

УДК: 577.114.5

В.М. МОКРОСНОП, к. б. н., наук. співроб.,
Інститут ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України,
вул. Терещенківська, 2, Київ, 01004, Україна,
e-mail: vmokrosnop@gmail.com

О.К. ЗОЛОТАРЬОВА, д. б. н., проф., завідувач відділу
Інститут ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України,
вул. Терещенківська, 2, Київ, 01004, Україна,
e-mail: membrana@ukr.net

ПОЛІСАХАРИДИ КЛІТИННИХ СТІНОК ВОДОРОСТЕЙ: СТРУКТУРА І ХАРАКТЕРИСТИКИ (ОГЛЯД)

Полісахариди перебувають у центрі уваги, оскільки мають потенційне біотехнологічне застосування завдяки унікальним фізичним і хімічним властивостям. Сульфатовані полісахариди, які містяться у морських водоростях, можуть бути використані у різних галузях, таких, як медицина, харчова, фармацевтична і косметична промисловості. В огляді розглядаються результати останніх досліджень функціонування СП у клітині, їх структура і властивості, біологічна активність і біотехнологічне застосування.

Ключові слова: морські водорості, клітинна стінка, полісахариди, біологічно активні речовини, гідрогелі.

Водорості є надзвичайно різноманітною групою організмів, які за рахунок фотосинтетичної фіксації атмосферної і розчиненої у воді вуглекислоти забезпечують близько 50 % щорічної глобальної продукції органічних речовин і близько 98 % продуктивності океанів [22, 39]. Водорості синтезують сполуки з різноманітною біологічною активністю, такі, як вітаміни, антикоагулянти, антиоксиданти, антибіотики, імуностимулятори і адаптогени, що здатні накопичуватися у клітинах макро- [14, 45, 52] і мікроводоростей [37, 49, 50], але їх фармакологічний потенціал практично не використовується. Щорічне світове виробництво полісахаридів з біомаси морських водоростей становить приблизно 25—30 тис. тон [25].

Водорості продукують широкий спектр полісахаридів, багато з яких специфічні для них і відсутні у наземних організмів. Полісахариди водоростей зазвичай відносять до однієї з трьох груп: 1) цитозольні полісахариди, що запасують асимільовані при фотосинтезі вуглець і енергію; 2)

Ц и т у в а н н я: Мокросноп В.М., Золотарьова О.К. Полісахариди клітинних стінок водоростей: структура і характеристики (огляд). *Гідробіол. журн.* 2020. Т. 56. № 3. С. 43—54.

полісахариди клітинних стінок, включно з пептидогліканами і ліпополісахаридами; 3) полісахариди, що виділяються у позаклітинне середовище у вигляді капсул або біоплівки — екзополісахариди (ЕПС).

У цьому огляді розглянуті сучасні дані про структуру, фізіологічні ролі, властивості і біотехнологічне значення основних класів полісахаридів водоростей.

Будова клітинних стінок морських водоростей. Клітинні стінки морських водоростей можна розглядати як двофазну систему, що складається з кристалічної (скелет) і аморфної (матриці) фаз з переважанням матричних компонентів. Морські водорості демонструють значну різноманітність позаклітинного матриксу, властивості якого вивчені детально лише у відносно невеликій кількості таксонів. Основними компонентами клітинних стінок морських водоростей є вуглеводи. Мікрофібрили целюлози часто слугують каркасом клітинних стінок, тоді як сульфатовані полісахариди (СП) матричних компонентів, ймовірно, відіграють ключову роль в адаптації до осмотичного стресу [16].

Зелені водорості класу *Ulvophyceae* крім целюлози можуть містити такі фібрилярні компоненти, як (1→4)- β -маннани або (1→3)- β -ксилани [17]. У деяких видів р. *Ulva* у клітинні стінки включені два основних полісахариди — целюлоза і ульван, а також два мінорних — ксилоглюкан і глюкуронон. Ксилоглюкани і целюлоза розміщені по краям клітинної стінки, ульвани утворюють йонні зв'язки з глюкурононом і переважно локалізуються всередині клітинної стінки. Білки зв'язуються з глюкуроновими залишками [30]. Деякі види *Codium* (*Bryopsidales*, *Chlorophyta*) як фібрилярний компонент включають (1→4)- β -маннан і кілька матричних СП: β -(1→3)-D-галактани, β -(1→3)-L-арабінани, β -(1→4)-D-маннани. Глікопротеїни з високим вмістом гідроксіпроліну також містяться в обох шарах клітинної стінки [17].

Фукозовмісні СП у клітинних стінках бурих водоростей є основними гліканами, які міцно зв'язані із целюлозою. Припускається, що коротколанцюгові молекули геміцелюлози зв'язують ці поліаніонні і нейтральні полісахариди. Фукозовмісні СП завжди асоційовані з білками, вміст яких у клітинній стінці досягає 9 % загальної сухої маси водоростей порядку *Fucales* [34]. Іншими істотними для структурування клітинної стінки зв'язками є альгінат-фенольні [16]. Альгінат забезпечує жорсткість клітинної стінки, ступінь якої залежить від мономерного складу полісахариду [11]. Жорсткість також контролюється йонними зв'язками з Ca^{2+} і поліфенольним зв'язуванням. Додатковими компонентами клітинних стінок бурих водоростей є глікопротеїни (білки арабіногалактану), галогеновані і / або сульфатовані фенольні сполуки [15].

Кількісно переважаючими полісахаридами у *Rhodophyceae* є галактани. Каррагінани і агари містяться у клітинній стінці у вигляді водорозчинної аморфної матриці, нерозчинним компонентом є кристалічна целюлоза. Манноза і галактоза також знаходяться у цій фракції. Білки і глікопротеїни є другорядними компонентами стінок червоних водоростей [31]. Полісахариди червоних водоростей зв'язані між собою невели-

кою кількістю кристалічних полісахаридів, таких, як целюлоза та геміцелюлоза [21].

Клітинні стінки видів одного відділу (червоні, бурі, зелені водорості) включають полісахариди, які відрізняються за структурою та складом. Наприклад, у червоних водоростях знайдені порфіран (види р. *Porphyra*), глюкоманнани (*Carrahyucus alvarezii*), ксиломаннани (представники порядку *Nemaliales*), ксилоталактани (*Delesseria sanguinea*).

Біологічні функції полісахаридів клітинних стінок макроводоростей. Клітинні стінки вищих рослин і макроводоростей складаються переважно зі складних і гетерогенних вуглеводів [43]. Еволюція позаклітинного матриксу або клітинної стінки є одним з важливих кроків у розвитку багатоклітинної будови морських організмів, що забезпечила основу для зв'язку між клітинами, їх кооперативну поведінку і розпізнавання [10, 44]. Наземні рослини потребують жорсткої структури, щоб підтримувати форму в умовах дії сили тяжіння, що робить кристалічну целюлозу важливою частиною клітинних стінок. Морські водорості мають більш гнучкі структури для адаптації до різних механічних навантажень, пов'язаних з припливами і дією морських хвиль. Відсутні у наземних і прісноводних рослин СП захищають морські водорості від висихання завдяки посиленому поглинанню води і зростанню кількості поверхневих йоногенних груп [13]. Міжклітинна гелева матриця (альгінат, каррагінан тощо) забезпечує організму макроводоростей як механічну міцність, так і гнучкість. Вміст альгінату у водоростях залежить від умов навколишнього середовища: зі збільшенням імовірності механічного пошкодження збільшується і вміст полісахариду [19]. Це може бути однією з причин різної кількості СП у різних частинах водоростевого талому. Крім забезпечення механічної міцності, вуглеводи клітинної стінки необхідні як фізичний бар'єр проти осмотичного тиску і як захист від патогенів [21]. Крім того, СП відіграють певну роль у вибірковій проникності молекул в клітини, а також у підтримці йонного балансу між цитоплазмою і зовнішнім середовищем [4].

Багато досліджень, що стосуються функціонування СП у клітинних стінках морських водоростей, доводять їх участь у захисті від негативних впливів нестабільного рівня солоності, окисного стресу, важких металів, екстремальних змін рН і температури [3, 16]. Сульфатування полісахаридів клітинних стінок морських водоростей вважається адаптацією до морської води, що має високий рівень сульфатних іонів [21]. Нещодавно було виявлено, що СП містяться у деяких прісноводних макроводоростях *Cladophora* spp. і деяких судинних рослинах. *Cladophora surera*, яка здатна рости у прісній і морській воді, накопичує СП у водному середовищі, яке не містить солей. Цей результат ставить нові питання стосовно ролі СП у клітинних стінках морських водоростей, які не обов'язково пов'язані з сольовим стресом [5].

Структура СП. Полісахариди бурих водоростей (фукоїдани, альгінати). Фукозовмісні СП розташовані у клітинних стінках і внутрішньо-

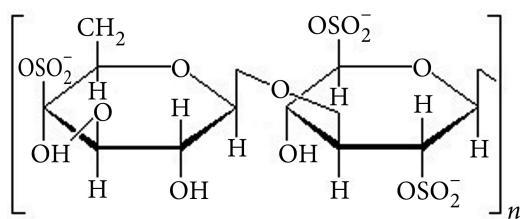


Рис. 1. Будова α -L-фукоза-4-сульфат (1 \rightarrow 3) α -L-фукоза-2,4-сульфату.

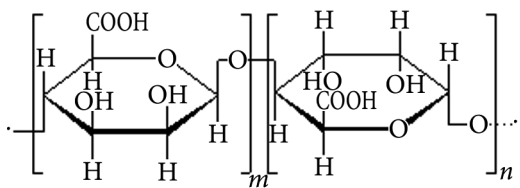


Рис. 2. Будова β -D-манноза (1 \rightarrow 4) α -L-гулуранату.

клітинних просторах бурих водоростей класу Phaeophyceae [2]. Фукани водоростей (фукоїдани) мають комплексну гетерогенну структуру, що ускладнює виявлення повторюваних структур, навіть якщо вони присутні. Основні труднощі виникають через нерегулярний розподіл окремих структурних одиниць уздовж вуглеводневого ланцюга, високий ступінь сульфатування і галуження [20, 53]. Гомополімерні сульфатовані фукани мають повторювані ланки α -L-фукопіранозних залишків, з'єднаних або (1 \rightarrow 3), або почерговими (1 \rightarrow 3) / (1 \rightarrow 4) зв'язками (рис. 1).

Короткі фукозидні (фукоолігосахаридні) бічні ланцюги можуть бути O-4, зв'язаними із залишками α -L-фукопіранози основного ланцюга. Крім залишків α -L-фукопіранози фукоїдани містять незначні кількості галактози, ксилози, глюкози, маннози, уронових кислот, які можуть бути сульфатованими і/або ацетильованими [2, 8, 26]. Сульфатування фуканів відбувається у C-4, C-2 або рідко у C-3 положеннях фукопіранозних залишків [1]. Структури фукоїданів залежать від виду водорості і умов вирощування. Частка фукоїданів становить 40 % сухої маси стінок водоростей і більше 20 % їх сухої біомаси [43].

Альгірати — це нерозгалужені структурні полісахариди, компоненти клітинних стінок і міжклітинного матриксу бурих водоростей, які становлять до 47 % сухої маси водоростей і включають катіони (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) [23]. Вони складаються з β -D-маннуранової кислоти і її C5-епімера — α -L-гулуранової кислоти, які зв'язані (1 \rightarrow 4) глікозидними зв'язками в різних співвідношеннях (рис. 2).

Альгірати можуть складатися з майже одного типу мономерів β -D-маннуранату або α -L-гулуранату, або з майже рівних часток обох мономерів. Альгірати також можуть включати гомополімерні ділянки (блоки β -D-маннуранату або α -L-гулуранату), що чергуються з ділянками змінної структури [19]. Співвідношення мономерів і властивості альгіратів залежать від виду організму (різні види бурих водоростей, деякі бактерії рр. *Pseudomonas*, *Azotobacter*), періоду збору врожаю, частини талому і процедури екстракції. Основна відмінність між альгіратами водоростей і бактерій полягає у наявності O-ацетильних груп у положенні C-2 у водоростей і/або C-3 у альгірату бактерій [11, 27].

Полісахариди червоних водоростей (агари, каррагінани). Сульфатовані галактани (агари і каррагінани) відносяться до лінійних полісахаридів клітинних стінок червоних водоростей. Нативні агари і каррагінани є сульфатвмісними поліаніонами, при цьому щільність заряду у агарів менша. Ці полісахариди мають

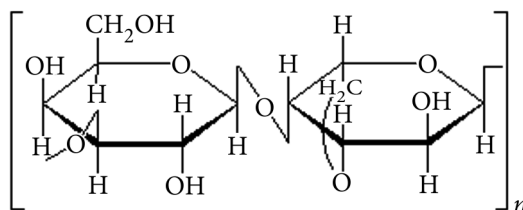


Рис. 3. Будова β -D-галактоза(1 \rightarrow 4)(3,6)-ангідро- α -L-галактози(1 \rightarrow 3).

дуже складну хімічну структуру, що залежить від виду водорості, стадії життя і методу екстракції [36]. Агар є основним компонентом позаклітинної матриці деяких червоних макроводоростей [12, 54]. Полісахарид є сумішшю двох компонентів: лінійного полісахариду агарози, який складається з D і L-галактози, і гетерогенної суміші менших молекул, яка названа агаропектином. Агароза являє собою нейтральний полісахарид з повторюваними D-галактозними і 3,6-ангідро-L-галактозними ланками, з'єднаними відповідно β -1,3- і α -1,4-глікозидними зв'язками (рис. 3) [32].

За оцінками, частка цієї лінійної структури складає до 70 % полісахаридів агару. Регулярна структура агарів часто маскується через різні хімічні модифікації (присутність сульфатних і метоксильних груп, ангідрогалактози) [36]. Основною повторюваною частиною агарів є дисахаридна агаробіоза: β -D-галактоза-(1 \rightarrow 4)-3,6-ангідро- α -L-галактопіраноза-(1 \rightarrow 3) [29].

Каррагінани — клас сульфатованих водорозчинних лінійних галактанів з каррабіозоїдних (або неокаррабіозоїдних) субодиниць, представлених широким спектром хімічних структур. Скелет каррагінанів складається з почергово 4-зв'язаної α -D-галактопіранози і 3-зв'язаної β -D-галактопіранози з гетерогенною структурою сульфатування (рис. 4) [24].

Існує дві основні відмінності між агарами і каррагінанами: залишки, зв'язані у положенні C-4, можуть бути 3,6-ангідро-D-галактозою (завжди в D-конфігурації), а залишки, зв'язані у положенні C-3 частково C-4- або C-2-сульфатовані. Нативні каррагінани мають гібридні структури з різним співвідношенням повторюваних дисахаридних одиниць. Основними дисахаридами каррагінанів є каррабіози, які відрізняються кількістю і положенням груп сульфатних ефірів і наявністю 3,6-ангідро-містка в α -зв'язаному залишку. К-, т- і λ -каррагінани заміщені відповідно однією, двома або трьома групами складного ефіру сульфату ($O-SO_3^-$) на одиницю повторюваної дигалактози [13, 24, 55]. Вміст агарів і каррагінанів може перевищувати 40 % сухої біомаси червоної водорості [7, 38].

Сульфатовані галактани також знаходять у зелених водоростях р. *Codium* (Bryopsidales, Chlorophyta), у яких ці полісахариди можуть мати велику кількість зв'язаних залишків пірувату і утворюють циклічні кеталі [9].

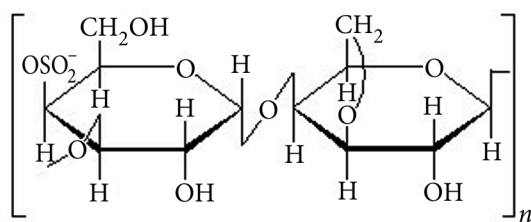


Рис. 4. Будова β -D-галактоза-4-сульфат-(1→4)- α -D-галактози(1→3).

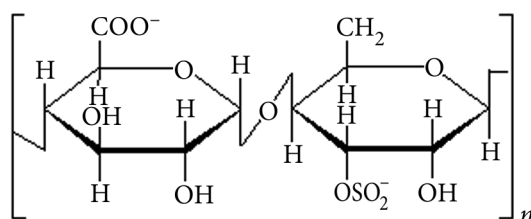


Рис. 5. Будова β -D-глюкуронозил-(1→4)- α -L-рамноза-3-сульфату.

Полісахариди зелених водоростей (ульвани). Ульвани являють собою сильно розгалужені сульфатовані поліелектроліти водоростей порядку Ulvales [30]. Ульвани суттєво розрізняються за щільністю заряду молекули, її молекулярною масою, типом зв'язків, розподілом моносахаридів, галуженням, ступенем сульфатування. Хімічну структуру, склад і молекулярну масу ульванів важко встановити однозначно, оскільки вони залежать від виду, умов навколишнього середовища, методу екстракції тощо [58]. Основними компонентами ульванів є L-рамноза, D-ксилоза, D-глюкуронова кислота, L-ідурунова кислота, D-глюкоза і сульфатні групи, локалізовані в основному в положеннях C-2 і C-3 рамнози (рис. 5).

Рамноза і глюкуронова кислота переважно у формі альдобіоуронової кислоти і сульфатованих альдобіоуроновоїх кислот, β -D-глюкуронозил-(1→4)- α -L-рамноза-3-сульфату (тип A_{3s}) і α -L-ідурунової кислоти-(1→4)- α -L-рамноза-3-сульфату (тип B_{3s}) [30]. Інші типи альдобіоуронової кислоти є мінорними ланками і містять глюкуронову кислоту в якості відгалуження на рівні O-2 рамноза-3-сульфату або частково сульфатованої ксилози, яка заміщує уронову кислоту [46]. Природа ульванів і частка різних послідовностей цукрів у їх складі можуть служити хемотаксономічними маркерами водоростей. Вихід ульванів коливається від 8 до 29 % сухої маси водоростей залежно від процедур екстракції й очищення [30].

Особливості і застосування СП. Відомо, що через присутність гідроксильних і сульфатних груп в їх ланцюгах більшість СП мають властивості, характерні для гідрофільних колоїдів. За певних умов вони можуть утворювати гідрогелі, тривимірні сітки, що здатні утримувати велику кількість води [5]. Гідрогелі СП комерційно використовуються в якості гелеформуючих і стабілізуючих агентів при виробництві харчових продуктів і косметичних засобів. Вони також використовуються як матеріали у біомедицині: для інкапсуляції клітин, ферментів або біологічно активних сполук при виробництві, наприклад, протизапальних препаратів, системи доставки ліків, а також у тканинній інженерії. Гелеформуюча здатність і біологічна активність СП дозволяють використовувати ці сполуки

в якості сировини для виробництва дієтичних добавок або функціонального харчування [28, 56, 57].

Каррагінани і агари широко використовуються у різних галузях промисловості через їх унікальну здатність до формування міцних гелів. Сульфатовані галактани застосовуються як структуруючі агенти при виробництві харчових продуктів. Модифікація скелету сульфатованих галактанів суттєво впливає на їх фізико-хімічні властивості і, як результат, потенційне застосування цих сполук [43]. Приблизно 80 % промислово виробленого агару використовується у виробництві продуктів харчування і 20 % для біотехнологічних цілей [35]. Нейтральна регулярна агароза є найбільш потужним гелеформуючим полісахаридом, тому високоякісні агари отримують із сировини з високим вмістом незаміщеної агарози [54]. Агарозний гель має високу міцність при низькій концентрації, тому його широко використовують в якості антиконвекційного середовища у хроматографії і гель-електрофорезі. Водні розчини агарів зазвичай формують термічно зворотні гелі [36]. Основними джерелами агару є червоні водорості рр. *Gracilaria*, *Gelidium*, *Hypnea* і *Gigartina* [48]. Каррагінани використовуються у виробництві різних немолочних продуктів харчування (желе, соуси, сир і т. д.) і непродовольчих товарів (у косметичних, фармацевтичних композиціях і т. п.). Здатність до гелеутворення деяких каррагінанів залежить від наявності певних катіонів, таких, як K^+ , Rb^+ , Cs^+ . K^- , ι^- , μ^- і ν^- каррагінани можуть утворювати гелі у присутності іонів калію (K^+), тоді як λ^- каррагінан гель формувати не може [36]. Кількість біосинтетичних попередників, μ^- і ν^- каррабіозних ланок у ланцюгах k^- і ι^- каррагінану сильно впливає на їх здатність до гелеутворення [24]. Основним джерелом комерційного каррагінану є *Chondrus crispus* («ірландський мох») — широко поширена у північній частині Атлантичного океану червона водорість [21].

На відміну від нерозчинної альгінової кислоти альгінати калію і натрію утворюють колоїдні розчини. У присутності певних двовалентних або багатовалентних катіонів, особливо Ca^{2+} , у розчинах альгінатів утворюються гелі. Ця властивість альгінатів використовується при створенні мікрокапсул і штучних клітин, а також для виробництва деяких харчових продуктів. Альгінати, багаті поліманнуронатними блоками (М-блоками), утворюють гнучкіші і слабкіші гелі, ніж альгінати, збагачені полігулуронатними (Г-блоками), оскільки Г-блоки мають вищу спорідненість до іонів Ca^{2+} , ніж М-блоки. Більшість альгінатів містять усі три типи блоків і у середньому утворюють гелі з класичною структурою. Альгінатні гелі зазвичай термостабільні у діапазоні 0—100°C, на відміну від гелів каррагінану або агару/агарози [11]. Всі комерційні альгінати отримують із водоростей, переважно бурих рр. *Macrocystis*, *Laminaria* і *Ascophyllum*. Альгінати є поліелектролітами і єдиними природними полімерами, що містять карбоксильну групу на кожному з мономерів. Сульфатування альгінатів хлорсульфоновою кислотою приводить до утворення біополімеру з високими антикоагуляційними властивостями, такими ж, як у

ISSN 0375-8990. Гідробіологічний журнал. 2020. 56(3)

гепарину [6]. Альгірати зазвичай застосовуються у вигляді гідрогелю у біомедицині, при загоєнні ран, доставці ліків і у тканинній інженерії, де гідрогелі використовуються для доставки клітин до місця трансплантації, забезпечують простір для нового формування тканини і контролюють структуру і функцію сконструйованої тканини. Біосумісність, м'які умови гелеутворення і простота модифікацій, які дозволяють отримувати альгіратні похідні з новими властивостями, є найціннішими властивостями альгірату як біоматеріалу [18, 33].

Основним джерелом фукоїданів є *Fucus vesiculosus*. Всі фукоїдани демонструють широкий спектр біологічної дії, який, імовірно, визначається ступенем їх сульфатування, тонкою структурою, моносахаридною композицією і молекулярною масою [51]. Деякі біологічні властивості залежать від розташування сульфатних груп і десульфатування або додаткове «пересульфатування» можуть істотно змінити активність. Терапевтичний потенціал фукоїданів використовується недостатньо через високу молекулярну масу і структурну гетерогенність цих СП [23, 47, 59].

По міцності зв'язування з ульванами катіони розташовуються у наступному порядку: $Al > Cu > Pb > Zn > Cd = Mn > Sr > Mg = Ca$ [30]. Зв'язування Cu^{2+} з ульваном з *U. rigida* залежить від вмісту в ньому ідуринової кислоти [41]. Здатність до селективного зв'язування йонів важких металів дозволяє розглянути перспективу використання ульванів як біоіндикаторів для моніторингу забруднення важкими металами прибережних вод або використовувати їх для розробки йонообмінників з особливою йонною селективністю для очищення промислових стоків або збагачення продуктів харчування, кормів або ґрунтів певними мінеральними елементами. Ульвани здатні створювати гелі у присутності йонів двовалентних катіонів ($Cu > Zn > Mn > Ca$) і борної кислоти у діапазоні рН 7,5—8,0 [30].

Ульвани отримують переважно з *Ulva* spp. Вони відносяться до харчових волокон, нетоксичні і не розкладаються під дією травних ензимів людини. Ульвани можуть бути джерелом рідкісних цукрів — попередників для хімічних продуктів тонкого органічного синтезу. Наприклад, рамноза з ульванів використовується для синтезу ароматичних сполук, ідуринова кислота — для синтезу аналогів гепарину з антитромбічною активністю. Ульвани також можуть використовуватися у сільському господарстві для захисту рослин від інфекції патогенними грибами [30]. Деякі їх біологічні ефекти, такі, як антиоксидантна активність і здатність покращувати регенерацію шкіри, створюють передумови для використання СП у виробництві нових антивікових і регенеруючих видів косметики. Як природні аніонні полімери ульвани можуть використовуватися як поверхнево-активні речовини у косметичі і виробництві мийних засобів [40]. Деякі види біологічної активності ульванів (імуномодулюючі тощо) значно знижуються після десульфатації [42].

Висновки

Сульфатовані полісахариди є домінуючими компонентами матриксу клітинної стінки морських водоростей. У різних груп водоростей вони відрізняються за структурою, але мають спільні властивості.

Властивості СП забезпечують морським водоростям захист від осмотичного тиску, висихання, механічних пошкоджень — основних стресових факторів середовища існування.

Структура СП (наявність сульфатних, гідроксильних груп тощо) визначає біологічну активність молекул та можливість утворення цими молекулами гідрогелів, які широко застосовуються у різних сферах людської діяльності.

Список використаної літератури

1. Ale M.T., Meyer A.S. Fucoidans from brown seaweeds: an update on structures, extraction techniques and use of enzymes as tools for structural elucidation. *RSC Advances*. 2013. Vol. 3. P. 8131—8141.
2. Ale M.T., Mikkelsen J.D., Meyer A.S. Important determinants for fucoidan bioactivity: A critical review of structure-function relations and extraction methods for fucose-containing sulfated polysaccharides from brown seaweeds. *Mar. Drugs*. 2011. Vol. 9. P. 2106—2130.
3. Andrade L.R., Leal R.N., Noseda M. et al. Brown algae overproduce cell wall polysaccharides as a protection mechanism against the heavy metal toxicity. *Mar. Pollut. Bull.* 2010. Vol. 60. P. 1482—1488.
4. Aquino R.S., Landeira-Fernandez A.M., Valente A.P. et al. Occurrence of sulfated galactans in marine angiosperms: evolutionary implications. *Glycobiol.* 2005. Vol. 15. P. 11—20.
5. Arata P.X., Alberghina J., Confalonieri V. et al. Sulfated polysaccharides in the freshwater green macroalga *Cladophora surrera* not linked to salinity adaptation. *Front. Plant Sci.* 2017. Vol. 8. P. 19—27.
6. Arlov Ø. Heparin analogs created by sulfation of alginates using a chemoenzymatic strategy: MS thesis. Institutt for bioteknologi, 2012. <http://hdl.handle.net/11250/245802>
7. Aziza M., Givernaud T., Chikhaoui-khay M., Bennasser L. Seasonal variation of the growth, chemical composition and carrageenan extracted from *Hypnea musciformis* (Wulfen) Lamouroux harvested along the Atlantic coast of Morocco. *Sci. Res. Essay*. 2008. Vol. 2, N 10. P. 509—514.
8. Bilan M.I., Grachev A.A., Shashkov A.S. et al. Structure of a fucoidan from the brown seaweed *Fucus serratus* L. *Carbohydr. Res.* 2006. Vol. 341. P. 238—245.
9. Bilan M.I., Vinogradova E.V., Shashkov A.S., Usov A.I. Structure of a highly pyruvylated galactan sulfate from the Pacific green alga *Codium yezoense* (Bryopsidales, Chlorophyta). *Ibid.* 2007. Vol. 342. P. 586—596.
10. Brownlee C. Role of the extracellular matrix in cell-cell signaling: paracrine paradigms. *Curr. Opin. Plant Biol.* 2002. Vol. 5. P. 396—401.
11. Gacesa P. Alginates. *Carbohydr. Polym.* 1988. Vol. 8. P. 161—182.
12. Chang L., Sui Z., Fu F. et al. Relationship between gene expression of UDP-glucose pyrophosphorylase and agar yield in *Gracilaria lemaneiformis* (Rhodophyta). *J. Appl. Phycol.* 2014. Vol. 26, N 6. P. 2435—2441.
13. Collén J., Cornish M.L., Craigie J. et al. *Chondrus crispus* — a present and historical model organism for red seaweeds. *Adv. Bot. Res.* 2014. Vol. 71. P. 53—89.
14. Cumashi A., Ushakova N.A., Preobrazhenskaya M.E. et al. A comparative study of the anti-inflammatory, anticoagulant, antiangiogenic, and antiadhesive activities of nine different fucoidans from brown seaweeds. *Glycobiol.* 2007. Vol. 17. P. 541—552.

15. Deniaud-Bouët E., Kervarec N., Michel G. et al. Chemical and enzymatic fractionation of cell walls from Fucales: insights into the structure of the extracellular matrix of brown algae. *Ann. Bot.* 2014. Vol. 114. P. 1203—1216.
16. Deniaud-Bouët E., Hardouin K., Potin P. et al. A review about brown algal cell walls and fucose-containing sulfated polysaccharides: Cell wall context, biomedical properties and key research challenges. *Carbohydr. Polym.* 2017. Vol. 175. P. 395—408.
17. Domozych D.S., Ciancia M., Fangel J.U. et al. The cell walls of green algae: A journey through evolution and diversity. *Front. Plant Sci.* 2012. Vol. 3. P. 82.
18. Doyle J.W., Roth T.P., Smith R.M. et al. Effects of calcium alginate on cellular wound healing processes modeled in vitro. *J. Biomed. Mater. Res. A.* 1996. Vol. 32. P. 561—568.
19. Draget K.I., Smidsrød O., Skjåk-Bræk G. Alginates from Algae. *Biopolymers Online*. Ed. by A. Steinbüchel. Hoboken (NJ), 2005.
20. Duarte M.E.R., Cardoso M.A., Nosedá M.D., Cerezo A.S. Structural studies on fucoidans from the brown seaweed *Sargassum stenophyllum*. *Carbohydr. Res.* 2001. Vol. 333. P. 281—293.
21. Ficko-Blean E., Herve C., Michel G. Sweet and sour sugar from the sea: the biosynthesis and remodeling of sulfated cell wall polysaccharides from marine. *Perspectives in Phycology*. 2015. Vol. 2. P. 51—64.
22. Field C.B., Behrenfeld M.J., Randerson J.T., Falkowski P. Primary production of the biosphere: integrating terrestrial and oceanic components. *Science*. 1998. Vol. 281, N 5374. P. 237—240.
23. Florez N., Gonzalez-Munoz M. J., Ribeiro D. et al. Algae polysaccharides` chemical characterization and their role in the inflammatory process. *Curr. Med. Chem.* 2017. Vol. 24. P. 149—175.
24. Guibet M., Boulenguer P., Mazoyer J. et al. Composition and distribution of carrabiose moieties in hybrid κ - ι -carrageenans using carrageenases. *Biomacromolecules*. 2007. Vol. 9. P. 408—415.
25. de Jesús Paniagua-Michel J., Olmos-Soto J., Morales-Guerrero E.R. Algal and microbial exopolysaccharides: new insights as biosurfactants and bioemulsifiers. *Adv. Food Nutr. Res.* 2014. Vol. 73. P. 221—257.
26. Jiao G., Yu G., Zhang J., Ewar H.E. Chemical structures and bioactivities of sulfated polysaccharides from marine algae. *Mar. Drugs*. 2011. Vol. 9, N 2. P. 196—223.
27. Hay I.D., Rehman Z.U., Moradali M.F. et al. Microbial alginate production, modification and its application. *Microbial. biotechnol.* 2013. Vol. 6. P. 637—650.
28. Holdt S., Kraan S. Bioactive compounds in seaweed: functional food applications and legislation. *J. Appl. Phycol.* 2011. Vol. 23. P. 543—597.
29. Henshaw J., Horne-Bitschy A., van Bueren A.L. et al. Family 6 carbohydrate binding modules in β -agarases display exquisite selectivity for the non-reducing termini of agarose chains. *J. Biol. Chem.* 2006. Vol. 281. P. 17099—17107.
30. Lahaye M., Robic A. Structure and functional properties of ulvan, a polysaccharide from green seaweeds. *Biomacromolecules*. 2007. Vol. 8. P. 1765—1774.
31. Lechat H., Amat M., Mazoyer J. et al. Cell wall composition of the carrageenophyte *Kappaphycus alvarezii* (Gigartinales, Rhodophyta) partitioned by wet sieving. *J. Appl. Phycol.* 1997. Vol. 9, N 6. P. 565—573.
32. Lee W.K., Lim Y.Y., Leow A.T.C. et al. Biosynthesis of agar in red seaweeds. A review. *Carbohydr. polym.* 2017. Vol. 164. P. 23—30.
33. Lee K.Y., Mooney D.J. Alginate: properties and biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.* 2012. Vol. 37. P. 106—126.
34. Mabeau S., Kloareg B., Joseleau J-P. Fractionation and analysis of fucans from brown algae. *Phytochem.* 1990. Vol. 29. P. 2441—2445.
35. Maeda H., Yamamoto R., Hirao K., Tochikubo O. Effects of agar (kanten) diet on obese patients with impaired glucose tolerance and type 2 diabetes. *Diabetes, Obesity and Metabolism*. 2005. Vol. 7. P. 40—46.

36. McCandless E.L., Craigie J.S. Sulfated polysaccharides in red and brown algae. *Ann. Rev. Plant Physiol.* 1979. Vol. 30. P. 41—53.
37. Mokrosnop V.M., Polishchuk A.V., Zolotareva E.K. Accumulation of β -tocopherol and β -carotene in *Euglena gracilis* cells under autotrophic and mixotrophic culture conditions. *Appl. Biochem. Microbiol.* 2016. Vol. 52, N 2. P. 216—221.
38. Nil S., Ali-Mehidi S., Zellal A., Abi-Ayad S.M.E.A. Effects of season on the yield and quality of agar from *Gelidium sesquipedale* (Rhodophyta) from Mostaganem, Algeria. *Afr. J. Biotechnol.* 2016. Vol. 15, N 10. P. 350—355.
39. Pal R., Choudhury A.K. Phytoplanktons and primary productivity. *An Introduction to Phytoplanktons: Diversity and Ecology*. New Delhi: Springer, 2014. P. 55—57.
40. Pankiewicz R., Leska B., Messyasz B. et al. First isolation of polysaccharidic ulvans from the cell walls of fresh water algae. *Alg. Res.* 2015. Vol. 19. P. 348—354.
41. Paradossi G., Cavalieri F., Chiessi E. A conformational study on the algal polysaccharide ulvan. *Macromolecules.* 2002. Vol. 35, N 16. P. 6404—6411.
42. Patel S. Therapeutic importance of sulfated polysaccharides from seaweeds: updating the recent findings. *Biotech.* 2012. Vol. 2. P. 171—185.
43. Pomin V.H., Paulo A.S.M. Structure, biology, evolution, and medical importance of sulfated fucans and galactans. *Glycobiol.* 2008. Vol. 18. P. 1016—1027.
44. Popper Z.A., Michel G., Herve C. et al. Evolution and diversity of plant cell walls: from algae to flowering plants. *Ann. Rev. Plant Biol.* Vol. 62. P. 567—590.
45. Qi H., Sun Y. Antioxidant activity of high sulfate content derivative of ulvans in hyperlipidemic rats. *Intern. J. Biol. Macromolecules.* 2015. Vol. 76. P. 326—329.
46. Robic A., Gaillard C., Sassi J.-F. et al. Ultrastructure of ulvan: a polysaccharide from green seaweeds. *Biopolymers.* 2009. Vol. 91. P. 652—664.
47. Rocha de Souza M.C., Marques C.T., Guerra Dore C.M. et al. Antioxidant activities of sulfated polysaccharides from brown and red seaweeds. *J. Appl. Phycol.* 2007. Vol. 19. P. 153—160.
48. Ruocco N., Costantini S., Guariniello S., Costantini M. Polysaccharides from the marine environment with pharmacological, cosmeceutical and nutraceutical potential. *Molecules.* 2016. Vol. 21. P. 551.
49. da Silva Vaz B., Moreira J.B., de Moraes M.G., Costa J.A.V. Microalgae as a new source of bioactive compounds in food supplements. *Curr. Opin. Food Sci.* 2016. Vol. 7. P. 73—77.
50. Singh S., Kate B.N., Banerjee U.C. Bioactive compounds from cyanobacteria and microalgae: an overview. *Critical Rev. Biotechnol.* 2005. Vol. 25. P. 73—95.
51. Skriptsova A., Shevchenko N., Zvyagintseva T., Imbs T. Monthly changes in the content and monosaccharide composition of fucoidans from *Undaria pinnatifida* (Laminariales, Phaeophyta). *J. Appl. Phycol.* 2010. Vol. 22. P. 79—86.
52. Ueno M., Hiroki T., Takeshita S. et al. Comparative study on antioxidative and macrophage-stimulating activities of polyguluronic acid (PG) and polymannuronic acid (PM) prepared from alginate. *Carbohydr. Res.* 2012. Vol. 352. P. 88—93.
53. Usov A.I. Polysaccharides of the red algae. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 2011. Vol. 65. P. 115—217.
54. Usov A.I., Bilan M.I. Fucoidans — sulfated polysaccharides of brown algae. *Rus. Chem. Rev.* 2009. Vol. 78. P. 785—799.
55. Van De Velde F., Knutsen S.H., Usov A.I. et al. H-1 and C-13 high resolution NMR spectroscopy of carrageenans: application in research and industry. *Trends Food Sci. Tech.* 2002. Vol. 13. P.73—92.
56. Venkatesan J., Lowe B., Anil S. et al. Seaweed polysaccharides and their potential biomedical applications. *Starch-Stärke.* 2015. Vol. 67. P. 381—390.
57. Wells M.L., Potin P., Craigie J.S. et al. Algae as nutritional and functional food sources: revisiting our understanding. *J. Appl. Phycol.* 2017. Vol. 29. P. 949—982.

58. Yaich H., Garna H., Besbes S. et al. Impact of extraction procedures on the chemical, rheological and textural properties of ulvan from *Ulva lactuca* of Tunisia coast. *Food Hydrocoll.* 2014. Vol. 40. P. 53—63.

59. Zhu Z., Zhang Q., Chen L. et al. Higher specificity of the activity of low molecular weight fucoidan for thrombin-induced platelet aggregation. *Thromb. Res.* 2010. Vol. 125. P. 419—426.

Надійшла 20.11.2019

V.M. Mokrosnop, PhD (Biol.), Researcher
M.G. Kholodny Institute of Botany of the NAS of Ukraine,
2 Tereshchenkivska St., Kyiv, 01004, Ukraine
E.K. Zolotariova, Dr. Sci. (Biol.), Prof., Head of the Department
M.G. Kholodny Institute of Botany of the NAS of Ukraine,
2 Tereshchenkivska St., Kyiv, 01004, Ukraine

POLYSACCHARIDES OF MACROALGAL CELL WALLS:
STRUCTURE AND FEATURES (A REVIEW)

Polysaccharides are in the spotlight because they have unique physical and chemical properties, which is associated not only with their important functional features but also with potential biotechnological applications. Due to the unique properties of sulfated polysaccharides (SPs) found in seaweed, these biopolymers can be used in various fields, such as medicine, food, pharmaceutical and cosmetic industries. This review reports the results of the recent studies on the functioning of SPs in the cell, their structure and properties. The article also discusses the biological activity and biotechnological application of these algal biopolymers.

Keywords: seaweed, cell wall, polysaccharides, biologically active compounds, hydrogels.