

Propriétés et utilisations des polysaccharides des algues marines

par B. KLOAREG (*)

On récolte aujourd'hui dans le monde environ un million de tonnes d'algues marines par an, ce qui représente après séchage 200 000 T d'algues.

75 000 T de ces algues sont directement utilisées dans l'alimentation humaine, surtout au Japon, où l'on consomme en moyenne 2 g d'algues sèches par jour et par habitant. 10 000 T environ servent à l'alimentation des animaux domestiques sous forme de compléments minéraux et vitaminiques, à raison de 1 à 3 % de la ration de base.

Ces chiffres indiquent que les algues marines ne constituent qu'un très faible appoint direct ou indirect dans l'alimentation humaine. De fait, malgré leur richesse en oligoéléments et vitamines de toutes sortes, ces végétaux n'ont qu'une faible valeur calorique : ils renferment en moyenne peu de lipides et de protéides ; et les glucides qui constituent la plus grande part de leur matière sèche, environ 60 %, sont très peu digestibles par l'homme ou par les animaux domestiques.

Mais ces glucides, qui sont pour l'essentiel des polysaccharides, c'est-à-dire des macromolécules dont les unités constitutives sont des oses, ont, lorsqu'on les dissout dans de l'eau, des propriétés colloïdales dont les applications industrielles sont très étendues. Ces colloïdes extraits des algues, qu'on appelle encore phycocolloïdes, sont à la base d'une industrie de transformation des algues marines qui traite aujourd'hui 115 000 T d'algues séchées par an.

Les principaux phycocolloïdes commercialisés (Tableau I) sont : l'algine, présente dans toutes les algues brunes, et que l'on extrait principalement de *Laminaria digitata* et *Ascophyllum nodosum* en Europe, *Laminaria japonica* au Japon et *Macrocystis pyrifera* en Amérique ; les carraghénanes, extraites de certaines algues rouges de l'ordre des Gigartinales, principalement des genres *Chondrus* et *Gigartina* pour l'Europe et l'Amérique du Nord, *Eucheuma* et *Hypnea* pour les mers plus chaudes de l'Asie du Sud-Est, de la Floride et de l'Afrique ; l'agar-agar, que l'on trouve également dans

(*) Station Biologique, 29211 Roscoff. Laboratoire de Physiologie végétale. Université de Bretagne Occidentale. 29283 Brest Cedex.

les algues rouges, en particulier le genre *Gelidium* en Extrême-Orient et aux Etats-Unis.

L'acide alginique des algues brunes est un copolymère de deux acides uroniques, l'acide α -L-guluronique, et l'acide β -D-mannuronique, dont le poids moléculaire peut varier entre 35 000 et 1 500 000. En solution aqueuse, la molécule prend la forme d'une hélice dont la géométrie dépend des quantités respectives d'acide mannuronique et d'acide guluronique, qui varient selon l'espèce, la saison, et le lieu de récolte des algues utilisées pour extraire l'algine. Enfin, il faut remarquer que l'algine est un polymère chargé du type polyanion, puisque chaque unité de la chaîne glucidique est porteuse d'une fonction acide carboxylique R-COO⁻. Cette fonction peut être neutralisée par divers cations ou estérifiée par divers alcools. Ces trois variables, poids moléculaire, composition osidique, et état de la fonction acide carboxylique, font que l'on peut préparer à partir de l'algine une gamme très étendue de produits commerciaux.

Les carraghénanes et l'agar-agar extraits des algues rouges sont des galactanes, c'est-à-dire des polymères du galactose, un hexose voisin du glucose.

L'agar-agar est, pour l'essentiel, un polysaccharide neutre, c'est-à-dire dépourvu de motifs acides.

ALGINES	CARRAGENANES	AGAR-AGAR
ÉTATS-UNIS : 6 500 T	ROYAUME-UNI : 1 000 T (?)	JAPON : 3 000 T
ROYAUME-UNI : 6 000 T	ÉTATS-UNIS : 3 000 T	ÉTATS-UNIS : 600 T
NORVÈGE : 3 000 T	FRANCE : 2 000 T	etc...
JAPON : 1 400 T	CANADA : 500 T (?)	
FRANCE : 1 330 T	JAPON : 300 T	
CHILI : 200 T	ESPAGNE : 100 T	
etc...	etc...	
18 500 T	7 000 T	4 000 T

TABLEAU I. — Production annuelle mondiale de phycocolloïdes (1976)

A l'inverse, les carraghénanes sont des macromolécules très chargées qui renferment entre 20 % et 35 % de groupes sulfate, sous forme d'esters sulfurylés du type R-O-SO₃⁻ avec certaines fonctions OH du galactose. Selon le nombre et la répartition des groupes sulfate sur les radicaux galactose, on distingue six types principaux de carraghénanes. Les plus intéressants au plan commercial sont les carraghénanes κ et λ qui proviennent des genres *Chondrus*, *Gigartina* et *Hypnea*, et les carraghénanes *i* que l'on trouve chez surtout *Eucheuma*.

De tels mucilages, formés d'acides uroniques ou d'oses sulfurylés ou d'un mélange des deux, existent en abondance chez toutes les algues marines littorales, où ils forment des solutions très épaisses ou gélifiées qui cimentent les cellules entre elles et assurent la cohérence et la texture des tissus de la plante. C'est cette aptitude à donner des gels ou des solutions très visqueuses qui en fait des molécules très recherchées par l'industrie.

Il convient peut-être de rappeler ici qu'on appelle viscosité d'un liquide sa résistance à l'écoulement ou au cisaillement. A l'échelle moléculaire, la viscosité mesure l'intensité des forces de frottement qui s'opposent aux déplacements des molécules du liquide les unes par rapport aux autres lorsqu'on les met en mouvement. Ces frottements proviennent eux-mêmes des interactions d'origine mécanique, électrique, ou chimique qui existent entre les diverses molécules du liquide. Dans le cas de solutions colloïdales, ces interactions sont intenses et chaque macromolécule en solution est liée par solvatation à une grosse quantité de solvant, qu'elle doit entraîner dans ses déplacements et qu'on appelle volume hydrodynamique de la macromolécule. On admet donc que la viscosité spécifique d'un colloïde résulte principalement du nombre et du volume hydrodynamique des macromolécules en solution. Ce volume dépend à son tour de la taille de la macromolécule ainsi que de sa géométrie spatiale. De ce fait, les colloïdes extraits des algues, qui sont chargés pour la plupart, ont un comportement viscosimétrique très différent de celui des colloïdes neutres extraits des plantes terrestres, tels que l'amidon et la cellulose. En effet, les conformations que prennent les phycocolloïdes en solution dépendent beaucoup des interactions électrostatiques qui existent entre les macromolécules elles-mêmes d'une part, entre ces macromolécules, le solvant, et les ions du solvant d'autre part. A l'extrême, ces interactions peuvent provoquer l'agglutination des macromolécules entre elles. Dès lors, la solution peut évoluer dans deux directions différentes :

— si les particules ainsi formées précipitent, on obtient un système à deux phases, solide et liquide, une suspension ou un ensemble précipité surnageant ; c'est le phénomène de floculation ;

— s'il n'y a pas précipitation des particules, on aboutit à la constitution d'un réseau tridimensionnel de macromolécules qui supporte et retient plusieurs couches de solvant ; c'est le phénomène de gélation : l'ensemble est pris en masse dans un état semi-liquide semi-solide, le gel. Le paramètre qui caractérise le mieux cet état est, non plus la viscosité, mais la rigidité, qui mesure la résistance du gel à la déformation ou à la pénétration. La rigidité d'un gel dépend du nombre et de la solidité des points de jonction du réseau tridimensionnel des polymères.

Les mécanismes qui gouvernent l'agglutination des macromolécules au niveau de ces « nœuds » ont été particulièrement bien étudiés dans le cas des polymères extraits des algues marines (Fig. 1).

Il s'agit par exemple dans le cas des alginates du mécanisme « egg-box » ou « boîte à œufs ». Les ions divalents tels que le calcium établissent des ponts entre des fonctions carboxyliques portées par les chaînes voisines. Pour des raisons de stéréochimie, ce mécanisme ne concerne que les blocs polyguluroniques. La rigidité des gels d'alginate est donc fonction du rapport de l'acide mannuronique à l'acide guluronique des produits commerciaux.

Dans le cas des carraghénanes, les molécules s'associent en hélices doubles antiparallèles qui s'assemblent à leur tour, formant ainsi des zones pseudocristallines qui structurent l'ensemble du solvant. Ce mécanisme est favorisé par la présence de potassium, ainsi que de ponts 3,6 anhydro sur le galactose. Il est contrarié par l'abondance de groupements sulfate ainsi que par la présence d'ions sodium dont l'encombrement à l'état hydraté désorganise les doubles hélices.

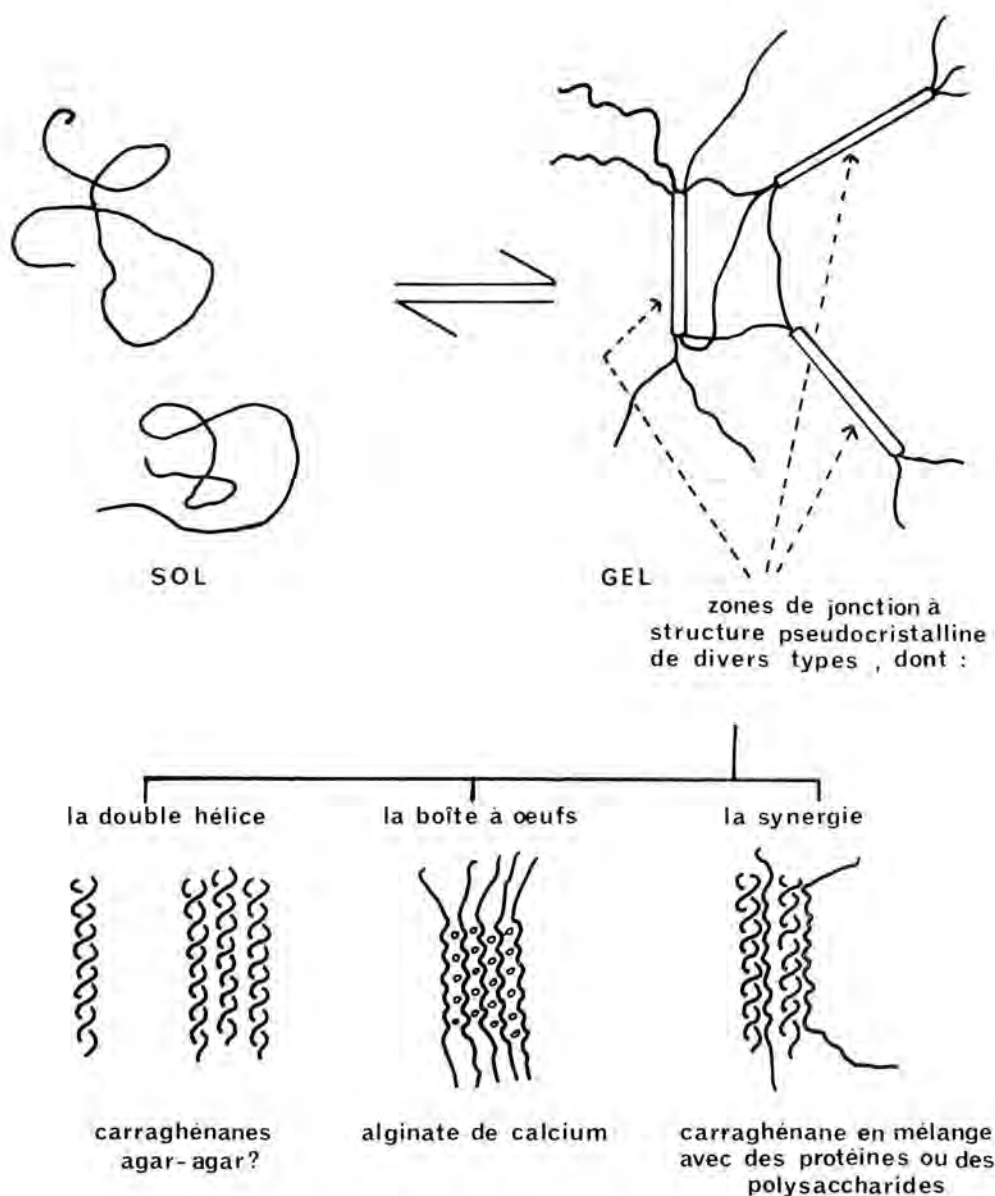


Fig. 1. — Principaux mécanismes de la transition sol-gel dans les solutions colloïdales de polysaccharides d'algues marines (d'après REES, 1974).

Un troisième type de mécanismes intervient lorsqu'on associe des carraghénanes avec d'autres macromolécules, des protéines comme la caséine du lait par exemple, ou des gommes végétales. L'association est dite synergétique en ce sens qu'elle aboutit à la formation d'un gel dont la rigidité est supérieure à celle des gels obtenus avec l'une ou l'autre des deux macromolécules.

On peut passer d'une solution à un gel en modifiant certains paramètres thermodynamiques du système, tels que la température ou la composition ionique. Les transitions conformationnelles induites par ces modifications sont en général réversibles, même si elles présentent souvent des caractères d'hystérèse : par exemple, la température de prise en gel d'un système donné est rarement identique à la température de fusion de ce même gel.

L'originalité des propriétés colloïdales des mucilages des algues marines provient du fait que ce sont à la fois des polymères très hydrophiles de haut poids moléculaire et des électrolytes puissants. Concrètement, on rencontre tous les cas de figure décrits précédemment sur le plan théorique.

Ainsi, les alginates de sodium et d'ammonium donnent des solutions très visqueuses, jusqu'à 5 000 fois celle de l'eau pour une concentration de 1 % ; les alginates de calcium donnent des gels d'autant plus rigides que l'alginate est riche en restes guluroniques ; les alginates des métaux lourds précipitent, sont imperméables et présentent une bonne résistance mécanique ; les esters donnent des pâtes malléables qui durcissent rapidement à l'air.

L'agarose donne des solutions visqueuses à chaud qui prennent en masse lorsque la température redevient inférieure à 50° C. La rigidité de ces gels, qui peut atteindre 600 g/cm² pour une concentration de 1,5 %, n'est pratiquement pas affectée par la présence de sels, l'agarose étant une molécule peu chargée.

En revanche, le comportement rhéologique des carraghénanes dépend beaucoup de la nature des ions présents dans la solution. Les carraghénanes λ (lambda) par exemple donnent des solutions visqueuses dont la viscosité dépend des cations qui neutralisent les groupements sulfate. Les carraghénanes κ (kappa) et ι (iota) donnent dans l'eau des solutions visqueuses en présence de sels de sodium, et des gels rigides en présence de potassium. Ces carraghénanes donnent des gels très fermes lorsqu'elles sont associées à des protéines telles que la gélatine, la caséine, l'albumine ou le gluten, et à des polysaccharides tels que les dextrines, les pectines, ou les gommes végétales. Par ailleurs, elles provoquent la précipitation d'un certain nombre de protéines ou de tannins que l'on trouve dans la bière, le vin, le miel, ou les mélasses.

Il apparaît donc que les phycocolloïdes offrent des propriétés rhéologiques remarquables. De plus, ces caractéristiques peuvent être adaptées avec précision à des utilisations spécifiques par des techniques extractives ou chimiques. La stabilité des colloïdes extraits des algues dans des limites très étendues de pH et de salinité et leur compatibilité avec de nombreuses molécules organiques ou minérales font qu'ils remplacent aujourd'hui avantageusement les colloïdes traditionnels. On les utilise en tant qu'agents épaississants, qui augmentent la viscosité des solutions ; agents gélifiants, qui provoquent la formation de gels ou augmentent leur rigidité ; agents stabilisants, qui dispersent les suspensions et les émulsions ; agents liants, qui modifient la texture des solides et des liquides ; agents clarifiants, qui précipitent les impuretés d'un liquide ; agents protecteurs, qui préservent les aliments des oxydations ou de la déshydratation ; agents de prise d'empreinte, qui permettent la fabrication rapide de certains moules ; agents filmogènes enfin, pour le traitement des surfaces.

Sur le plan pratique, le domaine d'utilisation des colloïdes extraits des algues est très vaste. Ainsi, l'agarose, qui est très stable à la chaleur et supporte des séjours prolongés en autoclave, est

très employée dans les laboratoires qui utilisent des milieux de culture gélosés stériles (hôpitaux, analyses biologiques, recherche, etc...). L'usage le plus répandu des phycocolloïdes revient cependant sans conteste au secteur des industries alimentaires. Les extraits d'algue sont en effet utilisés en tant qu'additifs, répertoriés de E 400 à E 411 par la nomenclature européenne, dans de très nombreuses préparations tels que les produits laitiers, les pâtisseries, les assaisonnements et les sauces, les soupes, les confitures, les pâtes, les boissons, les conserves, et même les aliments diététiques où ils constituent un lest volumineux à faible valeur calorique. Les carraghénanes, en particulier, sont très recherchées par les industries alimentaires pour les produits à base de lait, d'amidon, ou de gommages végétales.

L'analyse du marché français de la consommation d'alginate (TABLEAU II) montre que les applications de l'acide alginique et de ses sels ou esters concernent des secteurs industriels plus variés.

En tête des tonnages utilisés arrive à nouveau l'industrie alimentaire avec 230 T par an. Dans ce secteur, les deux branches d'activité qui emploient le plus d'alginate sont la fabrication de glaces et le nappage pâtissier.

Dans les glaces, les crèmes glacées et les sorbets, les alginate interviennent pour stabiliser, émulsifier, faciliter le foisonnement, c'est-à-dire l'introduction d'air dans le mélange au moment de la congélation, et contrôler la formation des cristaux de glace. Ils donnent au produit fini une prise rapide et résistante à la fusion, et une texture fine, onctueuse et unie.

Le nappage pâtissier est une application typiquement française qui représente environ 20 % des ventes d'alginate de qualité alimentaire. Il s'agit d'une gelée de fruits destinée à garder la fraîcheur et l'éclat des pâtisseries telles que les tartes ou les tartelettes aux fruits.

Les alginate entrent également, à raison de 20 T par an, dans la préparation des entremets et desserts comme liant, gélifiant et stabilisant, par exemple dans les fromages frais, les crèmes fouettées, les mousses parfumées, les crèmes pâtisseries, les gâteaux de riz, etc... De plus, ils interviennent comme stabilisateurs des émulsions du type huile-eau dans ces assaisonnements et sauces qui sont apparus aux étalages ces dernières années : ketchup, sauce mayonnaise, tartare, etc...

Enfin, le terme d'utilisations alimentaires diverses, employé au TABLEAU II, regroupe des applications telles que la clarification des huiles, du vin, du vinaigre, de la bière, la lubrification des boyaux de charcuterie, l'enrobage du poisson congelé, la stabilisation des jus de fruits et des laits homogénéisés, etc...

Le secteur de l'industrie textile se place immédiatement derrière celui des industries alimentaires. Les alginate sont utilisés pendant l'impression des tissus pour la fixation des colorants et le contrôle de leur migration. Après séchage, ils forment sur les tissus imprimés un film souple et élastique qui se dissout facilement au lavage. La crise des activités du textile entraîne aujourd'hui une diminution importante de la consommation française d'alginate et explique en partie les difficultés que connaissent les sociétés françaises productrices d'alginate pour écouler leur production.

TABLEAU II. — Applications des alginates en France, en 1976 (C. CABOCHE, 1978).

INDUSTRIE TEXTILE	210 T	ENROBAGE DES ÉLECTRODES DE SOU-	
(impression des tissus)		DURE	80 T
INDUSTRIE ALIMENTAIRE		TRAITEMENT DES EAUX POTABLES ..	75 T
glaces et crèmes glacées ..	120 T	PHARMACIE/COSMÉTIQUES	50 T
nappage pâtisseries	45 T	INDUSTRIE DU PAPIER	15 T
entremets et desserts	20 T	AUTRES APPLICATIONS	75 T
saucés et mayonnaises	10 T		
divers	35 T		780 T

L'enrobage des électrodes de soudure constitue également un poste important de l'utilisation des alginates en France. Cet enrobage, qui a pour but de protéger le fil de métal contre l'oxydation, est réalisé à l'aide d'une pâte très épaisse, qui est moulée et fixée au fil sous pression dans une filière. Les alginates sont souvent préférés aux autres liants pour leur viscosité, leurs qualités filmogènes, et leur capacité de rétention d'eau. Ils permettent d'accroître la flexibilité des électrodes, et évitent un séchage trop rapide des pâtes, ce qui améliore le rendement des machines.

Les alginates de sodium sont de plus en plus utilisés en France et dans les pays africains francophones pour le traitement des eaux de surface afin d'éliminer les matières en suspension responsables de leur coloration et de leur turbidité.

Le procédé le plus répandu consiste à faire agir un électrolyte minéral floculant — un hydroxyde de fer ou d'aluminium par exemple — additionné d'un auxiliaire organique qui joue le rôle d'adjuvant de floculation. L'emploi d'alginate de soude conjointement avec du sulfate d'aluminium constitue un système de précipitation particulièrement efficace et qui présente toute garantie de non toxicité. Cette utilisation des alginates, qui absorbait en 1976 75 T de ce produit, constitue un débouché en expansion pour l'industrie française.

Comme pour les textiles, les alginates sont utilisés pour le traitement de surface des papiers, notamment la coloration, le glaçage et le couchage des papiers de luxe. Toutefois, les tonnages utilisés sont passés de 150 T par an en 1973 à 200 T aujourd'hui.

Parmi les « applications autres » du TABLEAU II qui, en 1976, représentaient environ 10 % du marché intérieur français, il faut rappeler que l'on incorpore des alginates dans des produits aussi divers que le latex, les peintures, les plâtres de moulure, les céramiques, les colles et les résines, les revêtements pour hauts-fourneaux, les cuirs, les mines de crayon, certains produits horticoles, certaines bombes aérosols, etc...

Enfin, au risque d'empiéter sur un sujet traité ailleurs dans ce fascicule, il convient de mentionner que les domaines pharmaceutique et cosmétique utilisent en France environ 50 T d'alginates par an, dans les comprimés comme agent délitant, dans les pâtes dentifrices, dans les lotions, les pommades, etc... La production de mélanges d'alginates pour empreintes dentaires est inexistante en France, mais elle constitue une part importante de la consommation d'esters d'alginates par l'industrie pharmaceutique sur le marché mondial.

L'algine représente un bon exemple de la variété des utilisations des polymères extraits des algues, impossible à recenser complètement dans le cadre de cet article.

Pour conclure, il importe de remarquer que seul un très petit nombre d'algues ont été étudiées en détail au plan chimique, et qu'un nombre encore plus restreint sont exploitées industriellement. Il existe donc encore d'importantes pistes de recherche dans ce domaine, surtout en Bretagne, qui offre une très riche variété spécifique d'algues littorales. On pense en particulier à la mise au point de cultures capables d'approvisionner l'industrie en colloïdes de qualité définie et reproductible, et à l'exploration de voies qui semblent prometteuses, celles de l'application de ces polysaccharides en pharmacie et en médecine.

RÉFÉRENCES

- CABOCHE C. (1978) - Le marché français des alginates en 1983. *Mémoire CNAM-ITPES*, 118 p.
- REES D.A. (1974) - Stereochemistry and binding behaviour of carbohydrate chains. *Biochemistry of carbohydrates*, W.J. Whelan, éd., *MTP Int. Rev., Biochem.*, 5, 1-41.