

Les polysaccharides d'algues.

De nombreuses algues contiennent des polysides aux propriétés épaississantes et / ou gélifiantes, parfois appelés phycocolloïdes. Ces polysaccharides peuvent provenir d'algues rouges (agar, carraghénanes, fucellarane) ou brunes (alginates).

1. Les alginates.

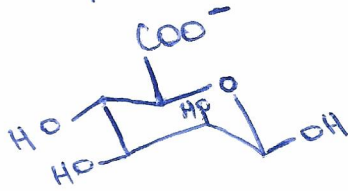
Bien que possédant des propriétés physiques similaires à celle des plantes et des algues, les polysaccharides microbiens diffèrent d'eux par leurs structures chimiques. Cependant, il y a ^{une} exception, c'est l'alginate bactérien.

La pathogénicité de *Pseudomonas aeruginosa* a fait préférer pour une éventuelle application les alginates produits par *Azotobacter vinelandii*. Les alginates sont très abondantes dans les algues brunes. On exploite généralement trois genres: *Macrocystis*, *Laminaria* et *Ascophyllum*.

11. Structure chimique.

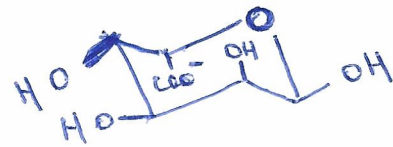
Les unités répétitives sont formées d'acide α -L-galuronique et acide β -D-mannuronique liés (1-4). Ces liaisons O-glycosidiques varient en composition et en séquence. La chaîne du polyside contient des blocs d'acide galuronique et d'acide mannuronique ainsi que des

séquences alternées.



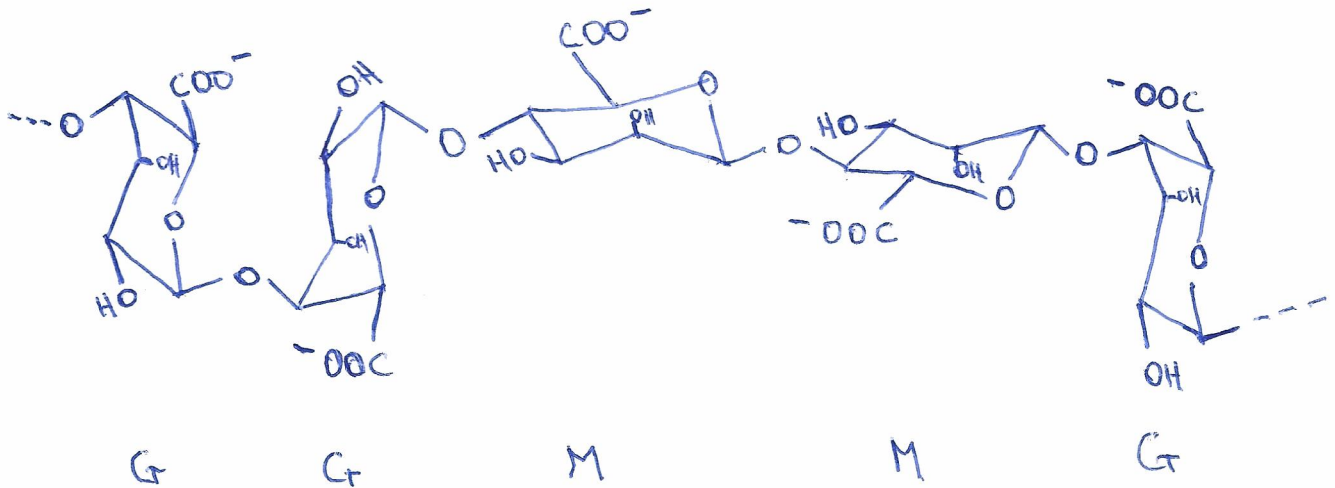
acide β -D-mannuronique,

M



Acide α -L-guluronique.

G



G

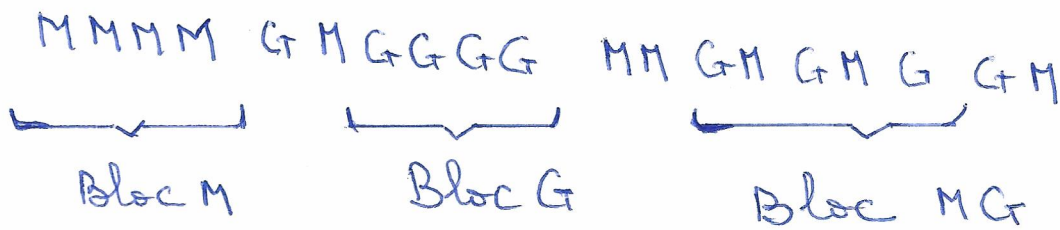
G

M

M

G

On peut avoir la séquence suivante :



Il faut noter que les acides mannuroniques des alginate bactériens sont parfois acétylés.

12 - Applications industrielles.

Les alginate sont employés en tant qu'agents épaississants pour la stabilisation de mousses, leur action gélifiante est utilisée dans la préparation de flans et de desserts, et surtout

pour la stabilisation des crèmes glacées.

- La force des gels d'alginate en solution aqueuse renforcée par l'association avec les ions Ca^{++} , fait qu'ils sont employés dans des industries textiles comme attaches temporaires.

- L'incorporation des alginates dans les pansements a pour but de constituer une surface hydrophile absorbant les liquides exsudés par les plaies.

- Ces substances assurent aussi une meilleure adhérence des colorants textiles et encres d'imprimerie.

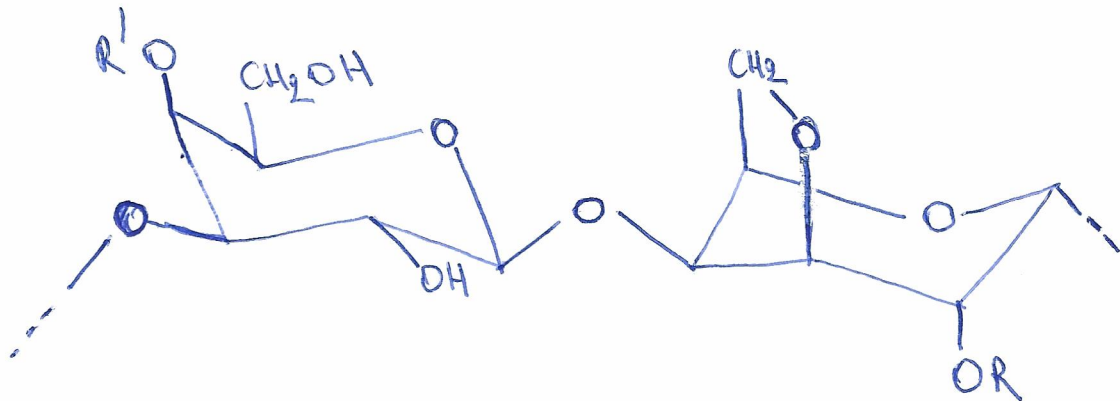
2 - Les carraghénanes.

Les carraghénanes sont des extraits d'algues rouges des genres : Chondrus, Gigartina. On distingue trois types principaux : Iota (i) carraghénane, Kappa (K) carraghénane, furcellarane. Le Kappa-carraghénane est l'un des gélifiants le plus employé dans l'industrie alimentaire.

2.1 - Structure chimique.

Il s'agit de polymères linéaires composés de motifs β -D-galactose, liés en (1 \rightarrow 4)

à un motif 3,6 anhydro α -D-galactose, lui-même lié en (1 \rightarrow 3) au motif galactose suivant :



(a) $R = R' = \text{SO}_3^-$ α -carraghénane

(b) $R = \text{H}$; $R' = \text{SO}_3^-$ K-carraghénane

(c) $R = \text{H}$; $R' = 50\% \text{SO}_3^-$ $50\% \text{H}$ Fucellarane.

La masse moléculaire moyenne en poids varie de 10^5 à 10^6 .

22 - Applications industrielles

22.1 - Formation de gel.

Les macromolécules de carraghénanes sont connues pour gélifier en présence de sel, notamment le KCl, en adoptant une structure hélicoïdale. Le mécanisme de gélification se fait par l'intermédiaire de doubles hélices qui tendent à s'agréger et former ainsi le réseau tridimensionnel

nécessaire à la formation du gel. Il s'agit de gels thermoréversibles.

Ce polymère anionique réagit avec les protéines porteuses de charges électriques positives, et augmente par conséquent la viscosité des solutions protéiniques. Les produits laitiers constituent donc un domaine d'application de choix.

2.2.2 - Interactions carraghénane/galactomannane.

L'effet de synergie entre un carraghénane (polysaccharide hélicoïdal) et un galactomannane (par exemple la caroube (*Ceratonia siliqua*), qui ne gélifie pas lui-même donne un gel plus élastique, sans synergie. En effet dans ce galactomannane, la répartition des unités galactose est irrégulière, de sorte qu'il existe des segments entièrement lisses et des segments portant des unités galactose groupées. Les segments lisses ont tendance à se rapprocher pour former des zones cristallines. En présence de polysaccharides hélicoïdaux, ces segments lisses s'associent aux hélices, créant des nœuds supplémentaires dans le réseau et augmentant la rigidité des mailles.

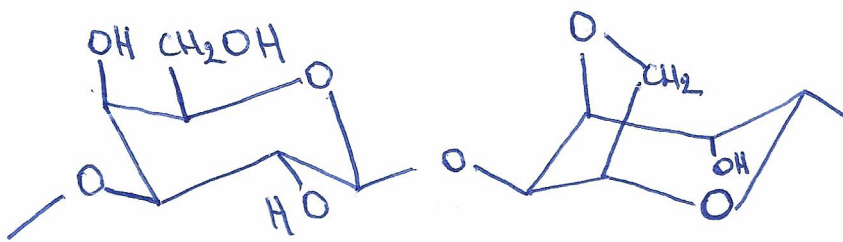
3 - L'agar-agar.

L'agar-agar est extrait d'algues rouges, par exemple *Gelidium* sp., au moyen d'eau bouillante.

31 - Structure chimique.

La structure chimique fondamentale de l'unité répétitive des groupes agar est très similaire à celle des carraghénanes.

Une différence majeure dans cette structure est la substitution du résidu α -D-3,6 anhydro-D-galactopyranosyl des carraghénanes par son énantiomère L, donnant ainsi l'agar.



En fonction des sources botaniques, on peut rencontrer de l'agar sulfaté ou portant des résidus pyruvyls.

32 - Applications industrielles.

L'agar n'est soluble qu'à chaud et donne, par refroidissement jusqu'à 30°C environ, des gels très fermes qui ne sont réversibles qu'au delà de 85°C.

L'agar-agar est utilisé parfois, en remplacement de la pectine et aussi en remplacement de la gélatine.

L'écart important entre température de gélification et de fusion donne aux gels d'agar un intérêt particulier lorsque le produit doit être autoclavé.

L'agar-agar est employé aussi pour la préparation de milieux solides pour la culture de microorganismes.

- Interactions agar-agar / galactomannane.

Comme pour les carraghénanes, les chaînes du galactomannane sont incorporées dans la structure du gel par un processus impliquant principalement la séquence $\beta(1-4)$ faiblement substituée de la chaîne principale.

Les concentrations minimale de la gomme caroube (*C. siliqua*), gomme tara (*C. spinosa*), gomme guar (*C. tetragonolobus*), fenugrec (*T. fenugreek*) nécessaires pour maintenir la structure d'un gel de 0,05% d'agar, par exemple, sont 0,05% ; 0,1% ; 0,7% et 1,0% respectivement.

Les glycosamino-glycurono-glycannes ou glycosaminoglycannes ou mucopolysaccharides.

Les glycosamino-glycurono-glycannes ou glycosaminoglycannes sont des polysaccharides hétérogènes constitués par la répétition de sous-unités disaccharidiques liés entre elles par des liaisons O-glycosidiques.

La sous-unité est formée généralement de :

- Une molécule de 2-amino-2-désoxyhexose ou hexosamine porteuse ou non de groupements sulfatés.
- Une molécule d'acide hexuronique.

Les glycosaminoglycannes n'existent pas à l'état libre dans les tissus mais sont unies à des protéines et font ainsi partie de la vaste classe des protéoglycannes.

1 - Répartition dans les organismes.

On distingue, selon leur rôle biologique, deux grandes classes de glycosaminoglycannes :

- Les glycosaminoglycannes de structure :

- acide hyaluronique.

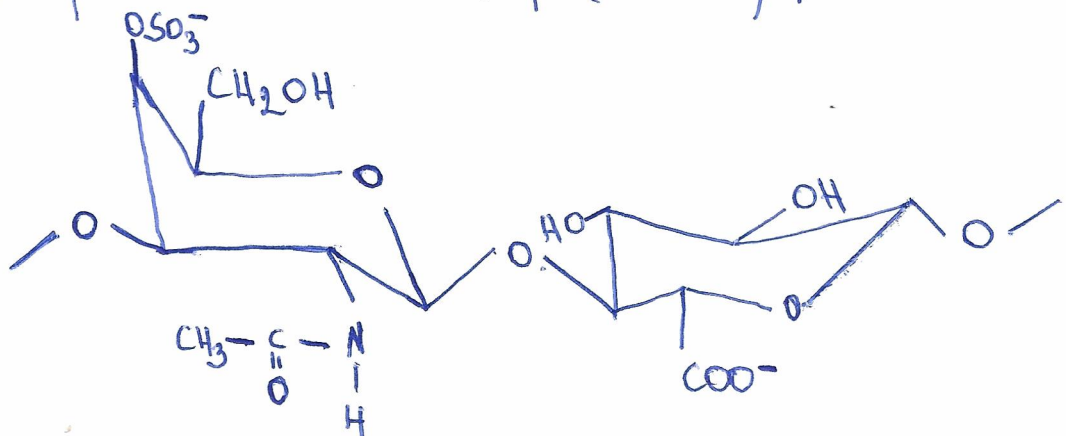
- Les chondroïtine - sulfates.
- La chondroïtine
- Le dermatane - sulfate
- Le kératane - sulfate

- Les glycosaminoglycanes de sécrétion.

- L'héparine et ses dérivés
- Les mucoïtine - sulfates.

11 - Exemple : biosynthèse d'un glycosaminoglycane de structure : le chondroïtine - sulfate.

C'est le modèle le mieux connu. On distingue le chondroïtine - 4 - sulfate et le chondroïtine - 6 - sulfate. La sous unité disaccharique élémentaire du chondroïtine - 4 - sulfate est constituée des N - acétyl D - galactosamine 4 - sulfate et de l'acide glucuronique unis par une liaison $\beta(1 \rightarrow 4)$;



La biosynthèse ne se réalise pas sous la forme

d'une molécule de mucopolysaccharide libre, mais est initiée au niveau d'une protéine-support sur un résidu SER ou THR ou, dans les collagènes uniquement, à des résidus 5-Hydroxylysyl

$$\left(\text{ose} - \text{O} - \underset{\text{CH}_2 - \overset{+}{\text{N}}\text{H}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}=\text{O}}{\overset{|}{\text{CH}}} - \text{NH} - \right)_n$$

Les nucléotides qui participent aux transferts de monosaccharides sont l'UDP, le GDP, et le CMP; un sucre donné ne peut être associé qu'à l'un de ces nucléotides.

UDP	GDP	CMP
N-acétylgalactosamine	Fucose	Acide sialique.
N-acétylglucosamine	Mannose	
Acide N-acétylmuramique		
Galactose		
Glucose, acide glucuronique, xylose		

Cette biosynthèse met en jeu une séquence coordonnée de glycosyl-transférases spécifiques, (figure 2).

- Initiation

L'initiation de la biosynthèse comporte la mise en place d'un triplet osidique xylose-galactose-galactose, catalysée successivement par :

- a: une xylosyl-transférase fixant un résidu xylosyl, à partir de l'UDP-xylose sur un résidu séril de la protéine-support.

b : une première galactosyl - transférase réalisant la fixation du premier résidu galactosyl sur le xylose par une liaison osidique $\beta(1 \rightarrow 3)$.

c : une seconde galactosyl - transférase, différente de la précédente par sa spécificité d'accepteur (gal - xyl - ser), réalisant la fixation d'un second résidu galactosyl par une liaison osidique $\beta(1 \rightarrow 4)$ avec le précédent.

- Elongation :

L'élongation comporte la mise en place, alternativement, de résidus d'acide D - glucuronique et de N - acétyl - D - galactosamine.

d : action d'une glucuronyl - transférase

e : action d'une N - acétyl - galactosaminyl - transférase.

f : action d'une glucuronyl - transférase différente de la précédente. Cette seconde glucuronyl - transférase intervient ensuite pour la mise en place de tous les résidus glucuronyl ultérieurs.

- Terminaison :

La terminaison des chaînes, souvent très longues paraît concomitante du processus de sulfatation réalisé par une sulfotransférase en présence d'un donneur de groupe - ment sulfate, l'adénosine - 3', 5 - diphospho - sulfate.

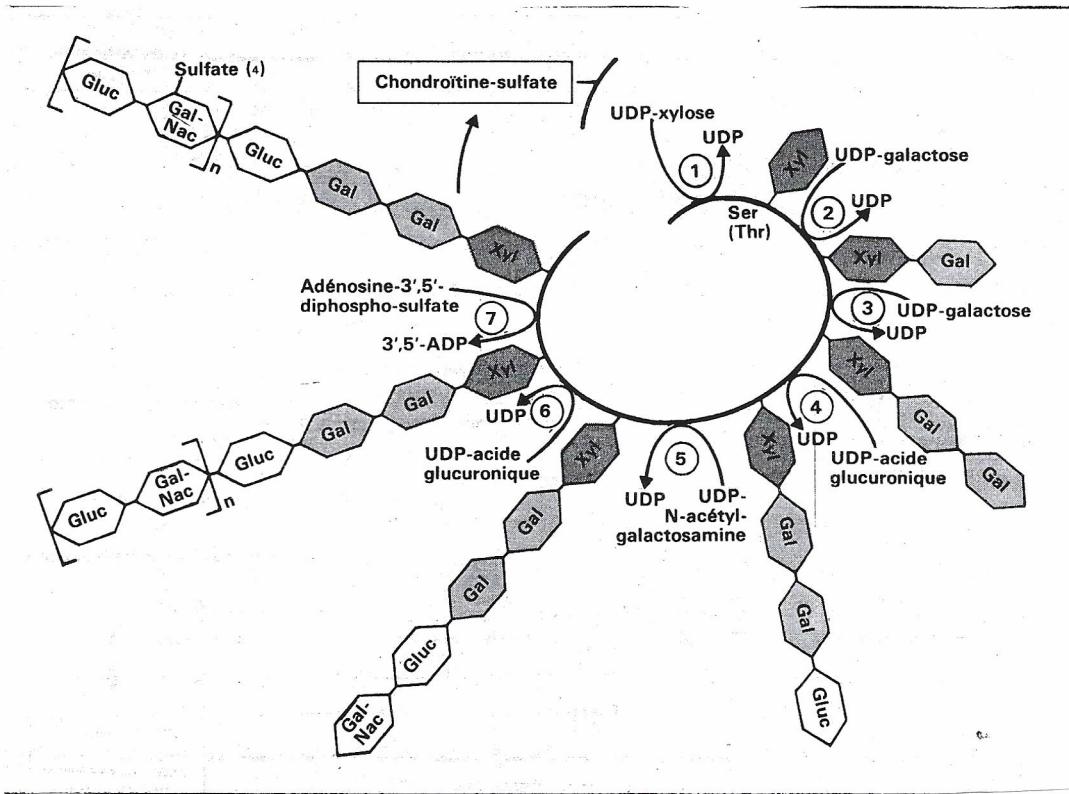
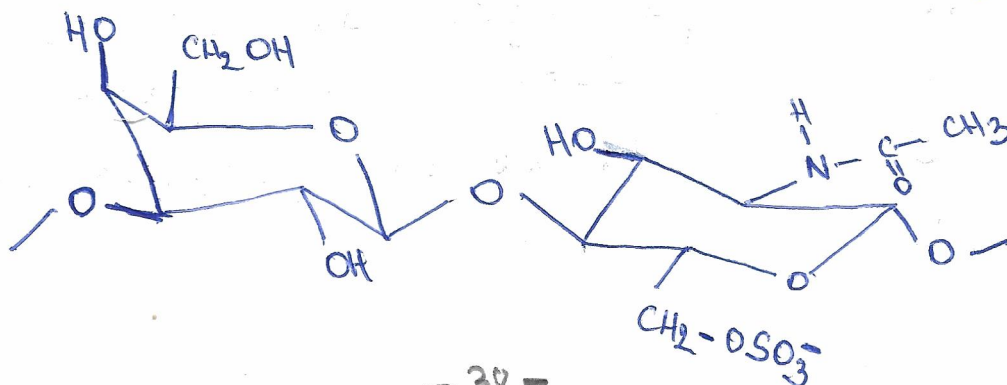


Figure 2 : Schéma général de la biosynthèse du chondroïtine sulfate.

12 - Cas particulier d'un autre mucopolysaccharide : le kératane sulfate.

La méthode de méthylation a montré que l'unité disaccharidique élémentaire est la N-acétyl-lactosamine, sulfatee en position 6 de sa fraction N-acétyl-D-glucosamine :



Le taux de kératane - sulfate, pratiquement nul à la naissance, augmente chez l'homme jusqu'à 30 ans, et demeure très stable jusqu'à 80 ans. Ceci différencie physiologiquement le kératane sulfate des chondroïtines sulfates. Le caractère polyanionique de la molécule est très net.

2 - Inter - relations collagène glycosaminoglycannes.

2.1 - Propriétés mécaniques du cartilage.

Le cartilage est constitué essentiellement par un réseau de fibrilles de collagène rempli de protéoglycannes dont les constituants, le chondroïtine sulfate et la protéine centrale, interagissent spécifiquement avec le collagène (voir figure 3).

La résistance élastique du cartilage et d'autres tissus conjonctifs est la conséquence de leur teneur en collagène. Cependant, la résistance particulière du cartilage est due à sa teneur élevée en protéoglycannes. La structure en forme de goupillon en extension des protéoglycannes, associée au caractère polyanionique du kératane sulfate et

du chondroïtine sulfate, entraîne une très forte hydratation du complexe.

Lorsqu'une pression s'exerce sur le cartilage, l'eau est expulsée de ces régions chargées, jusqu'à ce que des forces de répulsion entre charges s'opposent à une compression plus grande. Quand il n'y a plus de pression, l'eau revient. En vérité, le cartilage des articulations qui n'ont pas de vaisseaux sanguins, est nourri par ce flux de liquide provoqué par les mouvements du corps.

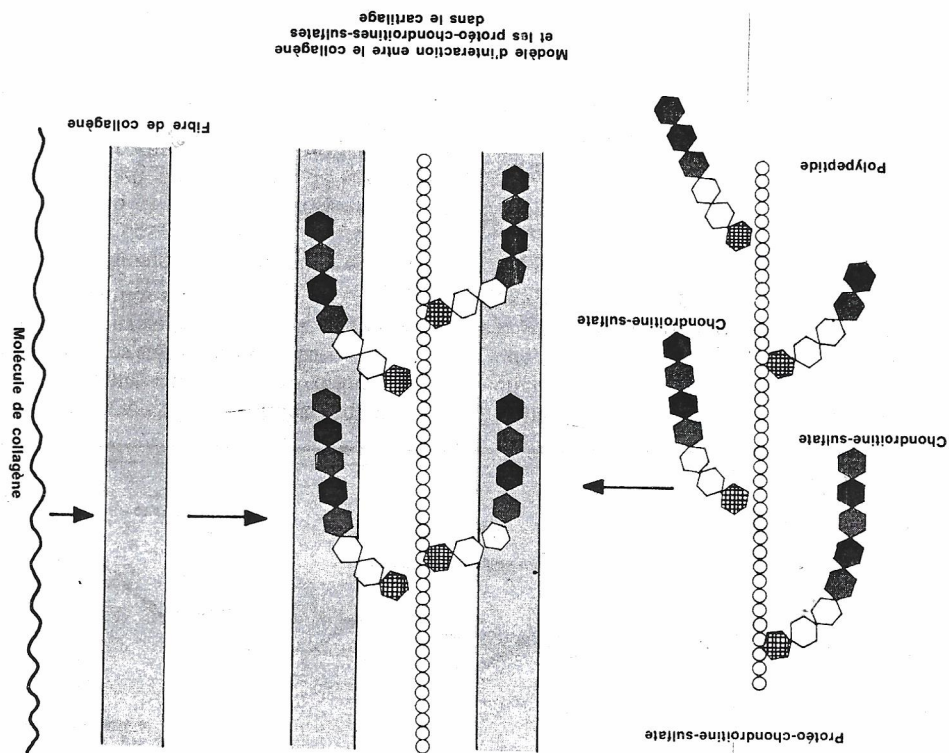


Figure 3 : Modèle de Mathews pour les inter-relations collagène - glycosa-microglycannes.