαινολικά, αζωτούχες ουσίες κ.λ.π.), τα οποία όπως και τα χερσαία φυτά μελετώνται συστηματικά τόσο φυτοχημικά όσο και φαρμακολογικά.

Τα θαλάσσια φύκη έχουν επίσης άλλες εφαρμογές: αφού χρησιμοποιήθηκαν επί μακρόν σαν πηγή αλάτων καλίου και ιωδίου, σήμερα χρησιμοποιούνται στη σύσταση υγρών λιπασμάτων για κήπους, θερμοκήπια και για ορισμένες γεωργικές εφαρμογές¹, για διατροφή, στη βιομηχανία καλλυντικών και στη θαλασσοθεραπεία: «δηθήματα» θαλασσίων φυκών (π.χ. *Undaria*, *Fucus*, *Palmaria*, *Ulva*), «συμπυκνώματα», εκχυλίσματα (σε νερό, έλαια, γλυκόλη), καθώς και κεκαθαρμένα κλάσματα (π.χ. πολυπτιδία από το γένος *Aosa*). Τα «θαυματουργά» αυτά προϊόντα διεκδικούν ιδιότητες, οι οποίες δεν είναι πάντα τεκμηριωμένες (π.χ. «αναδόμηση γηρασμένων ιστών» ή «σύσφιξη»). Τέλος, άλλες εφαρμογές των κολλοειδών βασίζονται στην ικανότητά τους να ακινητοποιούν κύτταρα τα οποία παράγουν μονοκλωνικά αντισώματα ή για την ζύμωση της σαμπάνιας στις φιάλες.

2. ΑΛΓΙΝΙΚΟ ΟΞΥ, ΑΛΓΙΝΙΚΑ ΑΛΑΤΑ

Σύμφωνα με την 3^η έκδοση της Ευρωπαϊκής Φαρμακοποιίας, το αλγινικό οξύ ορίζεται ως «μίγμα πολυουρονικών οξέων [...], το οποίο περιέχει άνω του 19.0% και λιγότερο από 25.0% ομάδες καρβοξυλίου (COOH), υπολογισμένα επί ξηρής ουσίας». Η Ευρωπαϊκή Φαρμακοποιία περιλαμβάνει επίσης μια μονογραφία για το αλγινικό νάτριο.

Πηγές αλγινικού οξέως. Το αλγινικό οξύ είναι στην πραγματικότητα συχνό συστατικό των φαιοφυκών. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει βενθικά ή πελαγικά φύκη με τα παρακάτω χαρακτηριστικά: οι χλωροπλάστες τους περιέχουν χλωροφύλλη Α και χλωροφύλλη C, β-καροτένιο και χαρακτηριστικές ξανθοφύλλες (φουκοξανθίνη), η μεσοκυττάρια ουσία αποτελείται κυρίως από αλγινικά άλατα και φουκάνες και στα χυμοτόπια απαντώνται λαμιναράνες, μαννιτόλη και παράγωγα φλωρογλυκινόλης. Τα φαιοφύκη του γένους *Laminaria* και άλλα συγγενικά *Laminariales* που περιγράφονται με το όρο *keel* είναι τα κυριότερα γένη που χρησιμοποιούνται σήμερα για τη βιομηχανική παραγωγή αλγινικού οξέως και αλγινικών αλάτων. Οι πολυσακχαρίτες αυτοί αντιστοιχούν, ανάλογα με το είδος, την προέλευση και την εποχή, στο 15-40% του ξηρού βάρους.

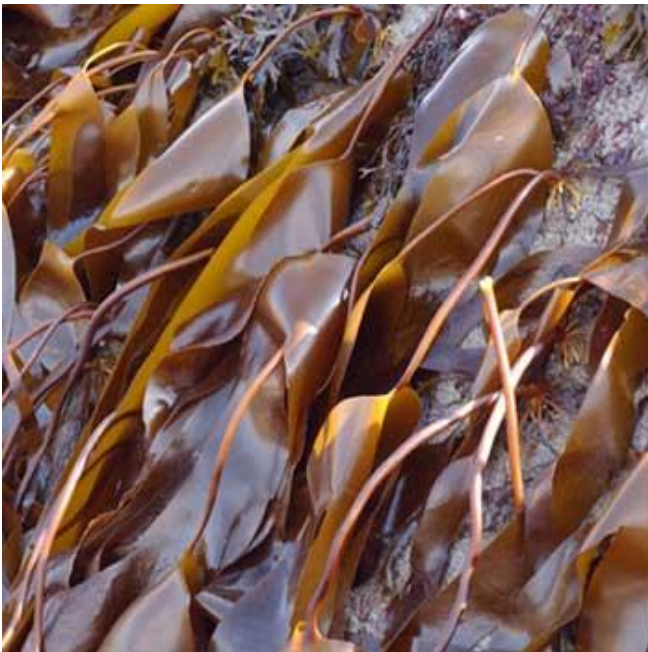
¹ Μεγάλες ποσότητες “maerl” – βελτιωτικό εδάφους, μίγμα από άμμο, όστρακα και θαλάσσια φύκη – χρησιμοποιείται ακόμη στη γεωργία. Το Maerl παρασκευάζεται από κάποια ερυθροφύκη, τα οποία συσσωρεύουν θειικό ασβέστιο, π.χ. *Phymatolithon calcareum* (Pallas) Adey & McKibbin ή *Lithothamnion corallioides* P. Crouan & H. Crouan (Corallinaceae), που συλλέγονται στην Ιρλανδία. Αντίθετα η χρήση στη γεωργία ακατέργαστων θαλασσίων φυκών περιορίζεται σήμερα σε λίγες μικρές παραθαλάσσιες περιοχές.

Άλλα γένη φαιοφυκών που είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή αλγινικού οξέος: είναι τα *Ascophyllum*, *Ecklonia*, *Nereocystis* και *Durvillea*.

Το αλγινικό οξύ παράγεται επίσης από ορισμένους μικροοργανισμούς. Με την πάροδο του χρόνου και εφόσον το κόστος βιοτεχνολογικής προσέγγισης κριθεί αποδοτικό, θα είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν αυτοί οι οργανισμοί (π.χ. *Azotobacter*, *Pseudomonas*), για την παραγωγή εξωπολυσακχαριτών, με τροποποιημένα και ομοιόμορφα δομικά χαρακτηριστικά.

- **LAMINARIAS**, *Laminaria* spp, Laminariaceae
Κυρίως *L. digitata* Lamouroux και *L. hyperborea* (Gunnerus) Fosli

Τα ανωτέρω Laminariales είναι μεγάλα πολυετή θαλάσσια φύκη, με ισχυρή συνοχή, με κυλινδρικό ή κωνικό στέλεχος προσκολλημένο σε βράχους με διακλαδισμένες απολήξεις. Το στέλεχος στην κορυφή είναι διευρυμένο σε πλατύ έλασμα, το οποίο μερικές φορές διαιρείται σε παλαμοειδείς λωρίδες (*L. digitata*), ή άλλοτε είναι λογχοειδές,



και ολόκληρο με κυματοειδή άκρα και με χαρακτηριστική υφή. Τα φύκη *Laminarias* αφθονούν στις ακτές της Μάγχης, όπου καλύπτουν την υποπαλιρροιακή ζώνη, ανάμεσα στη βαθιά παλιρροιακή ζώνη και ένα βάθος περίπου είκοσι μέτρων. Η συλλογή τους γίνεται μηχανικά στις ακτές της Βρετάνης και αποτελούν (στη Γαλλία) την κύρια μάζα ακατέργαστης πρώτης ύλης για τη βιομηχανία κολλοειδών.

Τα δύο ανωτέρω είδη *Laminaria* χρησιμοποιούνται για την παρασκευή στείρας λαμινάριας για χειρουργική χρήση (γαλλική Φαρμακοποιία, 10^η έκδοση): Τα στελέχη καθαρισμένα, μορφοποιούνται σε ειδικό τροχό σε λεία τεμάχια διαμέτρου 2-9 mm.

- **MACROCYSTIS (CALIFORNIA GIANT KELP)**,
Macrocystis pyrifera Agarth., Lessoniaceae

Τα ανωτέρω γιγάντια θαλάσσια φύκη (50 – 100 m) του Ειρηνικού Ωκεανού, έχουν έλασμα



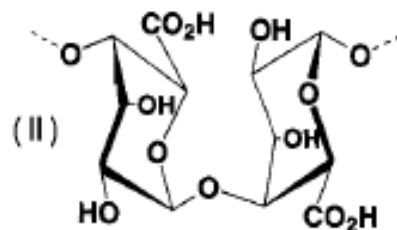
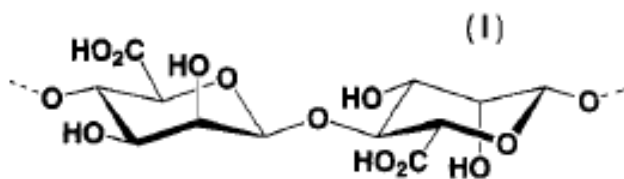
διηρημένο σε μονόπλευρα φυλλάρια, διογκωμένο στη βάση σε μια κύστη κενή, η οποία τους επιτρέπει να επιπλέουν. Η διαίρεση του ελάσματος συνεχίζεται στο στέλεχος δίνοντάς του τελικά διακλαδισμένη όψη. Το είδος *Macrocystis* αφθονεί ιδιαίτερα στις ακτές της Καλιφόρνια, όπου συλλέγονται ετησίως 120,000 (μη αποξηραμένοι) τόνοι, καθώς και στις νότιες θάλασσες.

- **FUCUS**, *Fucus serratus* L., *F. vesiculosus* L., Fucaceae

Τα ανωτέρω πολυετή θαλάσσια φύκη αφθονούν σε εύκρατες και θερμές θαλάσσιες ακτές του βόρειου ημισφαιρίου. Προσκολλώνται στους βράχους με δίσκους προσκόλλησης και σχηματίζουν δέσμες από μεμβρανώδεις, διχοτομημένες λωρίδες. Στο *F. vesiculosus*, δίοικο είδος, μπορεί κανείς να διακρίνει εκατέρωθεν του μέσου «νεύρου» την παρουσία αεροκύστεων, οι οποίες είναι είτε μεμονωμένες είτε ανά ζεύγη και έχουν παχύ τοίχωμα. Ο αποξηραμένος θαλλός των δύο ανωτέρω ειδών είναι εγγεγραμμένος στη 10^η έκδοση της γαλλικής φαρμακοποιίας. Η δρόγη έχει μορφή καφέ-μαύρων ή καφέ-πράσινων θραυσμάτων, με αλμυρή γεύση και χαρακτηριστική θαλασσινή οσμή.



Δομή του αλγινικού οξέως. Το αλγινικό οξύ είναι ένα γραμμικό πολυμερές αποτελούμενο από δύο ουρονικά οξέα, το D-μαννουρονικό (M) και το L-γουλουρονικό (G). Η σύνδεση μεταξύ των μονομερών είναι τύπου β-(1→4). Τα οξέα αυτά μέσα στο πολυμερές βρίσκονται υπό μορφή ομογενών ομάδων πολυ-M ή πολυ-G, οι οποίες χωρίζονται από περιοχές όπου εναλλάσσονται (G-M-G-M). Στη φυσική κατάσταση τα αλγινικά υπάρχουν υπό μορφή μικτών αλάτων (Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) τα οποία κατά ένα μέρος συνδέονται με φουκάνες.



Διαμόρφωση μαννουρονικών (I) και γουλουρονικών (II) ομάδων

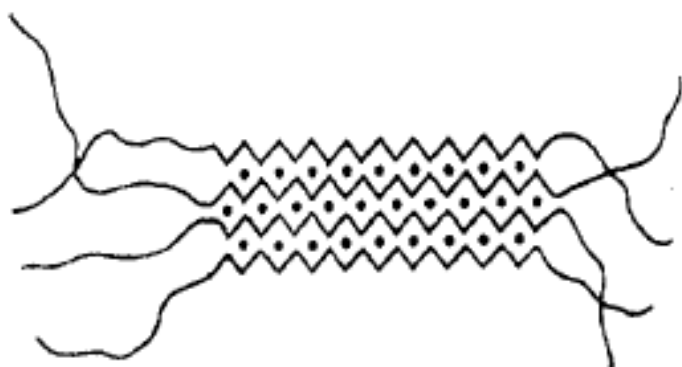
Οι σχετικές αναλογίες των δύο οξέων ποικίλλουν, ανάλογα με τη βοτανική τους προέλευση: στο *M. pyrifera* η αναλογία μαννουρονικό / γουλουρονικό είναι 1,56, στο *Ascophyllum nodosum* Le Jolis 1,85 και στα στελέχη του *L. hyperborea* 0,45. Το μήκος των ομάδων του τύπου I και II, οι αναλογίες και η αλληλουχία τους καθορίζονται επίσης από τη βοτανική προέλευση του δείγματος καθώς και από άλλους παράγοντες, όπως είναι η εποχή συλλογής, η εντόπιση του μέσα στο φύκος (στέλεχος, φύλλωμα). Στο *M. pyrifera*, για παράδειγμα το 40% του αλγινικού οξέος αποτελείται από τμήματα πολυ-M, ενώ στο *L. hyperborea* το 60% αποτελείται από τμήματα πολυ-G.

Παραλαβή αλγινικού οξέως και αλγινικών αλάτων. Το αλγινικό οξύ έχει έντονο πολυανιονικό χαρακτήρα, είναι αδιάλυτο στο νερό και ικανό να σχηματίζει άλατα: ευδιάλυτα άλατα νατρίου, καλίου ή αμμωνίου και αδιάλυτα άλατα ασβεστίου.

Η εκχύλιση των τεμαχισμένων ή κονιοποιημένων θαλλών συνήθως αρχίζει με έκπλυση με οξινισμένο απιονισμένο νερό ώστε να απομακρυνθούν τα ανόργανα άλατα και τα υδατοδιαλυτά σάκχαρα. Ακολουθεί εμβροχή υπό ανάδευση των θαλλών σε ζεστό αλκαλικό διάλυμα (50° C, ανθρακικό νάτριο) η οποία οδηγεί στη διαλυτοποίηση του αλγινικού οξέος. Με διήθηση απομακρύνεται το στερεό υπόλειμμα και με προσθήκη στο διήθημα διαλύματος χλωριούχου ασβεστίου το αλγινικό ασβέστιο καθιζάνει: Το ίζημα αποχρωματίζεται και μετά από απόσμηση είναι δυνατόν να επαναχρησιμοποιηθεί, μετά από καθαρισμό, επαναδιάλυση και καθίζηση που οδηγούν εκ νέου στην παραλαβή αλγινικού οξέως. Το αλγινικό οξύ είναι δυνατόν να απομονωθεί απ'ευθείας με οξίνιση του αλκαλικού διαλύματος: το πολυμερές δεν είναι πια ευδιάλυτο και το διοξείδιο του άνθρακα το οποίο σχηματίζεται το παρασύρει στην επιφάνεια. Με τις δύο παραλλαγές της διαδικασίας παράγονται διάφορα άλατα: νατρίου, καλίου, αμμωνίου, ασβεστίου, ή εναλλακτικά ένας εστέρας (αλγινική προπυλενο-γλυκόλη). Κυριώτερες χώρες παραγωγής είναι η Αγγλία (Σκωτία), Νορβηγία, Κίνα, ΗΠΑ, καθώς και ο Καναδάς, η Ιαπωνία, η Γαλλία, η Χιλή, η Ισπανία.

Ιδιότητες. Τα αλγινικά άλατα μονοσθενών κατιόντων και μαγνησίου, διαλύονται στο νερό σχηματίζοντας ιξώδη κολλοειδή διαλύματα με ψευδοπλαστική συμπεριφορά σε χαμηλές

συγκεντρώσεις. Η προοδευτική προσθήκη δισθενών κατιόντων (ασβεστίου) προκαλεί θερμικά μη αναστρέψιμο σχηματισμό μιας ελαστικής γέλης. Οι δομικές μονάδες γουλουρονικού δημιουργούν μια πτυχωτή διαμόρφωση όπου συνδέονται ιόντα ασβεστίου, ανάμεσα σε παράλληλες αλυσίδα. Η τακτική αυτή αλληλουχία τύπου «αυγοθήκης» εμφανίζεται περιοδικά: σχηματίζεται μια τριδιάστατη διάταξη με οργανωμένες ζώνες, οι οποίες συνδέονται με μονάδες πολυ-M ή πολυ-(M-G). Κατά συνέπεια, η δομή του πολυμερούς είναι ο παράγων που καθορίζει την ρεολογική συμπεριφορά των γελών αλγινικού οξέος. Η αναλογία και το μήκος των σχηματισμών πολυ-G ρυθμίζει τον σχηματισμό και την ισχύ των γελών, οι οποίες παρασκευάζονται παρουσία ασβεστίου².



Σχηματισμός γέλης αλγινικών

Σύνδεση ιόντων ασβεστίου (●) στις μονάδες πολυ-G και σχηματισμός περιοχών σύνδεσης τύπου «αυγοθήκης».

Στην πράξη, η υφή και η ποιότητα της γέλης τροποποιείται με ελαφρά μεταβολή της συγκέντρωσης των ιόντων ασβεστίου (π.χ. η χρήση αλάτων ασβεστίου διαφορετικής διαλυτότητας, η προσθήκη χηλικών παραγόντων). Τα αλγινικά παρουσιάζουν λίγες ασυμβασίες (τεταρτοταγή άλατα αμμωνίου, ιόντα μετάλλων).

Δοκιμασίες. Η ταυτοποίηση του αλγινικού οξέος αποδεικνύεται με την ικανότητα του αλγινικού διαλύματος είτε να διατηρεί το ιξώδες του μετά από προσθήκη χλωριούχου μαγνησίου είτε να σχηματίζει γέλη μετά από προσθήκη χλωριούχου ασβεστίου. Σημειωτέα είναι η χρωστική αντίδραση που γίνεται με θέρμανση παρουσία 1,3-υδροξυναφθαλενίου και υδροχλωρικού οξέος. Η δοκιμασία περιλαμβάνει επίσης μέτρηση των ιόντων χλωρίου (< 1%), ανίχνευση βαρέων μετάλλων στο υπόλειμμα μετά από καύση παρουσία οξειδίου του μαγνησίου και μέτρηση των καρβοξυλομάδων με επανατιτλοδότηση. Το αλγινικό οξύ πρέπει να πληρεί τη δοκιμασία για παρουσία *Escherichia coli* και *Salmonella*. Το ολικό μετρούμενο φορτίο αερόβιων μικροβίων δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 10^3 μικροοργανισμούς ανά γραμμάριο.

² in vivo, οι παλαιότεροι και πιο σκληροί ιστοί, είναι οι πλουσιότεροι σε γουλουρονικό οξύ.

Χρήσεις

- στη φαρμακευτική

- Τα αλγινικά άλατα και το αλγινικό οξύ χρησιμοποιούνται σε παθήσεις του πεπτικού. Κατά κανόνα συνδυάζονται με διττανθρακική σόδα και υδροξείδιο του αλουμινίου και λαμβάνονται μετά το γεύμα. Η οξύτητα του στομάχου ελευθερώνει αλγινικό οξύ, το οποίο σχηματίζει μια αφρώδη γέλη (ελευθερώνεται διοξείδιο του άνθρακα) και δημιουργεί ένα επιπλέοντα φραγμό επάνω στο γαστρικό περιεχόμενο. Η παλινδρόμηση, εάν συμβαίνει, περιορίζεται και η γέλη προστατεύει τον βλεννογόνο του οισοφάγου από τα γαστρικά υγρά. Κατ' αναλογία, οι ανωτέρω πολυσακχαρίτες ενσωματώνονται σε παρασκευάσματα (γαστρικά αντιόξινα) για την συμπτωματική αγωγή διαταραχών που οφείλονται σε παθολογική οξύτητα: παλινδρόμηση, οισοφαγίτιδα, διαφραγματοκήλη και πύρωση (κάψιμο πίσω από το στέρνο από γαστρο-οισοφαγική παλινδρόμηση).

Τα μετά νατρίου άλατα του β-πολυ-D-μαννουρονικού οξέως προτείνονται σαν συμπληρώματα σε δίαιτες περιορισμού θερμίδων κατά τη θεραπεία της παχυσαρκίας. Λαμβάνονται πριν το γεύμα, διογκώνονται στο στομάχι και αύξανουν το αίσθημα του κορεσμού με μικρότερη κατανάλωση τροφής.

- Το αλγινικό ασβέστιο διακινείται επίσης υπό μορφήν αιμοστατικού βάμβακος ή γάζας (επιδέσμου): κατά την επαφή του με αίμα ή εκκρίματα σχηματίζει ινώδη γέλη με αποτέλεσμα την ταχεία αιμόσταση. Τα προϊόντα αυτά χρησιμοποιούνται ευρέως σε εκτεταμένες επιφανειακές αιμορραγίες, υγρά τραύματα, ή σε επίσταξη³, καθώς και στην στοματολογία (σαν αιμοστατικά παρασκευάσματα κατά την εξαγωγή δοντιών). Το αλγινικό ασβέστιο διατίθεται ακόμη υπό μορφήν επιθέματος, καθώς και σαν σκόνη (εκνέφωμα). Χρησιμοποιείται επίσης ως σκόνη επιπάσεως σε αμυχές (στη συμπτωματική θεραπεία δερματικών ελκών).

- Στην φαρμακευτική τεχνολογία τα αλγινικά πολυμερή εκτιμώνται για τις διογκωτικές και συνδετικές τους ιδιότητες (σταθεροποιητές γαλακτωμάτων και εναιωρημάτων), και για την αποσθρωτική τους δράση (παρασκευή δισκίων). Χρησιμοποιούνται ακόμη σε προϊόντα βραδείας αποδέσμευσης (δισκία με υδρόφιλο περίβλημα) και σε προϊόντα ανθεκτικά στη γαστρική οξύτητα (κάψουλες με εντερικό επικάλυμμα). Η κοσμητολογία επωφελείται από τη μαλακτική και ενυδατική τους δράση καθώς, από την ιδιότητά τους να σχηματίζουν υμένιο και από την ικανότητά τους να δίνουν προϊόντα τα οποία απλώνονται εύκολα στο δέρμα και είναι ευχάριστα στην αφή.

- άλλες χρήσεις

Το αλγινικό οξύ και τα αλγινικά άλατα αναγνωρίζονται ως μη τοξικά (τόσο από οξεία όσο και από χρόνια τοξικότητα) και κατά συνέπεια επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται σε τρόφιμα ως πρόσθετα. Στην Ευρώπη φέρουν τους κωδικούς E₄₀₀, E₄₀₁, E₄₀₂, E₄₀₃, E₄₀₄ και E₄₀₅ για το αλγινικό οξύ, τα άλατά

³ ρινορραγία

του μετά νατρίου, καλίου, αμμωνίου και ασβεστίου και την . αλγινική προπυλενογλυκόλη αντίστοιχα. Στη βιομηχανία τροφίμων χρησιμοποιούνται σαν παράγοντες σχηματισμού γέλης, σαν διογκωτικά, σαν γαλακτωματοποιητές, καθώς και για την συγκράτηση υγρασίας. Στην υφαντουργία τέλος χρησιμοποιούνται ευρέως σαν συστατικά που βοηθούν στη βαφή.

Fucus. Ο θαλλός του *Fucus* χρησιμοποιείται στη φυτοθεραπεία με τις ακόλουθες ενδείξεις: παραδοσιακά χρησιμοποιείται σαν βοηθητικό σε δίαιτες αδυνατίσματος. Η ένδειξη «παραδοσιακά» προφανώς βασίζεται στη μη αποδεδειγμένη υπόθεση, με την οποία συνδέεται η πρόσληψη ιωδίου με την υπερέκκριση ορμονών του θυρεοειδή, με συνέπεια τον αυξημένο καταβολισμό του λίπους. Στην ίδια υποσημείωση καθορίζεται ότι ο θαλλός του *Fucus* είναι υπακτικό με διογκωτική δράση, όπως και οι θαλλοί των *Laminaria*, *Chondrus* και *Ascophyllum*. Οι ανωτέρω θαλλοί χρησιμοποιούνται στην συστηματική αντιμετώπιση της δυσκοιλιότητας, ωστόσο στην περίπτωση των φαιοφυκών πρέπει να προσδιορίζεται η μέγιστη συγκέντρωση του δραστικού συστατικού προκειμένου το προϊόν να διαθέτει άδεια κυκλοφορίας. Για παράδειγμα ο WHO συνιστά ως μέγιστη ημερήσια πρόσληψη ιωδίου τα 100 – 140 µg και ανώτατο όριο το 1mg (17 µg/Kg).

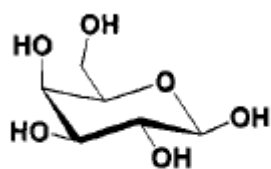
Η μονογραφία της γερμανικής Επιτροπή Ε καθορίζει ότι είναι δυνατόν να χρησιμοποιούνται παρασκευάσματα με *Fucus*, μεταξύ άλλων και για διαταραχές της λειτουργίας του θυρεοειδούς και για παχυσαρκία. Ωστόσο επειδή η αποτελεσματικότητα μιας δοσολογίας μικρότερης των 150 µg/ημερησίως δεν είναι σημαντική για τις ανωτέρω ενδείξεις, ενώ δοσολογίες μεγαλύτερες των 150 µg είναι επικίνδυνες γιατί μπορούν να προκαλέσουν ή να επιδεινώσουν προϋπάρχοντα υπερθυρεοειδισμό, η επιτροπή δεν συνιστά την χρήση των προϊόντων αυτών.

Ο κίνδυνος από υπερδοσολογία ιωδίου με τα προϊόντα από θαλάσσια φύκη δεν είναι αμελητέος: εφόσον η ημερήσια πρόσληψη υπερκαλύπτει τις ανάγκες, η μακροχρόνια λήψη συμπληρωμάτων, ακόμη και σε μικρές ποσότητες, μπορεί να προκαλέσει συμπτώματα θυρεοειδισμού σε ευαίσθητα άτομα. Κατά την εγκυμοσύνη είναι προτιμότερο να μην χορηγούνται τα προϊόντα αυτά, αλλά και κατά το θηλασμό, εφόσον το ιώδιο διέρχεται στο μητρικό γάλα. Πολλοί συγγραφείς συμβουλεύουν να μην χορηγούνται προϊόντα με *Fucus* στα παιδιά. Γενικότερα, προϊόντα που περιέχουν ιώδιο δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται χωρίς τη συμβουλή ειδικού.

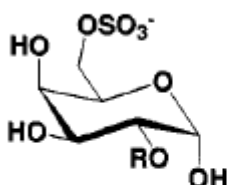
Εξαιτίας της δυνατότητάς τους να συσσωρεύουν μεταλλοειδή και βαρέα μέταλλα, τα θαλάσσια φύκη απαιτούν τη μέγιστη επαγρύπνηση σχετικά με την προέλευση τους και την εφαρμογή ουσιαστικού ποιοτικού ελέγχου. Αυτό ακριβώς απεικονίζεται σε πρόσφατη μονογραφία της γαλλικής φαρμακοποιίας: ανώτατα όρια βαρέων μετάλλων και αρσενικού, ποσοτικός έλεγχος για κάδμιο με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (maximum 5 ppm). Στη Γαλλία εγκεκριμένα προϊόντα με *Fucus* πρέπει να περιέχουν συνολικά επίπεδα ιωδίου μεταξύ 0.03% και 0.2%. Η συγκέντρωση ιωδίου σε προϊόντα από θαλάσσια φύκη ποικίλει ευρέως και ελαττώνεται ταχέως κατά την αποθήκευση.

3. ΚΑΡΡΑΓΕΝΑΝΕΣ

Οι καρραγενάνες, παραλαμβάνονται από διάφορα θαλάσσια φύκη των οικογενειών Rodophyceae, Gigartinaceae, Solieraceae, Hyrpeaceae και Furcellariaceae, μετά από κατεργασία με θερμό ύδωρ και καθίζηση με αιθανόλη, μεθανόλη, προπανόλη-2 ή υδροξείδιο του καλίου. Πρέπει να περιέχουν από 15% μέχρι 40% θείο, εκφρασμένο σε θειικά άλατα.

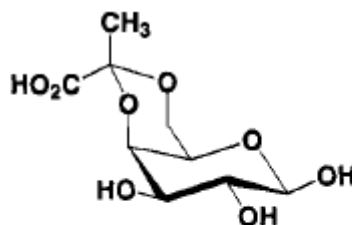


β -D-Galactose



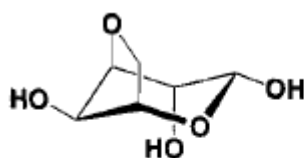
R = H : α -D-Galactose-6-sulfate

R = SO₃⁻ : α -D-Galactose-2,6-disulfate

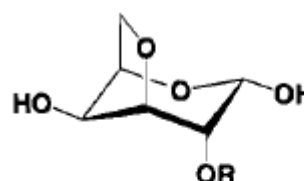


4,6-Carboxyethylidene- β -D-galactose

Δομικές μονάδες
θειούχων γαλακτανών
από ροδοφύκη



3,6-Anhydro- α -L-galactose



R = H : 3,6-Anhydro- α -D-galactose

R = SO₃⁻ :

3,6-Anhydro- α -D-galactose-2-sulfate

Πηγές καρραγενάνης. Πηγές καρραγενανών για τη βιομηχανία αποτελούν διάφορα είδη της οικογένειας Rodophyceae. Τα φύκη αυτά χαρακτηρίζονται από την παρουσία αμύλου έξω από τα πλαστίδια (άμυλο χαρακτηριστικό των ροδοφυκών με δομή τύπου αμυλοπηκτίνης), εστέρων γλυκερόλης, χλωροφύλλης A και D, καθώς και χαρακτηριστικών χρωστικών, οι οποίες απορροφούν την κυανοπράσινη και πράσινη ακτινοβολία (φυκομπιλιπρωτείνες: φυκοερυθρίνες και άλλα αντίστοιχα προϊόντα). Η ζήτηση για καρραγενάνες καλύπτεται στο μεγαλύτερο μέρος της με εκχυλίσματα του *Chondrus crispus*, κυρίως στον Καναδά (Νέα Σκωτία), καθώς και με εκχυλίσματα άλλων ειδών Rodophyceae (*Eucheuma*, *Gymnogongrus*, *Ahnfeltina*, *Gigartina*), κυρίως στη Δανία και τις Ηνωμένες Πολιτείες.

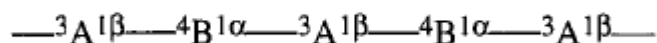
- **CHONDRUS**

Chondrus crispus Lingby, Gigartinaceae

Το θαλάσσιο αυτό φύκος, γνωστό και σαν «ιρλανδικός λειχήνας», έχει μικρό μέγεθος και διακλαδισμένο θαλλό. Προσκολλάται σε βράχους των ακτών του Ατλαντικού Ωκεανού και της

Μάγλης, όπου και συλλέγεται χειρωνακτικά. Το είδος είναι δυνατόν να καλλιεργηθεί επίσης σε δεξαμενές.

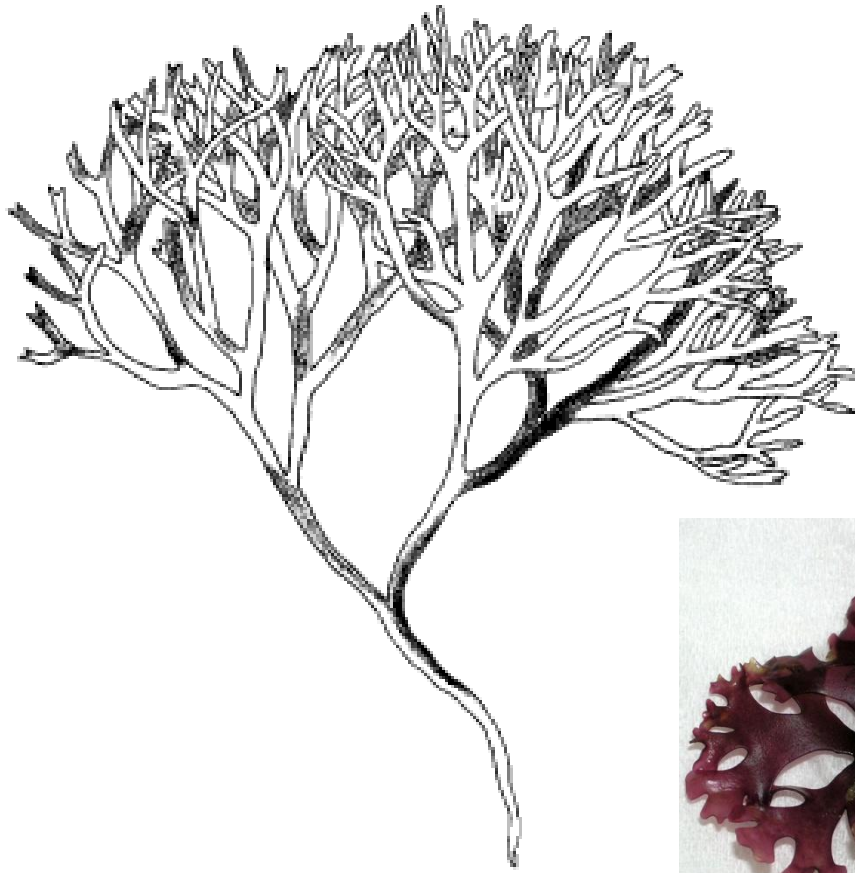
Δομή των καρραγενανών. Πρόκειται για γαλακτάνες ή πολυμερή D- γαλακτόζης, με υψηλό ποσοστό θεικών ομάδων. Είναι ανιόντα με πολυάριθμους ηλεκτρολύτες και έχουν μοριακό βάρος από 10^5 μέχρι 10^6 . Όλες οι καρραγενάνες έχουν γραμμική δομή τύπου $(AB)_n$, με αλληπάληλους δεσμούς τύπου $1 \rightarrow 3$ και $1 \rightarrow 4$, όπου A και B είναι μονάδες γαλακτοπυρανόζης.



Οι μονάδες A και B φέρουν πάντα θεική ομάδα, στη θέση 2 ή 4 για την A και στη θέση 2 ή 6 (ή και στις δύο) για την B. Η μονάδα B είναι δυνατόν να είναι η D- γαλακτόζη ή εσωτερικός αιθέρας 3,6-ανυδρο-D-γαλακτόζη.

Διακρίνονται επτά τύποι καρραγενάνης, ανάλογα με το είδος της αλληλλουχίας. Οι δομές των επαναλαμβανόμενων μονάδων (ι, κ, λ, μ, ν, ξ) συνοψίζονται στον κατωτέρω πίνακα:

A units	B units	carrageenan
D-galactose 4-sulfate	D-galactose 6-sulfate	μ
	D-galactose 2,6-disulfate	ν
D-galactose 2-sulfate	3,6-anhydro-D-galactose	κ
	3,6-anhydro-D-galactose 2-sulfate	ι
	D-galactose 2-sulfate	ξ
	D-galactose 2,6-disulfate	λ
	3,6-anhydro-D-galactose 2-sulfate	θ



Chondrus crispus Lingby and *Gigartina* sp.

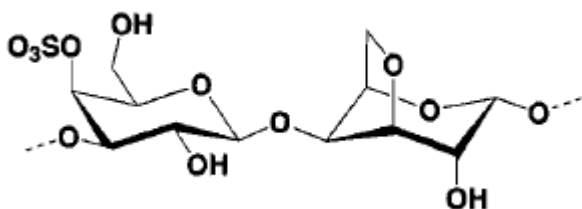
Η δομική ποικιλία των καρραγενανών σχετίζεται με τα είδη από τα οποία προέρχονται, καθώς και από παράγοντες όπως – για το *Chondrus crispus* τουλάχιστον- η εναλλαγή των γενεών:

-ο σχηματισμός εσωτερικού αιθέρα μεταξύ μονάδων Β (3,6-ανυδρο-D-γαλακτόζη) και ο σχηματισμός θειικών ημι-εστέρων, στους οποίους συμμετέχουν οι 4-υδροξυλομάδες των μονάδων Α είναι χαρακτηριστικά του απλοειδούς γαμετόφυτου.

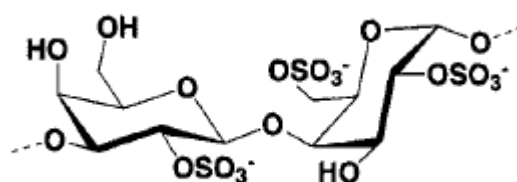
-η παρουσία θειικών ομάδων στη θέση 2 της μονάδας Α συναντάται στο διπλοειδές τετρασποριόφυτο.

Η κυριότερη καρραγενάνη από σποριόφυτα είναι κατά κανόνα η λ- καρραγενάνη, ενώ η κ- καρραγενάνη επικρατεί στα γαμετόφυτα.

Οι μεταβλητότητα στην περιεχόμενη 3,6-ανυδρο-D-γαλακτόζη, η οποία παρατηρείται στην καρραγενάνη από γαμετόφυτα φαίνεται ότι συνδέεται με τον ποικίλοντα βαθμό μετατροπής μεταξύ των δομών τύπου μ και ν (που θεωρούνται ως οι πρόδρομες) και των δομών χωρίς θειικές ομάδες, κ και ι αντίστοιχα. Φαίνεται ότι το ποσοστό μετατροπής (πιθανότατα ενζυματικής) υπόκειται στην επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών. Επίσης η αναλογία σποροφύτων και γαμετοφύτων σε ένα πληθυσμό εξαρτάται από το βάθος καθώς και τη γεωγραφική προέλευση και το είδος. Στην πραγματικότητα οι καρραγενάνες είναι υβρίδια πολυμερών: φαίνεται ότι δεν υπάρχει καρραγενάνη, η οποία να σχηματίζεται με την επανάληψη μιας και μόνο δισακχαριτικής μονάδας.



κ- καρραγενάνη



λ-καρραγενάνη

Ιδιότητες των καρραγενανών. Από τη δομή των καρραγενανών εξαρτάται η ικανότητά τους να σχηματίζουν γέλες, καθώς και οι ιδιότητες των παραγόμενων γελών.

Οι κ- και οι ι- καρραγενάνες διαλύονται εύκολα σε ζεστό νερό: η μακρομοριακή αλυσίδα κατανέμεται ομοιόμορφα στο χώρο υπό τη μορφή τυχαίας σπείρας. Σε συνήθη θερμοκρασία τμήματα συμμετρικά των μορίων συνδέονται σε διπλές έλικες, οι οποίες σταθεροποιούνται με ασθενείς δεσμούς μεταξύ των αλυσίδων, με αποτέλεσμα το σχηματισμό γέλης θερμικά αναστρέψιμης. Η εμφάνιση ασυμμετρίας στο πολυμερές δημιουργεί συστροφές, οι οποίες εξαναγκάζουν κάθε αλυσίδα να συνδέεται με άλλες γειτονικές, σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο σύμπλεγμα, υπεύθυνο για τη συνοχή της γέλης. Στην περίπτωση των ι-καρραγενανών οι θειικές ομάδες που βρίσκονται στην εξωτερική πλευρά των διπλών ελίκων τις εμποδίζουν με ηλεκτροστατική άπωση να συνδεθούν μεταξύ τους και έτσι η σχηματιζόμενη γέλη είναι ελαστική

και δεν συναιρείται. Στην περίπτωση των κ-καρραγενανών σχηματίζουν διπλές έλικες οι οποίες λόγω απουσίας θειικών ημιεστέρων στη θέση 2 της μονάδας Β μπορούν να συναθροίζονται: η παραγόμενη γέλη είναι άκαμπτη, εύθραστη και οδηγείται σε συναίρεση.

Τα διαλύματα της λ-καρραγενάνης δεν δημιουργούν γέλη. Οι ημιεστερικές ομάδες στις θέσεις 2 και 6 της Β μονάδας εμποδίζει το σχηματισμό ελικοειδών δομών. Είναι διαλυτή σε κρυο νερό και το μόνο που δίνει είναι πολύ ιξώδη διαλύματα.

Οι καρραγενίνες αλληλεπιδρούν με γαλακτομαννάνες που ενισχύουν τη συνοχή της γέλης. Αλληλεπιδρούν επίσης με τις πρωτεΐνες, ιδιαίτερα εκείνες του γάλακτος με τις οποίες σχηματίζουν συγκεκριμένες ιοντικές αλληλεπιδράσεις. Έχουν λίγες ασυμβασίες (ζελατίνη σε όξινα μέσα , τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα) και η σταθερότητα των πηκτωμάτων τους είναι καλή.

Παραγωγή των καρραγενανών. Αν και η αρχή της εξαγωγής είναι απλή, η τεχνολογική εφαρμογή της απαιτεί ουσιαστική τεχνογνωσία. Μετά από ένα πλύσιμο που αποβάλλει διάφορα υπολείμματα και ανόργανα στοιχεία, τα φύκια εκχυλίζονται με ελαφρώς αλκαλικό θερμό νερό. Τα υπολείμματα των θαλλών φιλτράρονται υπό πίεση και απορρίπτονται. Το υπερκείμενο νερό συμπυκνώνεται μερικώς και προστίθεται μια αλκοόλη (παραδείγματος χάριν προπανόλη 2) για να κατακρημνίσει τον πολυσακχαρίτη. Οι καρραγενάνες ξεραίνονται, και αλέθονται. Εάν είναι απαραίτητο, η καρραγενάνη μπορεί να κλασματωθεί σε συστατικά (στο εργαστήριο) με την εκλεκτική καθίζηση της κ-καρραγενάνης με χλωριούχο κάλιο, αφήνονταςτο λ-κλάσμα σε διάλυση.

Δοκιμές. Μεταξύ των πολυάριθμων ποιοτικών και ποσοτικών προσδιορισμών που ζητούνται από τη φαρμακοποιία ορισμένες είναι οι ακόλουθες:

- χαρακτηρισμός γαλακτόζης (με TLC) μετά από τη θειική όξινη υδρόλυση του πολυμερούς
- εκτίμηση του ιξώδους ενός διαλύματος 15 g/L στους 75°C
- δοκιμή ορίων για βαρέα μέταλλα
- υπόλειμμα στη μεθανόλη και την προπανόλη 2 (με ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ: <0.1 %)
- ποσοτικός προσδιορισμός των θειικών ομάδων με υπερχλωρικό βάριο.

Χρήσεις των καρραγενανών. Η φαρμακευτική βιομηχανία αξιοποιεί των ιδιοτήτων των πηκτωμάτων για τις εφαρμογές στη φαρμακευτική τεχνολογία (π.χ., μορφοποίηση κρεμών και γαλακτωμάτων), καθώς επίσης και για τις θεραπευτικές εφαρμογές ή για το διαβητη: συμπτωματική αντιμετώπιση της δυσκοιλιότητας (αυξάνει τον όγκο των κοπράνων), προστασία του εντερικού βλεννογόνου, χρήση ως συμπλήρωμα σε δίαιτες περιορισμένων θερμίδων (αυξάνουν την αίσθηση του κορεσμού). Οι καρραγενίνες χρησιμοποιούνται επίσης στη μορφοποίηση προϊόντων υγιεινής και καλλυντικών: οδοντόπαστες, σαμπουάν, αλοιφές, κρέμες, πηκτώματα, λοσιόν, και ούτω καθ'εξής.

Οι πρόσθετες χρήσεις των καρραγενανών είναι ουσιαστικά όλες στην περιοχή τροφίμων. Αυτά τα πολυμερή σώματα (κ και ι-καρραγενάνες), που δεν απορροφώνται, δεν πέπτωνται, και είναι μη τοξικές ουσίες (E407), ενσωματώνονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις σαν:

-παράγοντες σχηματισμού γέλης, σταθεροποιητές, ανασταλτικοί παράγοντες της κρυστάλλωσης παγωτού, κλπ, σε γαλακτοκομικά προϊόντα (όπου εκμεταλλεύονται την αλληλεπίδραση με τις πρωτεΐνες γάλακτος), και επίσης σε υδατικά προϊόντα

- ως σταθεροποιητές ή πυκνωτικά μέσα σε γαλακτώματα (λ-καρραγενίνες).

4. ΑΓΑΡ

Σύμφωνα με την 3η έκδοση της ευρωπαϊκής Φαρμακοποιίας, το άγαρ «αποτελείται από πολυσακχαρίτες από διάφορα είδη Rhodophyceae / ροδοφύκη, κυρίως του γένους *Gelidium*. Παραλαμβάνεται με εκχύλιση, μετά από κατεργασία των φυκών με βραστό νερό. Το εκχύλισμα διηθείται εν θερμώ, συμπυκνώνεται και ξηραίνεται».

Πηγές άγαρ. Όπως και οι καρραγενάνες, το άγαρ εκχυλίζεται από τους θαλλούς διαφόρων ειδών Rhodophyceae. Μεταξύ των πολυάριθμων ειδών που χρησιμοποιούνται είναι εκείνα του γένους *Gelidium*, που προέρχονται από θάλασσες εύκρατων και θερμών περιοχών, και τα οποία έχουν περοειδή διακλάδωση (*G. corneum* [Hudson] Lamouroux, *G. amansii* Lamouroux). Αναφέρονται επίσης διάφορα είδη *Gracilaria* (*G. confervoides* Greville από τις βόρειες ακτές του Ατλαντικού, *G. lichenoides* Agardh de Java) καθώς και ωρισμένα είδη των γενών *Gelidiella* και *Pterocladia*.

Όλα τα ανωτέρω είδη είναι μικρού μεγέθους και αναπτύσσονται προσκολλημένα σε βράχους. Η παραγωγή άγαρ, γινόταν κατ' αρχήν στην Ιαπωνία, σήμερα ωστόσο γίνεται και σε πολλές άλλες χώρες, όπως: Κορέα, Ισπανία, Πορτογαλία, Μαρόκο, Χιλή, Μεξικό, Ην Πολιτείες, Αυστραλία και Νέα Ζηλανδία.

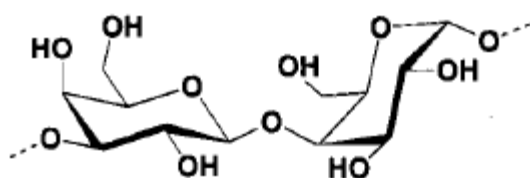
Τα θαλάσσια φύκη συλλέγονται στο φυσικό τους περιβάλλον ή καλλιεργούνται σε τεχνητό υπόστρωμα και, παραδοσιακά, ξηραίνονται στον ήλιο πριν υποστούν κατεργασία. Στη συνέχεια πλένονται με νερό και εκχυλίζονται εν θερμώ. Το διάλυμα διηθείται, οπότε το στερεό υπόλειμμα απορρίπτεται, καταψύχεται, οπότε διαχωρίζονται οι δύο φάσεις και απομακρύνεται το μεγαλύτερο μέρος του υπερκείμενου νερού. Τέλος το προϊόν εκπλένεται, αποχρωματίζεται, ξηραίνεται και κονιοποιείται.

Δομή του άγαρ.

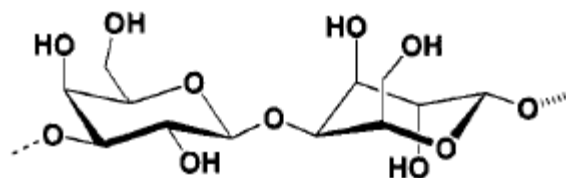
Ο πολυσακχαρίτης αυτός είναι γαλακτάνη με πολύπλοκη δομή, και στο παρελθόν θεωρείτο μίγμα δύο κλασμάτων, της αγαρόζης και της αγαροπηκτίνης. Στην πραγματικότητα είναι ένα

μεταβλητό μίγμα ενδιάμεσων δομών μεταξύ τριών ακραίων μορφών: αγαρόζη, πυροσταφυλικής αγαρόζης και μιας μορφής με πολλές θειικές ομάδες, χωρίς πολλούς εσωτερικούς αιθέρες.

Η αγαρόζη είναι γραμμικό πολυμερές, με λίγες θειικές ομάδες και έχει γραμμική δομή τύπου (AB)_n με εναλλασσόμενους 1→3 – 1→4 δεσμούς, στους οποίους οι ομάδες A είναι D-γαλακτόζη μερικώς μεθυλιωμένη και οι ομάδες B είναι D-γαλακτόζη υπό μορφήν L εναντιομερούς (σχεδόν πάντα τύπου 3,6-ανυδρη L-γαλακτόζη).



sequence:
 ---(1→3)-β-D-gal-(1→4)-α-D-gal---
 (Carrageenans)



sequence:
 ---(1→3)-β-D-gal-(1→4)-α-L-gal---
 (Agar)

Η πυρουβική αγαρόζη είναι επίσης πτωχή σε θειικές ομάδες και περιέχει μεγάλη αναλογία εσωτερικών ανυδριτών (3,6). Ένα μικρό ποσοστό των ομάδων A είναι 4,6-O-(1-καρβοξυαιθυλιδανο) - D-γαλακτόζη, όπου τα υδροξύλια των ανθράκων C-4 και C-6 είναι δεσμευμένα σε μια κυκλική κετάλη η οποία σχηματίζεται μετά από αντίδραση με το πυροσταφυλικό οξύ. Οι αναλογίες των διαφόρων μορφών ποικίλουν ανάλογα με το παραγωγό είδος.

Χαρακτηριστικά, δοκιμασίες, ιδιότητες και χρήσεις. Το άγαρ-άγαρ διακινείται υπό μορφήν ημιδιαφανών και ανθεκτικών ταινιών ή νιφάδων άχρωμων ή με χρώμα ανοιχτό κίτρινο. Χαρακτηρίζεται από μια παροδική χρώση παρουσία ιωδίου και από την καθίζηση θειικών ιόντων μετά από θέρμανση σε όξινο περιβάλλον. Διαλυόμενο σε ζεστό νερό (διάλυμα 1%) το άγαρ σχηματίζει γέλη στους 30-35°C, η οποία υγροποιείται σε θερμοκρασία ανώτερη των 80 °C. Η δοκιμασία ανίχνευσης περιλαμβάνει τον καθορισμό του δείκτη διόγκωσης (>10 και περίξ του 10% της αναγραφόμενης στη συσκευασία τιμής), τον καθορισμό του ολικού ποσοστού τέφρας (<5%), της απώλειας κατά την ξήρανση (<20%), καθώς και την ανίχνευση παρουσίας ζελατίνης (έλλειψη θολότητας παρουσία πικρικού οξέος) και τον υπολογισμό του ποσοστού συστατικών αδιάλυτων σε οξινομένο νερό (<1%). Το άγαρ πρέπει να ανταποκρίνεται στον έλεγχο για *Escherichia coli* και για σαλμονέλα. Το ανώτερο επιτρεπόμενο ολικό ποσοστό βιώσιμων αερόβιων δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 10³ μικροοργανισμούς/g.

Το άγαρ διαλύεται σε ζεστό νερό και με ψύξη σχηματίζει παχύρρευστες γέλες: η αγαρόζη σχηματίζει δομές σε διπλή έλικα, οι οποίες συσσωματώνονται σε ένα τρισδιάστατο πλέγμα ικανό να συγκρατεί μόρια νερού. Δεν είναι αφομοιώσιμο, δεν υφίσταται ζύμωση και είναι μη τοξικό, ώστε να μπορεί να χρησιμοποιείται σαν μηχανικό υπακτικό το οποίο δρα με αύξηση του όγκου και της υγρασίας του εντερικού περιεχομένου και ρυθμίζει τις κενώσεις. Είναι ακόμη δυνατόν να

χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή σκευασμάτων για την προστασία του γαστρεντερικού συστήματος.

Στη βακτηριολογία το άγαρ χρησιμοποιείται κλασικά σαν υπόστρωμα για τις καλλιέργειες και για την παραγωγή φυτών *in vitro*. Στη βιοχημεία χρησιμοποιείται για την παρασκευή ανθεκτικής γέλης με πολυάριθμες χρήσεις: μόνη ή σε συνδυασμό με πολυακρυλαμίδιο χρησιμοποιείται σαν στατική φάση στη χρωματογραφία αποκλεισμού, ενώ μετά από ενοφθαλμισμό με διάφορα συστατικά στη χρωματογραφία συγγένειας. Επίσης είναι υπόστρωμα / στατική φάση στην ηλεκτροφόρηση και σε διάφορες ανοσολογικές τεχνικές. Όπως και άλλα υδροκολλοειδή φυτικής προέλευσης, το άγαρ-άγαρ είναι εγκεκριμένο πρόσθετο υφής (E₄₀₆) και χρησιμοποιείται στην τεχνολογία τροφίμων.

5. ΑΛΛΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΩΜΑΤΑ

Furcellaran

Αυτό το πολυμερές σώμα έχει δομή παραπλήσια με αυτήν της κ-καρραγενάνης. Απομονώνεται από το *Furcellaria fastigiata* (L.) Lamoureaux, ένα μικρό κόκκινο φύκος άφθονο στις κρύες θάλασσες (Δανία, Σουηδία). Οι ρεολογικές ιδιότητες των διαλυμάτων του το καθιστούν χρήσιμο στις ζωοτροφές. Υποστηρίζεται μερικές φορές από τους φυτοθεραπευτές (Δανικό αγάρ).

Fucans

Οι φουκάνες είναι θειωμένοι πολυσακχαρίτες που βρίσκονται στο μεσοκυττάριο χώρο των Phaeophyceae. Σχηματίζουν μια ομάδα ετερογενών πολυμερών, που αποτελούνται κυρίως από L-φουκόζη, D-ξυλόζη, και D-γλυκουρονικό οξύ, και μπορεί να υπάρχουν σε φυσική κατάσταση ως πρωτεογλυκάνες.

Αυτοί οι πολυσακχαρίτες έχουν αντιπηκτική δράση όπως ένας άλλος θειούχος πολυσακχαρίτης-η ηπαρίνη-και αυτό παρά τις χαρακτηριστικές δομικές διαφορές (π.χ., απουσία αζώτου, διαφορετικών δεσμών, μεγαλύτερου μοριακού βάρους). Ο προτεινόμενος μηχανισμός της δράσης είναι επίσης διαφορετικός.

Διάφορες φουκάνες έχουν παρουσιάσει επίσης ενδιαφέρουσες αντιογκογόνους ιδιότητες σε μερικά πειραματικά μοντέλα. Η δράση τους φαίνεται συνδεδεμένη με την ενεργοποίηση μιας μη εξειδικευμένης ανοσολογικής απόκρισης.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Boisson-Vidal, C, Collic-Jouault, S., Fischer, A.M., Tapon-Brethaudiere, J., Sternberg, C., Durand, P. and Jozefonvicz, J. (1991). Biological Activities of Fucans Extracted from Brown Seaweeds, *Drugs Fut.*, **16**,539-545.
- Bowen, I.H. and Cubbin, I.J. (1997). *Fucus vesiculosus* and Allied Brown Algae, in "Adverse Effects of Herbal Drugs", (De Smet, P.A.G.M., Keller, K., Hansel, R. and Chandler, R.E, eds.), vol. 3, p. 37-50, Springer-Verlag, Berlin.
- Johnson, EA., Craig, D.Q.M. and Mercer, A.D. (1997). Characterization of the Block Structure and Molecular Weight of Sodium Alginates, *J. Pharm. Pharmacol.*, **49**, 639-643.

- Le Luyer, B., Mougenot, J.F., Mashako, L., Chapoy, P., Olives, J.P., Morali, A., Chevallier, B., Ginies, J.L., Dupont, C, Dagonne, Moo Juifbielsky, M.C and Morer, I. (1992). Etude multicentrique de l'alginate de sodium dans le traitement des regurgitations du nourrisson, *Ann. Pidiatr. (Paris)*, **39**, 635-640.
- Mabeau S. and Fleurence, J. (1993). Seaweed in Food Products: Biochemical and Nutritional Aspects, *Trends Food Sci. Technol.*, **4**, 103-107.
- Matsuhiro, B. and Urzua, C. C (1992). Heterogeneity of Carrageenans from *Chondrus crispus*, *Phytochemistry*. 31,531-534.
- Michel, A.S., Mestdagh, M.M. and Axelos, M.A.V. (1997). Physico-chemical Properties of Carrageenan Gels in Presence of Various Cations, *Int. J. Bioi. Macromol.*, **21**,195-200.
- Michel, C and Macfarlane G.T. (1996). Digestive Fates of Soluble Polysaccharides from Marine Macroalgae: Involvement of the Colonic Microflora and Physiological Consequences for the Host, *J. Appl. Bacteriol.*, **80**, 349-369.
- Milford, CA., Bleach, N.R., Sudderick, R.M., O'Flynn, P.E. and Mugliston, T.A. (1991). Calcium Alginate as a Nasal Pack, *Revue de Laryngologie*, **112**, 261-263.
- Percival, E. and McDowell, R. (1990). Algal Polysaccharides, in "Methods in Plant Biochemistry, vol. 2: Carbohydrates", (Dey, P.M., Ed), p. 523-547, Academic Press, San Diego.
- Rehm, B.H.A. and Valla, S. (1997). Bactelial Alginates; Biosynthesis and Applications, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **48**, 281-288.
- Sayag, J., Meaume, S. and Bohbot, S. (1996). Healing Properties of Calcium Alginate Dressings, *J. Wound Care*, **7**, 357-362.
- Seymour, J. (1997). Alginate Dressings in Wound Care Management, *Nursing Times*, **93**, (44),49-52.

Για γενικότερες πληροφορίες επι των μεταβολιτών από φύκη και θαλάσσιας προέλευσης φυσικά προϊόντα δειτε:

- Faulkner, DJ. (1998). Marine Natural Products, *Nat. Prod. Rep.*, **15**,113-158.
- McConnell, OJ., Longley, R.E. and Koehn, F.E. (1994). The Discovery of Marine Natural Products with Therapeutic Potential, in "The Discovery of Natural Products with Therapeutic Potential", (Gullo, V.P., Ed.), p. 109-174, Butterworth-Heinemann, Boston.