

LÄÄNEMERE PUNAVETIKATE GEELISTUVAD GALAKTAANID

Kalle TRUUS^a, Merike VAHER^a, Henn KUKK^b,
Tõnis PEHK^c, Andres KOLLIST^a

^a Keemia Instituut, Akadeemia tee 15, EE-0026 Tallinn, Eesti

^b Eesti Mereinstituut, Lai tn. 32, EE-0001 Tallinn, Eesti

^c Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut, Akadeemia tee 23, EE-0026 Tallinn, Eesti

Esitanud K. Lääts

Toimetusse saabunud 23. novembril 1995, ümbertöötatult 4. jaanuaril 1996, avaldamisele lubatud 3. juunil 1996

Annotatsioon. Artikkel annab ülevaate Läänemere (Kassari lahe) suurtes töenduslikes vetikavarudes esinevatest karraginaani tüüpi geelistuvatest galaktaanidest, nende struktuuri ja omaduste seosest ning vastavate uurimuste ja rakenduste hetkeseisust, probleemidest ja perspektiividest. Peatähelepanu on seejuures pööratud sellest looduslikust toormest galaktaanide eraldamise printsiipidele, samuti galaktaanidele iseloomuliku geeloleku spetsiifikale. Kirjutis seostab üldisi kirjandusandmeid kodumaiste uurimustega ja on seni ainus eestikeelne ülevaade selles valdkonnas.

Geelolek, mida võimaldab nende polüsahhariidide unikaalne struktuur, pakub ühelt poolt suurt teoreetilist huvi, teiselt poolt on aga vastavate galaktaanide geelistumisvõime (omadus moodustada kõrge veesisaldusega, pooltahkeid hüdrateerunud masse) laialdaselt kasutatav toiduaine- ja farmaatsiatööstuses (tihkestavad ja želeerivad komponendid mitmesuguste kreemide, pastade, želeede ja marmelaadide tarvis).

Pooltahked hüdrateerunud struktuurid on eluslooduses laialt levinud, kuid kõige selgemal kujul ilmneb geelolek just galaktaanide puhul: juba nende 1–2%-ne sisaldus vees võib põhjustada massi tahkestumise. Selliste tugevate geelide koospüsimise tagavad tertsiarse ja kvaternaarse taseme kaksikspiraalsed ja võrkjad elemendid, mille moodustumine omakorda tuleneb hüdrateerumisest jaoks väga soodsast primaar- ja sekundaarstruktuurist.

Võtmesõnad: geelistuvad galaktaanid, geelolek, *Furcellaria lumbricalis*, furtsellaraan, karraginaanid, vetika polüsahhariidid.

VETIKAVARUD

Läänemeres Kassari lahes paikneb ulatuslik punavetikakooslus, mis on moodustunud peamiselt liikidest *Furcellaria lumbricalis* (Huds.) Lamour. ja *Coccotylus truncatus* (Pall.) Wynne a Heine (endise nimetusega *Phyllophora truncata* (Pall.) Newroth et Taylor f. angustissima). Kassari lahes leiduvad väga rikkalikud töenduslikud vetikavarud [1], mis 1960. aastate alguses moodustasid 157 000 tonni toorbiomassi [2]. Kuigi detailuurin-

guid pole hiljem korraldatud, hindab Eesti Mereinstituut varude säilivust heaks. Nii maailma polüsahhariididealases kirjanduses kui ka käesolevas artiklis on mainituist kõige rohkem käsitletud esimest vetikaliiki, mis on geelistuvate polüsahhariidide tuntud looduslik allikas.

Punavetikas *Furcellaria lumbricalis* on Põhja-Atlandis levinud liik. Ameerika mandri lähikonnas piirdub selle ulatuslikum esinemine (Kanada töenduslikud varud) Püha Lawrence'i lahe ümbruskonnaga (lahe lõunaosa ja Nova Scotia põhjarannik). Laialdasem on levik Atlandi ookeani Euroopa-osas, kus seda vetikaliiki leidub Barentsi meres (Novaja Zemlja, Teravmäed), Fääri saarte ja Briti saarestiku ümbruses, ulatudes kuni Biskaia laheni. Kuid suured töenduslikud varud on siin peamiselt esinenud riimveelises Läänemeres [3].

Kaks töenduslikku areaali Läänemeres – nüüdseks ammandatud ja hävinud – on hoiatav näide selliste merekoosluste tundlikkusest hoolimatu ja asjatundmatu ekspluateerimise suhtes.

Veel 1950. aastatel asusid Euroopa suurimad punavetika *Furcellaria lumbricalis* varud Kattegati väinas. Selle loodusvara baasil alustati Taanis laialdast geelistuvate polüsahhariidide tootmist 1946. aastal. 15 aasta jooksul (1946–1960) kasvas produkti – furtsellaraaniks nimetatud polüsahhariidi, kommertsnimetusega Danagar – aastatoodang enam kui 18-kordseks (29,4-lt 544 tonnini) [4]. Vetikate ülemäärane väljapüük (20 000–30 000 tonni aastas) jätkus ka 1960. aastatel [5], kuigi varud vähenesid (loomulik on väljapüük taastumise piirides). 1970. aastate alguseks olid töenduslikud varud ammandatud.

Veel drastilisemaks näiteks on Poola sama liiki punavetikate hävimine 1980. aastatel Pucki lahes (osa Gdanski lahest, 500 km kaugusel Kassari vetikaplastist): varud, mis 1957. aastal moodustasid üle 13 000 tonni biomassi, hävisid liigse väljapüügi tagajärjel 30 aasta jooksul täielikult [6]. Tuleb rõhutada, et hoolimata kulukatest restauratsioonikatsetest pole hävinud varude hilisem taastamine kunagi õnnestunud.

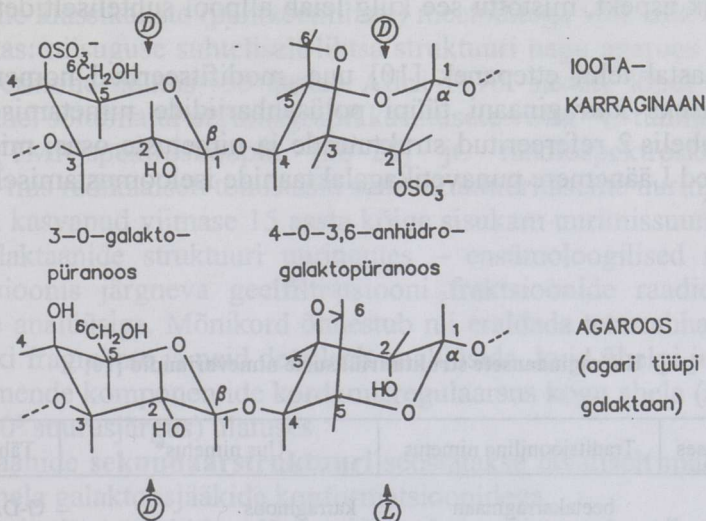
Seoses ülaltooduga tuleb Eestis Väinameres esinevat Kassari vetika-plasti pidada Euroopa, tõenäoliselt aga ka kogu maailma kõige rikkalikuks veel säilinud *Furcellaria lumbricalise* looduslikuks varuks.

VETIKAGALAKTAANIDE STRUKTUUR

Mõlemas Kassari plasti dominantsetes vetikaliigis sisalduvad vesikeskkondades geele moodustavad polüsahhariidid, traditsioonilise nimetusega karraginaanid. Need on ainult *D*-galaktoosi jääkidest koosnevad polümeerid (galaktaanid), erinedes sellega agari tüüpi polüsahhariididest, mis sisaldavad nii *D*- kui ka *L*-konfiguratsiooniga suhkrujääke. Nii karraginaanides kui ka agarites võib osa galaktoosi esineda 3,6-anhüdrovormis (joon. 1), mille kõrgem sisaldus üldjuhul suurendab polüsahhariidi geelimumodustusvõimet [7–9].

Karraginaanid erinevad üksteisest (lisaks varieeruvusele anhüdrosuhkru osas) peamiselt sulfaatühma asendilt galaktoosjääkides (tab. 1).

Tänapäeval määratletakse üldse kuni 15 erinevat karraginaani [10]; traditsiooniliselt tähistatakse neid kreeka tähtedega ja jaotatakse sageli kolme rühma [11].



Joon. 1. Karraginaani ja agari tüüpi galaktaanstruktuuride sarnasus ja erinevus.

Tabel 1

Karraginaanide struktuure ja traditsioonilisi nimetusi

Disahhariidne kordusühik	Substitutsioon	Tähtnimetus	Kirjandusviide
	$R^1=R^2=R^4=H, R^3=SO_3^-$	γ	[12]
	$R^1=R^2=H, R^3=R^4=SO_3^-$	δ	[13]
	$R^2=R^4=H, R^1=R^3=SO_3^-$	μ	[14]
	$R^2=H, R^1=R^2=R^4=SO_3^-$	ν	[15]
	$R^1=H, R^2=R^3=R^4=SO_3^-$	λ	[16]
	$R^1=R^2=R^3=R^4=H$	β	[12]
	$R^1=R^3=R^4=H, R^2=SO_3^-$	κ	[17]
	$R^1=R^3=H, R^2=R^4=SO_3^-$	ι	[18]

Suurima geelistumisvõimega on κ -karraginaanile võimalikult lähedase struktuuriga vetikagalaktaanid K^+ -ioone sisaldavas keskkonnas. Geelimoodustusvõimel (kvantitatiivselt iseloomustab seda geelitugevuse väärtus) põhineb ka karraginaani tüüpi galaktaanide peamine eripära ja rakenduslik aspekt, mistõttu see külg leiab allpool suhteliselt detailsemat käsitlust.

1994. aastal tehti ettepanek [10] uue, modifitseeritud nomenklatuuri rakendamiseks karraginaani tüüpi polüsahhariidide nimetamisel. Seda tööd on tabelis 2 refereeritud struktuuride ja nimetuste osas, mis võivad olla olulised Läänemere punavetikagalaktaanide iseloomustamisel.

Tabel 2

Karraginaansete struktuuriüksuste nimevariandid [10]

Täht nimetuses	Traditsiooniline nimetus	Uus nimetus*	Tähekode**
β	beetakarraginaan	karragiinooos	G-DA
γ	gammakarraginaan	karraginaan-6-sulfaat	G-D6S
δ	deltakarraginaan	karraginaan-2,6-disulfaat	G-D2S,6S
ι	iootakarraginaan	karragiinooos-2,4'-disulfaat	G4S-DA2S
κ	kapakarraginaan	karragiinooos-4'-sulfaat	G4S-DA
λ	lambdakarraginaan	karraginaan-2,6,2'-trisulfaat	G2S-D2S,6S
μ	müükarraginaan	karraginaan-6,4'-disulfaat	G4S-D6S
ν	nüükarraginaan	karraginaan-2,6,4'-trisulfaat	G4S-D2S,6S

* Vrd. struktuuriga tabelis 1.

** Tähtede vastavus IUPACi nimetustele: D 4-seotud α -D-galaktopüranosüül-; DA 4-seotud 3,6-anhüdro- α -D-galaktopüranosüül-; G 3-seotud β -D-galaktopüranosüül-. Numbrid S-i ees näitavad sulfaatrühmade asendeid galaktoostsükliks.

STRUKTUURITASEMED JA IDENTIFITSEERIMISE PROBLEEMID

Nii struktuuritasemete määratlemisel (defineerimisel) kui ka nende identifitseerimisel esineb geelistuvate galaktaanide puhul mitmeid spetsiifilisi probleeme [19]. Kõigepealt tuleb nimetada fundamentaalseid raskusi, mis on seotud polüsahhariidide polüdisperssuse ja polümolekulaarsuse omadusega üldse: üldjuhul saab rääkida ainult nende integraalsest struktuurist ja keskmisest molekulmassist. Nn. tehnilised raskused tulenevad osalt ülaltoodust, aga ka meetodika puudumisest polüoosi molekuli analüüsiks piki ahelat.

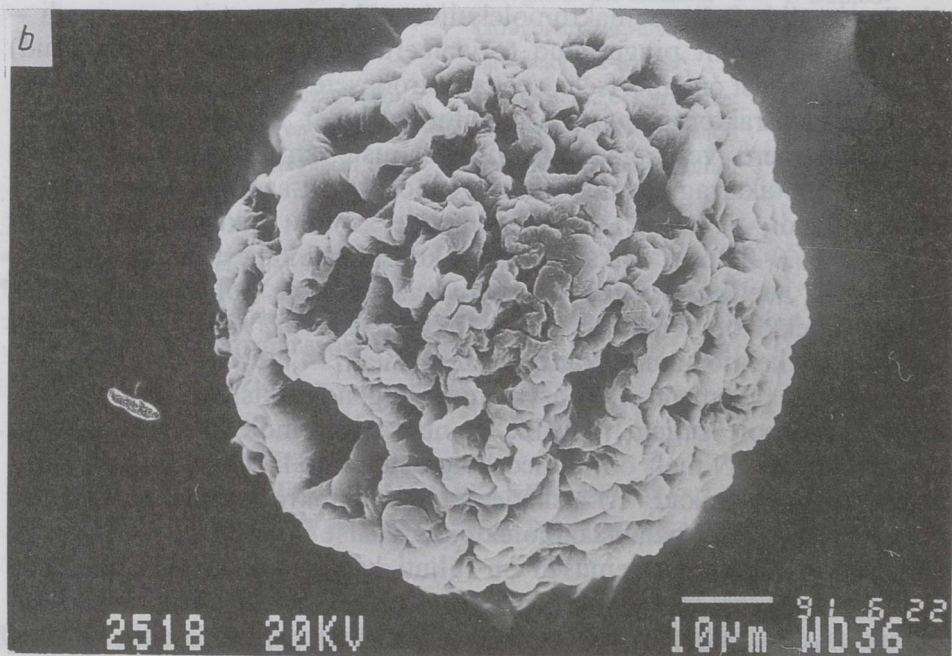
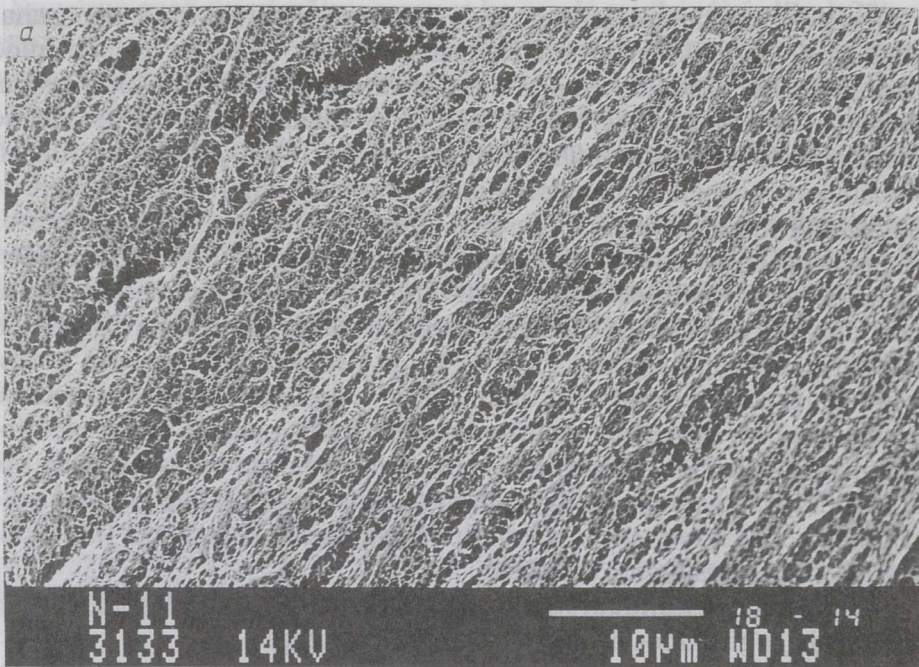
Morris [9] käsitleb polüsahhariidide **primaarstruktuurina** monosahhariidjääkide järjestust makromolekulaarses ahelas. See on galaktaanide puhul määratav üldiselt vaid disahhariidse kordusüksuse tasemel (seda on näidatud eelmises punktis). Kuid ka selle elementaarlüli detailse ehituse tuvastamine klassikaliste (puhtkeemiliste) meetoditega võib olla äärmiselt töömahukas: niisuguse suhteliselt lihtsa struktuuri nagu agaros (joon. 1) identifitseerimine nõudis ≈ 30 aastat. Alles 1970. aastate lõpul õnnestus esialgu kahel sõltumatal uurimisgrupil kasutusele võtta ^{13}C -tuumamagnetresonants (TMR) spektroskoopia [20–23] jt. raadiospektroskoopilised meetodid, mis radikaalselt tõhustasid selle struktuuritaseme uuringuid. Siit ongi välja kasvanud viimase 15 aasta kõige sisukam uurimissuund geelistuvate galaktaanide struktuuri uuringutes – ensümoloolilised meetodid kombinatsioonis järgneva geelfiltratsiooni fraktsioonide raadiospektroskoopilise analüüsiga. Mõnikord õnnestub nii eraldada tetrasahhariide või pikemaidki fragmente ja neid detailselt analüüsida, kuid ühelgi juhul pole määratav nende komponentide kordumisregulaarsus kogu ahela (molekulmassiga 10^5 suurusjärgus) ulatuses.

Galaktaanide **sekundaarstruktuuri** seostatakse tavaliselt makromolekuli või ahela galaktoosjääkide konformatsioonidega.

Nagu paljud teisedki biopolümeerid, on ka geelistuvad vetikagalaktaanid spiraalse (täpsemalt heeliks-) struktuuriga; hüdrateerumisel tekivad kaksikspiraalid. Selliste makromolekulide põhiparameetrit – perioodi – saab määrata ainult pingestatud (orienteeritud, s. t. oluliselt venitatud) kiledest (tegemist on amorfsete, seega isotroopsete ainetega ja nende tavaline röntgendifraktogramm on väheinformatiivne). Näiteks on käsitletivate Läänemere vetikagalaktaanide peamiste struktuurielementide – kapa- ja iootakarraginaanide (karragenoos-4'-sulfaadi ja karragenoos-2,4'-disulfaadi, vt. tab. 2) kaksikspiraalide sammu pikkuseks vastavalt 24,6 Å ja 26,0–26,6 Å. Kaksikspiraalid koosnevad kahest identsest, paremakäelisest heeliksist, mille täiskeerd saavutatakse kolme disahhariidjäägiga; ahelad on teineteise suhtes aksiaalselt 13,2 Å võrra nihutatud (viimane arv kehtib ainult ι -karraginaani kohta) [24, 25].

Nimetatud parameetrid on arvatud röntgendifraktsioonanalüüsi andmetest, kuid pole sugugi juhulik, et neid makromolekule püütakse ka "visualiseerida". Nimelt on mõned kõige suurema lahutusvõimega ultramikroskoopia tehnikad, eriti skaneeriv tunnelmikroskoopia saavutamas taset, mis on vajalik galaktaanmolekulide reaalse kujutise fikseerimiseks. Esimesed seesugused tulemused on hiljuti kapa- ja iootakarraginaanide puhul saadud [26]. Hoolimata seni veel piiratud võimalustest tuleb elektronmikroskoopilisi tehnikaid hinnata väga tähelepanuväärseks, kuivõrd need on seni ainsad mõeldavad meetodid galaktaansete makromolekulide tunnetamiseks tervikuna.

Tertsiaarne ja **kvaternaarne** struktuuritase seostuvad vetikagalaktaanidele iseloomuliku geelolekuga. Geeli struktuuri ja geelistumismehhanismi on palju uuritud; tuntuimad on juba klassikaliseks saanud Reesi jt. tööd [27–29 jpt.].



Joon. 2. Galaktaansed struktuurid: a) hüdrateerumata makromolekulide kimbud ja b) hüdrateerunud struktuurid skaneerivas elektronmikroskoobis JMS-840A (Joel, Jaapan). Urve Kallavuse (Tallinna Tehnikaülikool) elektronmikrofoto. Preparaat: heksametüüldisilaaniga töödeldud [30] agaros (Keemia Instituut).

Reesi hüpoteesi kohaselt on geelivõrgustiku tekkimise elementaar-põhjuseks häired galaktaanstruktuuri korrapärasuses: üksikheeliksid keerduvad kaksikspiraalideks ainult täiesti identse ja korrapärase osa ulatuses. Geelistumise lõppfaasis koonduvad kaksikspiraalid massiliselt pakki-desse, mis moodustavad ruumilise võrgu. Niisiis on geeloleku kandjaks küllaltki jäme kaksikspiraalikipudest ruumiline struktuur; skaneerivas elektronmikroskoobis on see täheldatav köisja võrguna (joon. 2).

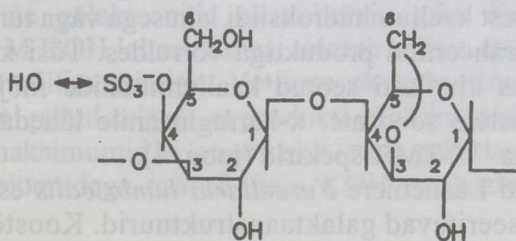
Nii Reesi kui ka mitmete teiste (eriti Smidsrødi) alternatiivsed hüpotee-tilised mudelid on reaalselt identifitseeritavad ainult protsessi lõppfaasis, kui geeli struktuur on juba formeerunud. On aga selge, et geeli tekke algpõhjus on nii või teisiti seotud primaarstruktuuriga, mida seni ei suu-deta veel detailselt jälgida. Seega ei saa praegu kasutatavad kaudsed gee-listumisprotsessi uurimise meetodid (kineetilised, termodünaamilised jt.), mida kajastab mahukas kirjandus, põhimõtteliselt anda ammendavat selgi-tust geelistumismehhanismile.

Galaktaanide geeloleku detailuuritud on suure tunnetusliku väärtusega, kuivõrd seesuguses olekus on enamus elusainest. Selles seisundis täidavad polüsahhariidid (levinuimad orgaanilised ühendid Maal) oma looduslikku rolli bioloogiliste kudede hüdratatsioonil ja kompaktsuse moodustamisel. On tõendeid selle kohta, et geelivõrgustiku monosahhariidne struktuur elusorganismides on ensümaatilisel väga filigraanselt juhitud [29].

FURCELLARIA GALAKTAANIDE SPETSIIFIKA

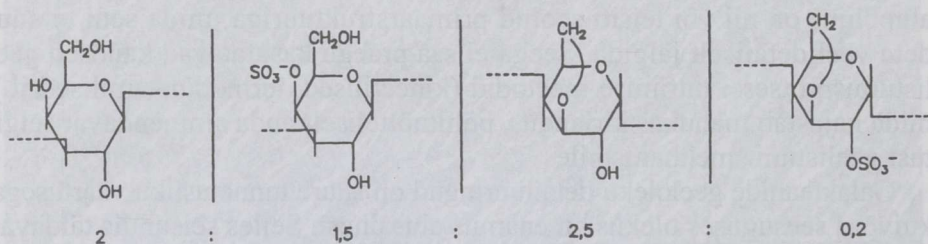
Punavetika *Furcellaria lumbricalis* geelistuvad galaktaanid on mõneti eripärased karraginaanid: nende ehitus vastab karraginaansele struktuu-ritüübile, kuid väävlisisaldus on tunduvalt alla stõhhiomeetrilise. Vetika-galaktaanide struktuur on küll alati teatud olenevuses kohalikest loodustingimustest, kuid ka maailma teistes piirkondades täheldatakse selles vetikaliigis leiduvate galaktaanide väiksemat väävlisisaldust (vetikagalaktaane uuritakse peamiselt riikides, kus esinevad vastavad vetikavarud, vaadeldava liigi puhul niisiis Kanadas, Norras, Briti saartel, Eestis; varem ka Venemaal).

Furcellaria vetikate galaktaanide ehituse eripära selgitati välja peami-selt 1970. aastatel [31–33]; nende uurimuste alusel on põhistruktuuriks alusulfaaditud κ-karraginaan (osa galaktootsükleid on 4. asendis sulfaati-mata):



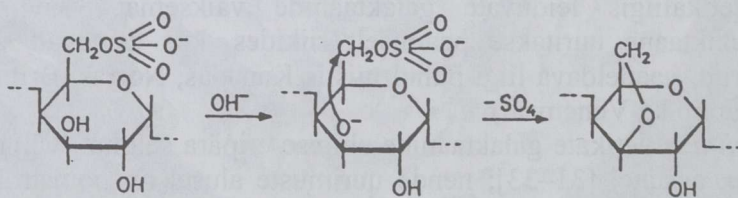
Sellist alusulfaaditud karraginaani hakati nimetama furtsellaraaniks.

Läänemere *Furcellaria lumbricalise* (varasema nimetusega *Furcellaria fastigiata*) galaktaane on uurinud Usov jt. vene teadurid: raadiospektroskoopilisi tulemusi [34] on hiljem kinnitanud puht keemiline analüüs [35]. Nende uurimuste alusel on samuti tegemist κ -karraginaaniga, mis aga sisaldab lisaks ι -karraginaanile iseloomulikke fragmente (vrd. tab. 1): 3,6-anhüdrogalaktoosüksikkel on 2. asendis sulfaaditud. ^{13}C -TMR-spektri alusel on määratud ka struktuurifragmentide ligikaudne vahekord (joon. 3).



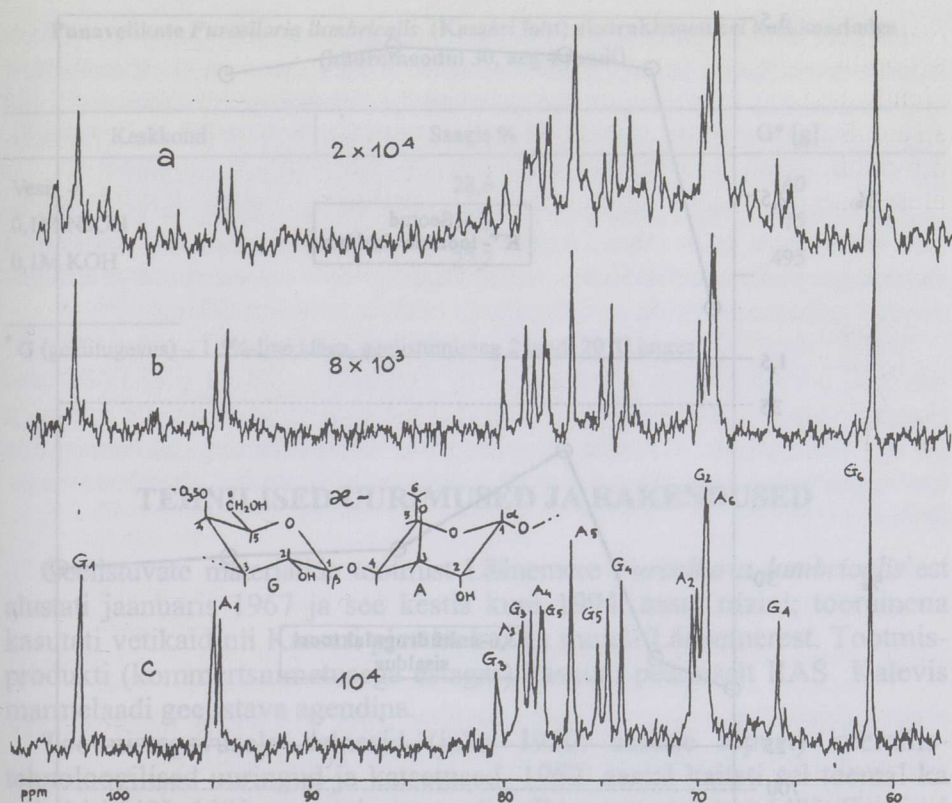
Joon. 3. Struktuurifragmentide suhe Läänemere *Furcellaria lumbricalise* galaktaanis [35].

Usovi tulemustega ei ole täiel määral kooskõlas siinsete autorite tähelepanekud geelitugevuse suurenemise kohta nendest vetikatest eraldatud furtsellaraanil leelistöötusel. Geelistumisvõimet suurendab 3,6-anhüdrogalaktoosi sisalduse tõus, ükski Usovi esitatud struktuurifragment (joon. 3) aga seda ei võimalda – 3,6-anhüdrogalaktoos saab tekkida sulfaatühemete leeliselisel elimineerimisel galaktoosüksikli 6. asendist, kui samaaegselt esineb vaba hüdroksüül 3. asendis:



Autorite andmetel suureneb furtsellaraanil geelitugevus kuumeekstraheerimisel vetikatest kaaliumhüdroksiidi lahusega väga tunduvalt sama aja jooksul vees ekstraheeritud produktiga võrreldes. Tõsi küll, osaliselt on geelitugevuse tõus kindlasti seotud kaaliumioonide mõjuga [36]. Kuid geelistumisomadustele soodsate, κ -karraginaanile lähedaste struktuuride teket kinnitavad ka ^{13}C -TMR-spektrid (joon. 4).

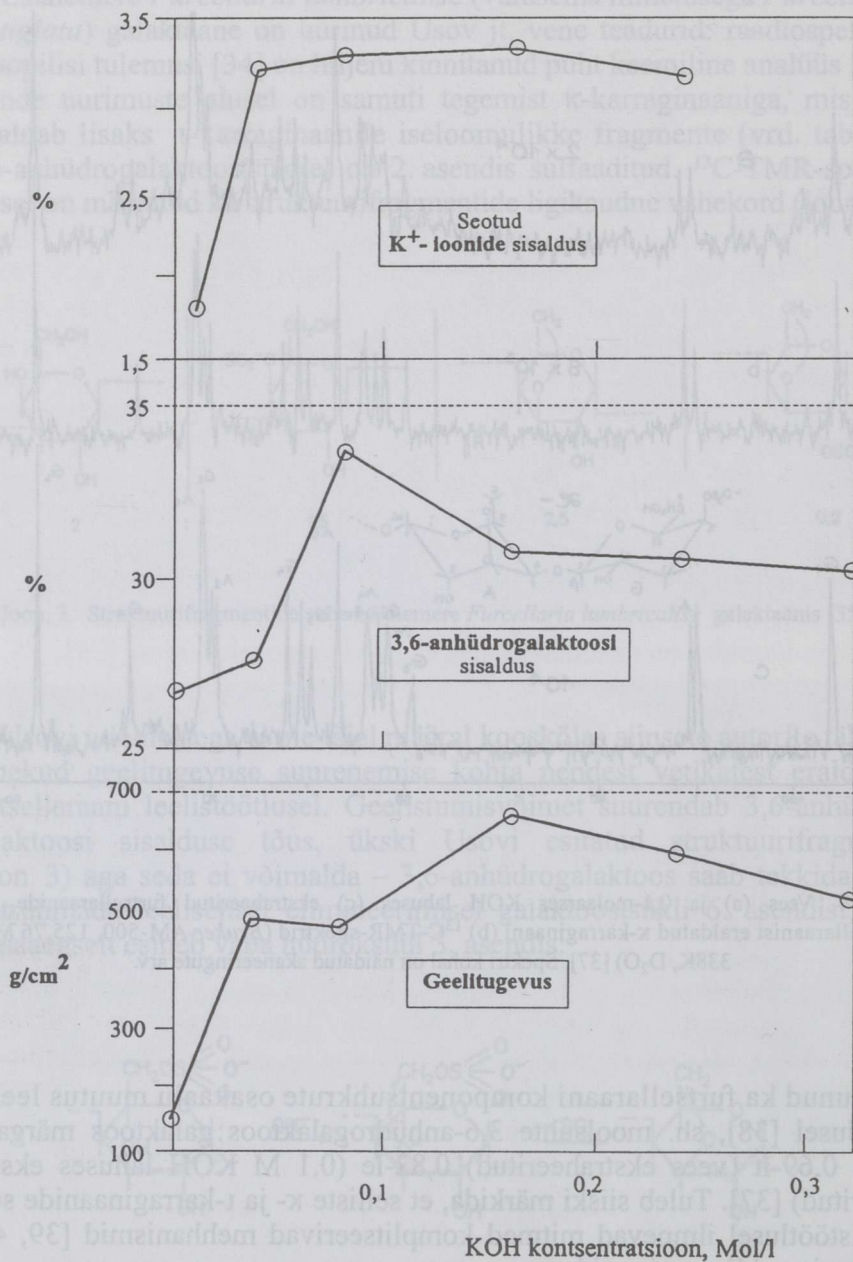
Niisiis esinevad Läänemere *Furcellaria lumbricalis*'es tõepoolest leeliseliselt modifitseeritavad galaktaanstruktuurid. Koostöös Usoviga on



Joon. 4. Vees (a) ja 0,1-molaarses KOH lahuses (c) ekstraheeritud furtsellaraanide ning furtsellaraanist eraldatud κ -karraginaani (b) ^{13}C -TMR-spektrid (Bruker AM-500, 125,76 MHz, 338K, D_2O) [37]. Spektri kohal on näidatud skaneeringute arv.

selgunud ka furtsellaraani komponentsuhkrute osakaalu muutus leelistöötusel [38], sh. moolsuhte 3,6-anhüdrogalaktoos:galaktoos märgatav tõus 0,69-lt (vees ekstraheeritud) 0,82-le (0,1 M KOH lahuses ekstraheeritud) [37]. Tuleb siiski märkida, et selliste κ - ja ι -karraginaanide segu leelistöötusel ilmnevad mitmed komplitseerivad mehhanismid [39, 40], mis vajavad lisauuringuid.

Protsesside tehnoloogilisust arvestades tuleb öelda, et sobivaim keskkond geelistuvate galaktaanide ekstraheerimiseks *Furcellaria lumbri-calis*'est on 0,1M KOH lahus; ühtlasi toimub sellise ekstraktsiooni käigus ka leeliseline modifitseerimine. Vetikate ekstraheerimisel KOH erineva kontsentratsiooni puhul selgub, et produkti anhüdrogalaktoosi sisalduse ja geelitugevuse maksimumid ei lange kokku ning galaktaanmaatriksi küllastumine kaaliumioonidega toimub juba KOH madalatel kontsentratsioonidel (joon. 5).



Joon. 5. Furtsellaraani kaaliumioonide ja 3,6-anhüdrolaktoosi sisalduse ning geellitugevuse sõltuvus ekstrahendina kasutatud KOH lahuse kontsentratsioonist [41].

Üks lihtne eksperimendiseeria illustreerib KOH kasutamise otstarbekust naatriumleelise asemel. Siit selgub ka, missugune osakaal on leeliselisel modifitseerimisel ja missugune kaaliumioonide mõjul (tab. 3).

Punavetikate *Furcellaria lumbricalis* (Kassari laht) ekstraktsioon eri keskkondades (hüdro moodul 30, aeg 4 tundi)

Keskkond	Saagis %	G* [g]
Vesi	28,6	40
0,1M NaOH	15,8	75
0,1M KOH	27,7	495

* G (geelitugevus) – 1,5%-line lahus, geelistumisaeg 2 tundi 20 °C juures.

TEHNILISED UURIMUSED JA RAKENDUSED

Geelistuvate materjalide tootmist Läänemere *Furcellaria lumbricalis*'est alustati jaanuaris 1967 ja see kestis kuni 1994. aasta maini; toorainena kasutati vetikaid nii Kassari plastist kui ka mujalt Läänemerest. Tootmisprodukti (kommertsnimetusega estagar) kasutati peamiselt RAS Kalevis marmelaadi geelistava agendina.

Tootmistegevusele eelnesid (juba 1950. aastate lõpust) keemiliste tehnoloogilised uuringud ja katsetused. 1962. aastal kaitsti sel teemal ka väitekiri [42], 1980. aastatel aga saadi neli autoritunnistust [43]. Ilmunud on ka mitmeid tehnoloogilise kallakuga artikleid, millest paar viimast on [44, 45].

Need uurimused käsitlesid oma aja kohta üsnagi professionaalselt tehnoloogilise külje teatud aspekte (leelistöötlust, mõnede komponentide sisaldust, majanduslikke lahendusi jm.). Vaatluse alt jäid välja paljud aktuaalsed küsimused, nagu alkoholsadestus, terminine destruktsioon kuivatuse protsessis, kaaliumioonide sisaldus produktis jm. Kõige olulisem puudus oli paljudes uurimustes tehnoloogilise protsessi vaatlemine üksikküsimusena, mitte süsteemse tervikuna.

Praktiliselt kõik need uurimused jäid Eesti ainsas furtsellaraanitehases (Kärla lähedal Sõmeras, Saaremaal) rakendamata. Selle väiketehase asukoht oli keskkonnakaitsest (ja eriti praktilisest) aspektist ebasobiv. Karraginaanide ekstraheerimiseks vetikatest ja produkti kuivatamiseks kasutati ebaökonoomseid ja iganenud printsiipe, mis drastiliselt reostasid produkti ja raiskasid energiat.

Estagar oli halvastisäiliv produkt, mis sisaldas tehnoloogiast tingitud rasva lisandit ja võis ladustamisel isegi spontaanselt kuumeneda. Et leelistöötlus puudus täiesti ja ebasobivad kuivatustingimused põhjustasid galaktaankomponendi olulist destruktsiooni, siis oli estagari geelitugevus võimalikust 3–4 korda väiksem. Kuid alternatiivse lahenduse puudumise tõttu oli selline tehnoloogiline teostus tollaegsetes tingimustes aktsepteeritav ja vastav produkt kasutatav Eesti marmelaaditööstuse toorainena.

KOKKUVÕTE

Kassari lahe punavetikate geelistuvate galaktaanide uurimine pakub suurt tunnetuslikku ja rakenduslikku huvi. Selles Euroopa (ja tõenäoliselt kogu maailma) suurima omataolise vetikaplasti kahes dominantses liigis sisaldub erineva struktuuriga karraginaanide spekter, mis sobiva tehnoloogia väljatöötamise korral võimaldaks laiadiapaseonilist kasutamist.

Furcellaria lumbricalis'e monosahhariidkoostis osutus varem kirjeldatud mõnevõrra erinevaks. Otstarbekas on ekstraheerida seda vetikaliiki samaaegse pehme leelistötluse režiimis ning toota sellest suure geelitugevusega galaktaane, mida saab kasutada eeskätt kondiitritööstuses.

Vetikaliigis *Coccotylus truncatus* leiduvaid viskoosseid 1-tüüpi karraginaane (neid on vähem uuritud) sobib kasutada eelkõige piimatööstuses (karraginaanide peamine rakendusala). Ekstraktsioonitingimuste valikuga on aga tõenäoliselt võimalik mitmesuguste vahepealsete galaktaansegude tootmine, nagu seda teevad paljud karraginaanitootmise ettevõtted maailmas.

TÄNUAVALDUS

Autorid on tänulikud Kaire Ivaskile ja Ruth Kuldveele Keemia Instituudist abi eest vetikagalaktaanide eraldamisel ja analüüsil.

Ülevaateartiklis käsitletud eksperimentaaltööd on osaliselt finantseeritud riikliku teadus- ja arendusprogrammi "Läänemere vetikavarude kui taastuva loodusvara säästlik ja majanduslikult optimaalne kasutamine" (EV Keskkonnaministeeriumi tellimusel valminud töö) ja Eesti Teadusfondi grandid nr. 1570 alusel.

KIRJANDUS

1. Chapman, V. I., Chapman, D. I. Seaweeds and Their Uses. 3rd Ed. Chapman & Hall, London; New York, 1980, 257.
2. Киреева М. С. Скопления неприкрепленных красных водорослей в морях Советского Союза. – Rmt.: Запасы морских растений и их использование. Наука, Москва, 1964, 3–25.
3. Holmsgaard, J. E., Greenwell, M., McLachlan, J. Biomass and vertical distribution of *Furcellaria lumbricalis* and associated algae. – Rmt.: Levring, T. (toim.). Proc. Xth Intern. Seaweed Symposium. Walter de Gruyter, Berlin; New York, 1981, 309–314.
4. Schachat, R. E., Glicksman, M. *Furcellaran*, a versatile seaweed extract. – Econ. Bot., 1959, 13, 365–370.
5. Lund, S., Christensen, J. On the collection of *Furcellaria* in Denmark during the years 1961–1967. – Rmt.: Proc. Sixth Intern. Seaweed Symposium. Subsecretaria de la Marina Mercante, Madrid, 1969, 699–701.

6. Kruk-Dowgiałło, L., Ciszewski, P. (toim.). Zatoka Pucka. Możliwości rewaloryzacji. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa, 1994, 178.
7. Anderson, N. S., Dolan, T. C. S., Rees, D. A. Evidence for a common structural pattern in the polysaccharide sulphates of the Rhodophyceae. – *Nature*, 1965, **205**, 4976, 1060–1062.
8. Percival, E., McDowell, R. H. *Chemistry and Enzymology of Marine Algal Polysaccharides*. Academic Press, London; New York, 1967.
9. Morris, E. R. Polysaccharide structure and conformation in solutions and gels. – *Rmt.: Blanshard, J. M. V., Mitchell, J. R. (toim.). Polysaccharides in Food*. Butterworths, London; Boston, 1979, 15–31.
10. Knutsen, S. H., Myslabodski, D. E., Larsen, B., Usov, A. I. A modified system of nomenclature for red algal galactans. – *Bot. mar.*, 1994, **37**, 163–169.
11. Усов А. И. Каррагинаны. – *Rmt.: Химическая энциклопедия, 2. Советская энциклопедия, Москва*, 1990, 333–334.
12. Greer, C. W., Yaphe, W. Characterization of hybrid (*beta-kappa-gamma*) carrageenan from *Eucheuma gelatinae* J. Agardh (Rhodophyta, Solieriaceae) using carrageenase, infrared and ¹³C-nuclear magnetic resonance spectroscopy. – *Bot. mar.*, 1984, **27**, 473–478.
13. Zablackis, E., Santos, G. A. The carrageenan of *Catenella nipae* Zanard., a marine red alga. – *Bot. mar.*, 1986, **29**, 319–322.
14. Anderson, N. S., Dolan, T. C. S., Lawson, C. J., Penman, A., Rees, D. A. Carrageenans. Part 5. The masked repeating structure of *kappa*- and *mu*-carrageenans. – *Carbohydr. Res.*, 1968, **7**, 468–473.
15. Stancioff, D. J., Stanley, N. F. Infrared and chemical studies on algal polysaccharides. – *Rmt.: Proc. Sixth Intern. Seaweed Symposium. Subsecretaria de la Marina Mercante, Madrid*, 1969, 595–609.
16. Dolan, T. C. S., Rees, D. A. The carrageenans. Part 2. The positions of the glycosidic linkages and the sulphate esters in *lambda*-carrageenan. – *J. Chem. Soc.*, 1965, 3534–3539.
17. O'Neill, A. N. Derivatives of 4-O-β-D-galactopyranosyl-3,6-anhydro-D-galactose from *kappa*-carrageenan. – *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 6324–6326.
18. Anderson, N. S., Dolan, T. C. S., Rees, D. A. Carrageenans. Part 7. Polysaccharides from *Eucheuma spinosum* and *Eucheuma cottonii*. The covalent structure of *iota*-carrageenan. – *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1973, 2173–2176.
19. Усов А. И. Полисахариды красных морских водорослей. – *Rmt.: Прогресс химии углеводов. Наука, Москва*, 1985, 77–96.
20. Яроцкий С. В., Шашков А. С., Усов А. И. Анализ спектров ¹³C-ЯМР некоторых галактанов красных водорослей. – *Биоорг. химия*, 1977, **3**, 1135–1137.
21. Шашков А. С., Усов А. И., Яроцкий С. В. Полисахариды водорослей. XXIV. Применение спектроскопии ¹³C-ЯМР для анализа структуры полисахаридов группы агара. – *Биоорг. химия*, 1978, **4**, 74–81.
22. Hamer, G. K., Bhattacharjee, S. S., Yaphe, W. Analysis of the enzymic hydrolysis products of agarose by ¹³C-n.m.r. spectroscopy. – *Carbohydr. Res.*, 1977, **54**, C7–C10.
23. Bhattacharjee, S. S., Yaphe, W., Hamer, G. K. ¹³C-N.m.r. spectroscopic analysis of agar, *κ*-carrageenan and *ι*-carrageenan. – *Carbohydr. Res.*, 1978, **60**, C1–C3.
24. Anderson, N. S., Campbell, J. W., Harding, M. M., Rees, D. A., Samuel, J. W. B. X-ray diffraction studies of polysaccharides sulphates: double helix models for *κ*- and *ι*-carrageenans. – *J. Mol. Biol.*, 1969, **45**, 85–99.
25. Arnott, S., Scott, W. E., Rees, D. A., McNab, C. G. A. *ι*-Carrageenan: molecular structure and packing of polysaccharide double helices in oriented fibres of divalent cation salts. – *J. Mol. Biol.*, 1974, **90**, 253–267.
26. Lee, I., Atkins, E. D. T., Miles, M. J. Visualization of the algal polysaccharide carrageenan by scanning tunneling microscopy. – *Ultramicroscopy*, 1992, **42–44**, 1107–1112.
27. Rees, D. A. Structure, conformation and mechanism in the formation of polysaccharide gels and networks. – *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 1969, **24**, 267–332.
28. Rees, D. A. Shapely polysaccharides. – *Biochem. J.*, 1972, **126**, 257–273.
29. Rees, D. A., Welsh, E. J. Secondary and tertiary structure of polysaccharides in solutions and gels. – *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1977, **16**, 214–224.

30. Sachs, I. B. Retaining raised stained fibrilles and microfibrilles in fiber surfaces. – *Tappi Journal*, 1986, **69**, 124–127.
31. Lawson, C. J., Rees, D. A., Stancioff, D. J., Stanley, N. F. Carrageenans. Part 8. Repeating structures of galactan sulphates from *Furcellaria fastigiata*, *Gigartina canaliculata*, *Gigartina chamissoi*, *Gigartina atropurpurea*, *Ahnfeltia durvillaei*, *Gymnogongrus furcellatus*, *Eucheuma cottonii*, *Eucheuma spinosum*, *Eucheuma isiforme*, *Eucheuma uncinatum*, *Aghardiella tenera*, *Pachymenia hymantophora*, and *Gloiopeltis cervicornis*. – *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1973, 2177–2182.
32. Penman, A., Rees, D. A. Carrageenans. Part 9. Methylation analysis of galactan sulphates from *Furcellaria fastigiata*, *Gigartina canaliculata*, *Gigartina chamissoi*, *Gigartina atropurpurea*, *Ahnfeltia durvillaei*, *Gymnogongrus furcellatus*, *Eucheuma isiforme*, *Eucheuma uncinatum*, *Aghardiella tenera*, *Pachymenia hymantophora*, and *Gloiopeltis cervicornis*. Structure of ξ -carrageenan. – *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1973, 2182–2187.
33. Painter, T. J. The location of the sulphate half-ester groups in furcellaran and κ -carrageenan. – *Rmt.: Proc. Fifth Intern. Seaweed Symposium*. Pergamon Press, London, 1965, 305–313.
34. Яроцкий С. В., Шашков А. С., Усов А. И. Полисахариды водорослей. XXV. Применение спектроскопии ^{13}C -ЯМР для анализа структуры полисахаридов типа α -каррагинана. – *Биоорган. химия*, 1978, **4**, 745–751.
35. Усов А. И., Архипова В. С. Полисахариды водорослей. XXX. Метилирование полисахаридов типа κ -каррагинана из красных водорослей *Tichocarpus crinitus* (Gmel.) Rupr., *Furcellaria fastigiata* (Huds.) Lam. и *Phyllophora nervosa* (De Cand.) Grev. – *Биоорган. химия*, 1981, **7**, 385–390.
36. Morris, V. J., Belton, P. S. The influence of the cations sodium, potassium and calcium on the gelation of iota-carrageenan. – *Prog. Fd. Nutr. Sci.*, 1982, **6**, 55–66.
37. Truus, K., Vaher, M., Usov, A. I., Pehk, T. Structure of gelling galactans from the red alga *Furcellaria lumbricalis* (the Baltic Sea, Estonia). – *Rmt.: Eurocarb VIII. 8th European Carbohydrate Symposium* (Seville, Spain, July 1995). Abstracts, B-48.
38. Vaher, M., Truus, K., Usov, A. I., Taure, I., Kuldvee, R. Polysaccharides from *Furcellaria lumbricalis* (Huds.) Lamour (the Baltic Sea, Estonia): dependence of composition and rheological properties upon extraction conditions. – *Rmt.: Eurocarb VIII. 8th European Carbohydrate Symposium* (Seville, Spain, July 1995). Abstracts, B-49.
39. Parker, A., Brigand, G., Miniou, C., Trespoe, A., Vallée, P. Rheology and fracture of mixed ι - and κ -carrageenan gels: Two-step gelation. – *Carbohydr. Polym.*, 1993, **20**, 253–262.
40. Ciancia, M., Noseda, M. D., Matulewicz, M. C., Cerezo, A. S. Alkali modification of carrageenans: mechanism and kinetics in the kappa/iota-, mu/nu- and lambda-series. – *Carbohydr. Polym.*, 1993, **20**, 95–98.
41. Truus, K., Vaher, M., Usov, A. I., Pehk, T., Ivask, K., Taure, I., Kollist, A. Gel-forming polysaccharides from red alga *Furcellaria lumbricalis* (Huds.) Lamour (the Baltic Sea, Estonia): structures, rheological properties and modification. – *Rmt.: Proc. Carbohydr. Bioeng. Meeting* (April 1995, Elsinore, Denmark) – kirjastamisel.
42. Суйне О. Э. Агароподобные продукты из водорослей Балтийского моря (фурцелярия). Автореф. дисс. канд. техн. наук. Московский институт народного хозяйства им. Г. В. Плеханова, Москва, 1962.
43. Nõukogude Liidu autoritunnistused nr. 719 592 (1980), nr. 922 503 (1982), nr. 952 201 (1982) ja nr. 1 024 054 (1983).
44. Микулич Д. В., Волощенко И. А., Медведева Е. И. Студнеобразующая способность полисахаридов красных водорослей – *Furcellaria lumbricalis* (Huds.) Lamour и *Phyllophora truncata* (Pall.) Newroth et Taylor (Бухта Кассари, Балтийское море). – *Раст. ресурсы*, 1988, **24**, 456–459.
45. Медведева Е., Кукк Х., Микулич Д. Исследование состава и некоторых свойств красных водорослей Балтики и выделенных из них полисахаридов. – *Изв. АН Эстонии. Биол.*, 1989, **38**, 214–218.

GELLING GALACTANS OF RED ALGAE FROM THE BALTIC SEA

Kalle TRUUS, Merike VAHER, Henn KUKK,
Tõnis PEHK, and Andres KOLLIST

A survey of the *carrageenan*-type red algal galactans occurring in the thick stratum of Kassari Bay (the Baltic Sea, Estonia) is presented.

The species *Furcellaria lumbricalis* and *Coccotylus truncatus* form a stratum with a biomass of 150 thousand tons. For the former species, Kassari Bay has the greatest resources in Europe and probably in the whole world. *Furcellaria lumbricalis* contains low-sulphated carrageenans (furcellaran) having a wide use in the food industry as gelling agents and thickeners.

According to previous publications (Yarotsky, S. V., Shashkov, A. S., Usov, A. I. Polysaccharides of algae. XXV. Application of ^{13}C -NMR spectroscopy for structural analysis of κ -carrageenan group polysaccharides. – Bioorg. Khim., 1978, 4, 745–751 (in Russian); Usov, A. I., Arkhipova, V. S. Polysaccharides of algae. XXX. Methylation of κ -carrageenan type polysaccharides of the red seaweeds *Tichocarpus crinitus* (Gmel.) Rupr., *Furcellaria fastigiata* (Huds.) Lam. and *Phyllophora nervosa* (De Cand.) Grev. – Bioorg. Khim., 1981, 7, 385–390 (in Russian)), the galactans have a structure of partially sulphated κ -carrageenan mainly with a small inclusion of ι -carrageenan units. However, these data do not explain an efficient increase of gel strength at alkali treatment. Our findings suggest the structure of furcellaran to be much more complicated.

The most promising way for the extraction of *Furcellaria* galactans is simultaneous modification in mild alkaline conditions (0.1 M KOH). The maximum gelling ability is achieved at a concentration of 0.16 M KOH (4 hours, 100°C); this value does not coincide with the peak of 3,6-anhydrogalactose content in the product.

It might be possible to produce a wide assortment of carrageenan agents for the food industry by varying the extraction conditions of the seaweeds mixture of the Kassari stratum.