



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ & ΠΡΟΝΟΙΑΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΪΑΤΡΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΟΜΕΑΣ**  
**ΑΙΣΘΗΤΙΚΗΣ & ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΤΙΤΛΟΣ**

*“Διεργασίες εκχύλισης πολυσακχαριτών, πεπτιδίων, πιγμέντων, πολυφαινολών από κόκκινα και καφέ φύκια και η χρήση τους στην αντιμετώπιση της υπερμελάγχρωσης και της ρυτίδωσης του δέρματος”*

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ ΦΟΙΤΗΤΗ: ΣΚΛΙΒΑΝΑΚΗ ΣΕΜΕΛΗ ΕΥΓΕΝΙΑ**  
**ΑΜ: 19678288**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ**  
**ΤΙΤΛΟΣ: ΛΕΚΤΟΡΑΣ ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΑΘΗΝΑ, 2024**



**UNIVERSITY OF WEST ATTICA**  
**FACULTY OF HEALTH AND CARE SCIENCES**  
**DEPARTMENT OF BIOMEDICAL SCIENCES**  
**DIVISION AESTHETICS & COSMETOLOGY**

**TITLE**

***“Extraction methods of polysaccharides, peptides, pigments,  
polyphenols from red and brown algae and their use in the treatment of  
skin hyperpigmentation and wrinkling”***

**THESIS**

**NAME: SKLIVANAKI SEMELI EVGENIA**  
**CANDIDATE NUMBER: 18678031**

**SUPERVISOR: PAPADOPOULOS APOSTOLOS**  
**TITLE: COSMETOLOGY LECTURER**

**ATHENS, 2024**

## Μέλη Εξεταστικής Επιτροπής

Ημερομηνία εξέτασης: 28/2/2024

α/α	ΟΝΟΜΑ - ΕΠΩΝΥΜΟ	ΒΑΘΜΙΔΑ	ΨΗΦΙΑΚΗ ΥΠΟΓΡΑΦΗ
		ΙΔΙΟΤΗΤΑ	
1	ΒΑΡΒΑΡΕΣΟΥ ΑΘΑΝΑΣΙΑ	ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΦΑΡΜΑΚΟΠΟΙΟΣ	
2	ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ ΣΠΥΡΟΣ	ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘ. ΧΗΜΙΚΟΣ	
3	ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ	ΛΕΚΤΟΡΑΣ ΧΗΜΙΚΟΣ	

## Δήλωση συγγραφέα πτυχιακής εργασίας

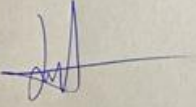
Η κάτωθι υπογεγραμμένη Σκλιβανάκη Σεμέλη Ευγενία του Στυλιανού, με αριθμό μητρώου 19678288 φοιτήτρια του Προγράμματος Σπουδών Αισθητικής και Κοσμητολογίας του Τμήματος Βιοϊατρικών Επιστημών της Σχολής Επιστημών Υγείας και Πρόνοιας του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, δηλώνω ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια που είχα για την προετοιμασία της, είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος. Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Επιθυμώ την απαγόρευση πρόσβασης στο πλήρες κείμενο της εργασίας μου μέχρι 06/03/2024 και έπειτα από αίτηση μου στη Βιβλιοθήκη και έγκριση του επιβλέποντα καθηγητή.

Η Δηλούσα

Σκλιβανάκη Σεμέλη Ευγενία



CS Scanned with CamScanner

## **Δήλωση λογοκλοπής**

Δηλώνω υπεύθυνα ότι μετά από τον έλεγχο λογοκλοπής του κειμένου της εργασίας με την εφαρμογή turnitin, το ποσοστό λογοκλοπής ανέρχεται σε 4% με μέγιστο επιτρεπτό όριο 15%

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Στα πλαίσια της συγγραφής αυτής της εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επόπτη καθηγητή μου, κο. Απόστολο Παπαδόπουλο, ο οποίος δέχτηκε με μεγάλη χαρά την συνεργασία μας. Με καθοδήγησε σχετικά με όλους τους τομείς της εργασίας και ήταν ιδιαίτερα επεξηγηματικός, βοηθώντας με να διορθώσω οποιαδήποτε λάθη και να κατανοήσω τον σκοπό και το περιεχόμενο της εργασίας. Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπεύθυνη της πρακτικής μου κα. Μαρία Γκίκα, η οποία έφτιαξε τις πρωτότυπες συνταγές καλλυντικών, που παρουσιάζονται στην ενότητα 5 και με βοήθησε ιδιαίτερα με την συλλογή βιβλιογραφίας.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα φύκια γνωστά και ως άλγεις συγκρατούν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην παγκόσμια αγορά εδώ και αιώνες. Σύμφωνα με τις μελέτες για τις χρονίες 1994-1995, χρησιμοποιήθηκαν πάνω από 221 είδη φυκιών, 125 είδη στις βιομηχανίες τροφίμων και 101 είδη στις βιομηχανίες καλλυντικών. Η συνολική παραγωγή φυκιών σε ξηρή μάζα ήταν 2,005,459 τόνοι. Γεωγραφικά αυτή φαίνεται πιο έντονη στην Κίνα, την Γαλλία, το Ηνωμένο Βασίλειο και την Ιαπωνία. Ειδικότερα επικράτησαν τα φύκια των ειδών "Laminaria", με ξηρό βάρος 682,581 τόνους, "Porphyra", με ξηρό βάρος 130,614 τόνους, "Undaria", με ξηρό βάρος 101,708 τόνους και "Gracilaria", με ξηρό βάρος 50,165 τόνους. [53]. Η εργασία αυτή εστιάζει στην χρήση των φυκιών στις βιομηχανίες καλλυντικών και πιο συγκεκριμένα στα βιοδραστικά συστατικά που βρίσκονται σε κόκκινα και καφέ φύκια, τα οποία μπορεί να φέρουν ιδιότητες κατά της ρυτίδωσης και της υπερμελάγχρωσης.

Αρχικά παρουσιάζονται όλες οι κατηγορίες φυκιών που καταγράφονται στην σύγχρονη βιβλιογραφία, καθώς και τα χαρακτηριστικά τους γνωρίσματα. Αναφέρεται η γενική χημεία των άλγεων και η ενδεικτική χημεία των κόκκινων και καφέ άλγεων αλλά και μια σύντομη ιστορική αναδρομή της χρήσης τους. Στην συνέχεια παραθέτονται τα βιοδραστικά συστατικά που βρίσκονται στις καφέ και κόκκινες άλγεις, οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά τους. Επιπλέον αναλύονται οι βασικές μέθοδοι εκχύλισης που χρησιμοποιούνται για την απομόνωση των βιοδραστικών αυτών. Έπειτα γίνεται εστίαση στα φαινόμενα της ρυτίδωσης και της υπερμελάγχρωσης και στα βιοδραστικά, που φέρουν ιδιότητες οι οποίες προωθούν την αντιμετώπιση τους. Τέλος παρουσιάζονται τέσσερα πρωτότυπα κοσμητολογικά προϊόντα, τα οποία περιέχουν βιοδραστικά από άλγεις και τα αποτελέσματα μετρήσεων ποιοτικού ελέγχου τους, με σκοπό την μελέτη της σταθερότητας των βιοδραστικών αυτών σε διαφορετικές καλλυντικοτεχνικές μορφές προϊόντων.

**Λέξεις κλειδιά:** φύκια, άλγεις, πολυσακχαρίτες, πεπτίδια, πιγμέντα, πολυφαινόλες, υπερμελάγχρωση, ρυτίδωση, εκχύλιση

## ABSTRACT

Seaweed, known also as "algae", have held an especially important role in the global market, for centuries. According to the research for the years 1994-1995, over 221 types of seaweed were used, 125 types in the food industries and 101 types in the cosmetic industries. The total production of algae in dry weight was 2,005,459 t. Geographically the production was higher in China, France, the United Kingdom and in Japan. Especially dominant were the seaweed types of the species "Laminaria", with dry weight 682,581 t, "Porphyra", with dry weight 130,614 t, "Undaria", with dry weight 101,708 t and "Gracilaria", with dry weight 50,165 t. [53]. This paper focuses on the use of seaweed in the cosmetic industry specifically on the bioactive ingredients, that can be found in red and brown algae, which can possess properties against wrinkling and hyperpigmentation.

Initially all of the categories of seaweed, that are reported in recent bibliography, are presented, as well as their characteristic features. The general chemistry of algae, the representative chemistry of red and brown algae and a brief history are referred. Then the bioactive ingredients, found in brown and red algae, their properties and characteristics are cited. In addition the basic extraction methods that are used for the isolation of those bioactives, are presented. Furthermore we focus on the phenomena of wrinkling and hyperpigmentation and the bioactives, that possess inhibiting properties. Ending with 4 original cosmetic products, which contain bioactives from algae and the results of the quality control readings, in order to study the stability of those bioactives in products of different cosmetic form.

**Key words:** seaweed, algae, polysaccharides, peptides, pigments, polyphenols, hyperpigmentation, wrinkling, extraction



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>Ενότητα 1 – Φύκια</b> .....	14
1.1.Βασίλεια και Κατηγοριοποίηση Φυκιών.....	14
1.2. Χαρακτηριστικά Άλγεων.....	15
1.3. Κύριες ομάδες άλγεων – κύρια χαρακτηριστικά γνωρίσματα.....	18
1.3.1.Κόκκινη Άλγη “Red Algae”.....	19
1.3.2.Ετεροκοντόφυτα “Heterokontophyts”.....	21
1.3.3.Καφέ άλγεις “Phaeophyceae”.....	21
1.3.4. Κυανοβακτήρια “Cyanobacteria”.....	23
1.3.5. Πράσινη Άλγη “Green Algae”.....	24
1.3.6. Γλαυκόφυτα “Glaucophytes”.....	25
1.3.7. Ευγλενοειδή “Euglenoids”.....	25
1.3.8. Κρυπτομονάδες “Cryptomonads”.....	26
1.3.9. Απτώφυτα “Haptophytes”.....	26
1.3.10. Χλωραχνιόφυτα “Chlorarachniophytes”.....	27
1.3.11. Δινομαστιγοφώρα “Dinoflagellates”.....	27
1.3.12. Φωτοσυνθετικές Στραμενοπίλες “Photosynthetic stramenopiles”.....	28
1.4. Γενική Χημεία Άλγεων.....	29
1.4.1.Γενική Χημική σύσταση.....	29
1.4.2. Ενδεικτικά φυσικά προϊόντα κόκκινων άλγεων “Rhodophyta”.....	32
1.4.3. Ενδεικτικά φυσικά προϊόντα καφέ άλγεων “Phaeophyceae”.....	35
1.5. Ιστορική Αναδρομή χρήσης Άλγης.....	37
<b>Ενότητα 2 – Βιοδραστικά συστατικά</b> .....	38
2.1. Πολυσακχαρίτες.....	38
2.1.1 Αλγινάτες.....	38
2.1.2 Θειούχοι Πολυσακχαρίτες.....	39

2.1.3. Άλλα .....	39
2.2. Πρωτεΐνες.....	41
2.2.1 Ελεύθερα Αμινοξέα.....	42
2.2.2.Λεκτίνες.....	42
2.2.3. Φυκοβολίνες “Phycobiliproteins” .....	44
2.3.Φαινόλες.....	45
2.3.1 Φαινολικά οξέα(PA).....	45
2.3.2. Φλωροταννίνες.....	46
2.3.3. Βρωμοφαινόλες(BP).....	47
2.3.4 Φλαβονοειδή.....	48
2.3.5. Φαινολικά τερπενοειδή.....	49
2.3.6. Micosporine-like Αρωματικά Αμινοξέα (MAA).....	50
2.3.7. Δράσεις Φαινολών.....	51
2.4. Λιπίδια.....	52
2.4.1.Λιπαρά οξέα.....	52
2.4.2. Φυτοστερόλες “phytosterols” .....	53
2.5. Πιγμέντα.....	54
2.5.1.Χλωροφύλλες.....	54
2.5.2.Καροτενοειδή.....	54
2.6. Βιταμίνες και μέταλλα.....	56
2.7. Παράγοντες που επηρεάζουν την βιοδιαθεσιμότητα των βιοδραστικών συστατικών στις άλγεις.....	57
<b>Ενότητα 3 – Εκχύλιση.....</b>	<b>58</b>
3.1. Enzyme-Assisted Extraction (EAE).....	60
3.2. Microwave assisted extraction (MAE).....	62
3.3. Ultrasound-Assisted Extraction(UAE).....	65
3.4. Supercritical Fluid Extraction (SFE).....	67

3.5. Pressurized Liquid Extraction(PLE).....	70
3.6. Ηλεκτροτεχνικές μέθοδοι εκχύλισης.....	72
<b>Ενότητα 4 – Υπερμελάγχρωση και ρυτίδωση.....</b>	<b>74</b>
4.1. Ανατομία δέρματος.....	74
4.1.1. Επιδερμίδα “epidermis”.....	75
4.1.2. Χόριο “dermis”.....	78
4.1.3. Υποδόριος ιστός “subcutaneous tissue”.....	79
4.2. Υπερμελάγχρωση.....	79
4.2.1. Αντιμετώπιση υπερμελάγχρωσης με βιοδραστικά μόρια άλγεων.....	81
4.3. Ρυτίδωση.....	83
4.3.1. Αντιμετώπιση ρυτίδωσης με βιοδραστικά από άλγεις.....	84
<b>Πειραματικό Μέρος</b>	
<b>Ενότητα 5 – Παραγωγή δερμοκαλλυντικών με βιοδραστικά συστατικά από φύκια</b> .....	<b>88</b>
5.1. Slimming Body Wrap Mask.....	88
5.2. Slimming Whipped Butter Scrub.....	89
5.3. Slimming Dry oil.....	90
5.4 Slimming Body Cream.....	91
5.5. Συμπεράσματα.....	93
5.6. Αρωματισμός.....	95
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>96</b>
<b>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ.....</b>	<b>102</b>
<b>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΠΙΝΑΚΩΝ.....</b>	<b>103</b>

## ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

- ROS: Reactive Oxygen Species (ελεύθερες ρίζες οξυγόνου)
- NMF: Natural Moisturizing Factor (φυσικός ενυδατικός παράγοντας)
- MAA: Mycosporine Like Aminoacids
- PA: Phenolic Acids (φαινολικά οξέα)
- HBA: Hydrobenzoic Acid (υδροβενζοϊκό οξύ)
- HCA: Hydrocyanamic Acid (υδροξυκιναμικά οξέα)
- BP: Bromophenol (βρωμοφαινόλες)
- SFAs: Saturated Fatty Acids (κορεσμένα λιπαρά οξέα)
- MUFAs: Monounsaturated Fatty Acid (μονοακόρεστα λιπαρά οξέα)
- PUFAs: Polyunsaturated Fatty Acid (πολυακόρεστα λιπαρά οξέα)
- AA: Arachidonic Acid
- LA: Linoleic Acid
- GLA:  $\gamma$  – Linoleic Acid
- ALA:  $\alpha$  – Linoleic Acid
- DHA: Docosahexaenoic Acid
- EPA: Eicosapentenoic 0041cid
- LDL: Low-Density Lipoprotein (λιποπρωτεΐνες χαμηλής πυκνότητας)
- NO: Nitric Oxide
- NOS: Nitric Oxide Synthase
- HAPs: ισχυροί ατμοσφαιρικοί ρύποι
- EAE: Enzyme Assisted Extraction
- MAE: Microwave Assisted Extraction
- UAE: Ultrasound Assisted Extraction
- SFE: Supercritical Fluid Extraction
- PLE: pressurized liquid extraction
- ASE: Accelerated Solvent Extraction
- PFE: Pressurized Fluid Extraction
- HPSE: High Pressure Solvent Extraction
- PSE: Pressurized Solvent Extraction
- SWE: Subcritical Water Extraction
- PHWE: Pressurized Hot Water Extraction
- PEF: Pulsed Electric Field
- OH: Ohmic Heating
- MEF: Moderate Electric Field
- HVED: High Voltage Electric Discharges

- DOPA: δι-υδροξυ-φαιτυλαλανίνη
- UV: "Ultraviolet" (υπεριώδης ακτινοβολία)
- TRP1: tyrosinase-related protein 1
- AP-1: activator protein 1
- OD.AB.: odor absorber
- DPPH: 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl
- MMP: Matrix metalloproteinase

## Ενότητα 1 - Φύκια

### 1.1. Βασίλεια και Κατηγοριοποίηση Φυκιών

Τα φύκια γνωστά και ως Άλγεις, από τον επιστημονικό όρο "Algae", αποτελούν ένα ετερογενές σύνολο οργανισμών που ανήκουν στην χλωρίδα της γης.[1,4] Ο όρος "Alga"(φύκος), προέρχεται από την αρχαία ελληνική γλώσσα και σημαίνει θαλασσινό νερό.[3]

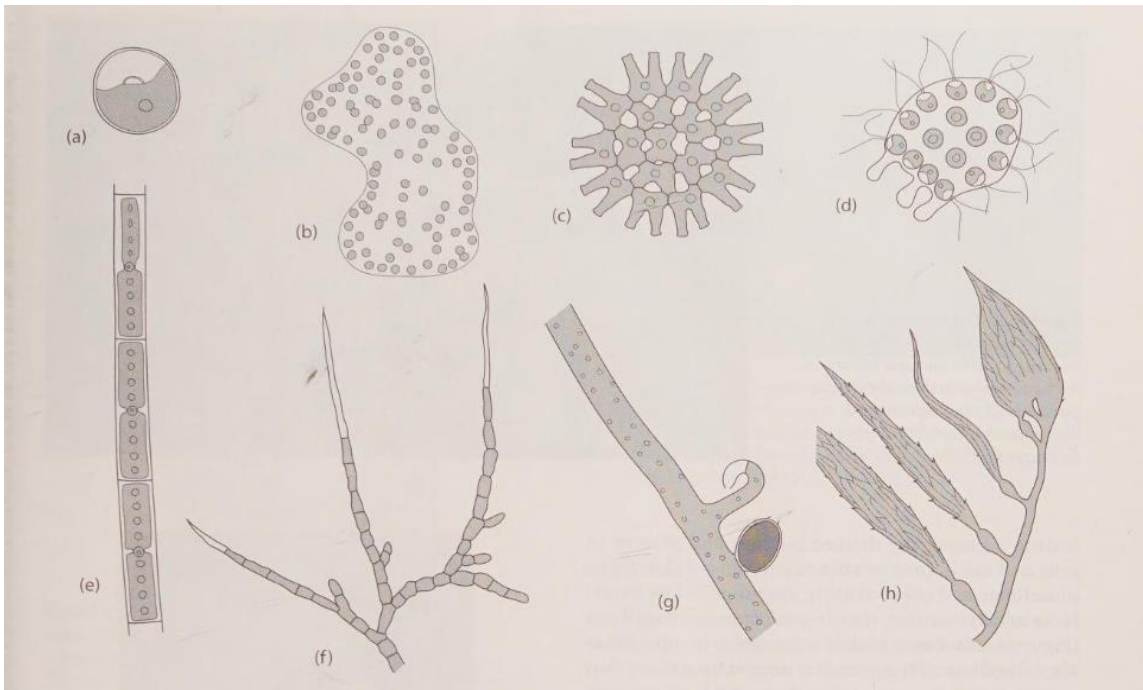
Το 1754 ο Carl Von Linne χώρισε το βασίλειο των φυτών ("Regnum Plantarum") σε 25 τάξεις, εκ των οποίων η μια, που πήρε το όνομα "Cryptogamia", περιλάμβανε όλα τα φυτά χωρίς σπόρους και άνθη, εκείνα δηλαδή τα οποία δεν έχουν φανερά τα αναπαραγωγικά τους όργανα. Στη συνέχεια διέκρινε τα "Cryptogamia" σε 4 ομάδες. Αυτές είναι οι "Algae", "Fungi", "Musci" και "Filices". Παρόμοια ταξινόμηση βρίσκεται και στο σύστημα του Eichler, του 1883. Εκείνος ονομάζει "Phanerogamae" την τάξη των φυτών που παράγουν σπόρους(seeds) και "Cryptogamae", την τάξη των φυτών που παράγουν σπόρια(spores). Η "Cryptogamae" έχει 3 βασικές διαιρέσεις: τα "Thallophyta", τα "Bryophyta", που αποτελούνται από αγριμόνια και βρύα και τα "Pteridophyta". Τα "Thallophyta", είναι εκείνα που φέρουν μυκητύλιο(thallus) και διαφοροποιούνται με τη σειρά τους σε δύο τάξεις, τις Άλγεις("Algae") και τους Μύκητες("Fungi").

Το σύστημα του Eichler, αν και ακόμα μελετάται, δεν θεωρείται πια ορθό. Οι σύγχρονοι ερευνητές διαχωρίζουν τους ζωντανούς οργανισμούς σε 5 βασίλεια. Αυτά είναι τα εξής:

1. Το "Monera", που περιλαμβάνει τα "Eubacteria" και τα "Archaeobacteria"
2. Το "Protoctista", που περιλαμβάνει ευκαρυωτικές άλγεις, πρωτόζωα και μερικούς μύκητες.
3. Το "Fungi"
4. Το "Animalia", που περιλαμβάνει τους πολυκύτταρους οργανισμούς των ζώων.
5. Το "Plantae", που περιλαμβάνει βρύα, αγριμόνια και τα φυτά εκείνα που φέρουν ειδικό σύστημα για την μεταφορά υγρών.

## 1.2. Χαρακτηριστικά Άλγεων

Τα φύκια θεωρείται πως ανήκουν στις “κατώτερες” μορφές φυτών εξελικτικά, καθώς εμφανίζουν μικρότερη οργάνωση και διαφοροποίηση από άλλα. [1] Παρουσιάζουν όμως, μεγάλη ποικιλομορφία, ως προς το μέγεθος τους, καθώς μπορεί να αποτελούνται από ένα κύτταρο, ως μονοκύτταροι οργανισμοί, όμως και ως πολυκύτταροι οργανισμοί, γνωστοί και ως μακροφυκη. [3] Ορισμένα, μάλιστα μακροφύκη φτάνουν μήκος πολλών δεκάδων μέτρων. Ο βασικός διαχωρισμός, βάση μεγέθους, γίνεται σε Μικροάλγεις και Μάκροάλγεις. Τα διαφορετικά είδη σωματοτύπων άλγεων φαίνονται στην παρακάτω Εικ. 1. [3,4]



**Εικόνα 1.** Διαφορετικά σωματότυπα άλγεων: (α) Κοκκοειδές μονοκύτταρος του πράσινου γένους *Chlorococum*. (b) Αποικίες κοκκοειδών κυττάρων που συγκρατούνται από “mucilage”, του γένους “*Microcystis*”. (c) Αποικίες του πράσινου γένους “*Pediastrum*”. (d) Αποικίες μαστιγογόρων του πράσινου γένους “*Platydorina*”. (e) Μη διακλαδισμένο νημάτιο του πράσινου γένους “*Mougeotia*”. (f) Διακλαδισμένου νημάτιο του γένους “*Stigeoclonium*”. (g) “Coenocytic” τύπου σώμα των φωτοσυνθετικών στραμενοπιλίων του γένους “*Vaucheria*”. Φανερές είναι και δομές σεξουαλικής αναπαραγωγής. (h) Φύλλωμα του “parenchymatous” τύπου σώματος του γένους *Macrocytis*, σε τέσσερις μορφές. [4]

Στις Μικροάλγειες ανήκουν εκείνα τα είδη που παρουσιάζουν τις εξής μορφές:

- α. Μονοκύτταροι οργανισμοί/ Κοκκιοειδείς άλγεις, οι οποίες μοιάζουν με μικρές καφέ ή πράσινες σφαίρες
- β. Αποικείες/ ένα οργανωμένο είδος αποικιών που ονομάζεται "Coenobia"/ Μαστιγοφόρα("flagellates")
- γ. Νημάτια, τα οποία αποτελούν μια γραμμική διάταξη κυττάρων, με κοινό συνήθως τοίχωμα και τα οποία, μπορούν να είναι διακλαδισμένα ή μη
- δ. Περίφυτα, τα οποία είναι διακλαδισμένα νημάτια, που βρίσκονται σε ρηχά νερά
- ε. Φυτοπλανκτόν, τα οποία είναι περίφυτα, τα οποία επιπλέουν σε ανοιχτά νερά
- στ. "Algal blooms", τα οποία προκύπτουν για αυξημένο πλυθησμό φυτοπλανκτόν.

Στις Μάκροάλγεις ανήκουν τα είδη που παίρνουν τις εξής μορφές:

- α. Μακροσκοπικές, καθώς είναι ορατές με γυμνό μάτι
- β. Με κοινοκυτταρικά "coenocytic" σώματα, που αποτελούνται από ένα, πολύ μεγάλο σε μέγεθος, πολυπύρηνο κύτταρο
- γ. Με παρεγχηματώδη "parenchymatous" σώματα, που αποτελούνται από τρισδιάστατες διατάξεις κυττάρων, που συχνά συνδέονται με πλασμοδέσματα. Αυτά μπορούν να φτάσουν και τα 50 μέτρα σε μήκος.
- δ. Με ψευδοπαρεγχηματώδη "pseudoparenchymatous" σώματα, που φαίνεται σαν να αποτελούνται από ιστό, αλλά έχουν πιο νηματώδη μορφή.[4]

Οι άλγεις είναι κατά κύριο λόγο αυτότροφοι οργανισμοί. Παράγουν την τροφή τους μέσω της φωτοσύνθεσης, καθώς και μεγάλες ποσότητες οργανικού άνθρακα και οξυγόνου, το οποίο και αποτελεί μεγάλο ποσοστό του συνολικού που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα της γης, περίπου το 80%. Τα βασικά φωτοσυνθετικά πιγμέντα που συναντώνται στα περισσότερα είδη άλγεων είναι η χλωροφύλλη, στις μορφές a, b, c και d, το β-καροτένιο, οι φυκοβολίνες και οι ξανθοφύλλες. Η χλωροφύλλη a είναι η μόνη που βρίσκεται σε όλα



τα είδη φωτοσυνθετικών άλγεων. Πιο αναλυτικά παραθέτονται όλα τα φωτοαπορροφητικά πιγμέντα των άλγεων, με τις επιστημονικές τους ορολογίες στον παρακάτω Πίν. 1.2.

Οι άλγεις κατοικούν σε υδάτινους βιοτόπους και είναι ευκαρυωτικοί στην πλειοψηφία, με την εξαίρεση των προκαρυωτικών κυανοβακτηριδίων, που θα αναλυθούν παρακάτω.[3,4] Οι προκαρυωτικοί οργανισμοί διαφοροποιούνται από τους Ευκαρυωτικούς, καθώς δεν περιέχουν στο κύτταρο τους τα οργανίδια, μιτοχόνδρια, σύμπλεγμα Golgi, πλαστίδια, και ενδοπλασματικό δίκτυο. Το γονιδίωμα τους, δεν βρίσκεται προστατευμένο σε πυρήνα, αλλά είναι ελεύθερο στο κυτταρόπλασμα. Στους ευκαρυωτικούς ο πυρήνας βρίσκεται επιπλέον μέσα σε ένα φάκελο, ο οποίος έχει πόρους.[1,4]

**Πίνακας 1.2:** Τα φωτοαπορροφητικά πιγμέντα των άλγεων[1]

<b>Χλωροφύλλες</b>			
chlorophyll a	chlorophyll b	chlorophyll c1	chlorophyll c2
chlorophyll c3			
<b>Φυκοβολίνες</b>			
Phycocyanin	Allophycocyanin	Phycocerythrin	Phycobilisomes
<b>Καροτένια</b>			
α-carotene	β-carotene	γ-carotene	ε-carotene
<b>Ξανθοφύλλες</b>			
zeaxanthin	Echinenone	Canthaxanthin	Myxoxanthophyll
α-cryptoxanthin	β-cryptoxanthin	Isocryptoxanthin	Mutachrome
Oscilaxanthin	Lutein	Antheraxanthin	Violaxanthin
Fucoxanthin	Neofucoxanthin	19-hexanoyloxyfucoxanthin	
Diatoxanthin	Diadinoxanthin	19-butanoyloxyfucoxanthin	
Vaucheriaxanthin	Heteroxanthin	Alloxanthin	Dinoxanthin
Peridinin	Neoxanthin	Siphonein	Siphonoxanthin
Crocoxanthin	Monadoxanthin	Pyroxanthin	

Αναπράγονται σεξουαλικά ή/και μη σεξουαλικά. Οι μονοκύτταροι οργανισμοί αναπράγονται με απλή εγκάρσια ή διαμήκη διαίρεση, ενώ πολλά είδη άλγεων αναπράγονται μέσω της μετατροπής τους σε “zoospores”, “aplanospores”, “autospores”. Οι αποικίες αναπράγονται με σχηματισμό “autocolony” και τα νημάτια

μέσω εξειδικευμένων ασεξουαλικών κυττάρων, των ακινετών. Η σεξουαλική αναπαραγωγή αφορά τους ευκαρυωτικούς οργανισμούς και περιλαμβάνει την παραγωγή θυληκών και αρσενικών γαμετών, την σύντηξη αυτών των δύο κυττάρων και, με αυτήν την διαδικασία την παραγωγή ενός ζυγωτού, το οποίο τελικά θα αναπτυχθεί σε φύκι.[4] Αυτή μπορεί να είναι ισογαμική αναπαραγωγή, για γαμέτες που είναι πανομοιότυποι δομικά, ανισογαμική, για γαμέτες με διαφορετικό μέγεθος και συμπεριφορά ή ωογαμική, στην περίπτωση που ένας αρσενικός γαμέτης συντήκεται με ένα αρκετά μεγαλύτερο, μη κινητό, ωοειδές κύτταρο. Άλλοι τρόποι είναι η ζυγωτική μείωση, η γαμετική μείωση και η σποριακή μείωση, από την οποία προκύπτουν απλοειδείς σπόροι, που μετατρέπονται σε πολυκύτταρο απλοειδές σώμα γνωστό ως "gametophyte". Πολλές φορές βέβαια ένα είδος άλγεων μπορεί να αναπτύσσεται με διαφορετική μέθοδο από γενιά σε γενιά. Εάν οι μέθοδοι αυτές είναι όμοιες η κατάσταση ορίζεται ως ισομορφική διαφοροποίηση των γεννεών, ενώ αν δεν είναι όμοιες, ορίζεται ως ετερομορφική διαφοροποίηση των γεννεών.

Γενικά τα διάφορα είδη άλγεων, εμφανίζουν μεγάλη ποικιλότητα σε χαρακτηριστικά, μεταξύ τους. Κάποιες άγλεις είναι γνωστές ως φωτοσυνθετικά, οξυγονοπαραγωγά, υδατικά βακτήρια("protists"), άλλες είναι ετερότροφες και δεν φωτοσυνθέτουν, άλλες βρίσκονται προσκολλημένες στον βυθό της θάλασσας και τρέφονται απευθείας από αυτόν. Βρίσκονται επιπλέον και σε πιο χερσαία συστήματα, όπως πέτρες και χώμα. Στην περίπτωση αυτή αναφερόμαστε στους πιο εξελιγμένους οργανισμούς που έχουν την ιδιότητα να προστατευτούν από αντίξωες συνθήκες, όπως έντονες θερμοκρασίες, μέσω μεταβολικών μηχανισμών. Για να μπορέσουν να γίνουν μεταβολικά ενεργοί βέβαια, σε ένα πιο ξηρό περιβάλλον, είναι απαραίτητο να υπάρχει ικανοποιητική υγρασία. Η παρουσία λοιπόν, υδάτινου περιβάλλοντος, σε μικρότερο ή μεγαλύτερο όγκο, είναι και ο κύριος παράγοντας για την επιβίωση όλων των ειδών άλγης σε ένα οικοσύστημα. [4]

### 1.3. Κύριες ομάδες άλγεων – κύρια χαρακτηριστικά γνωρίσματα

Ένας θεμελιώδης διαχωρισμός γίνεται σε 4 σύνολα με βάση τα χρώματα των άλγεων, κάτι που αποδίδεται στα φωτοαπορροφητικά πιγμέντα που περιέχουν, τα οποία φαίνονται

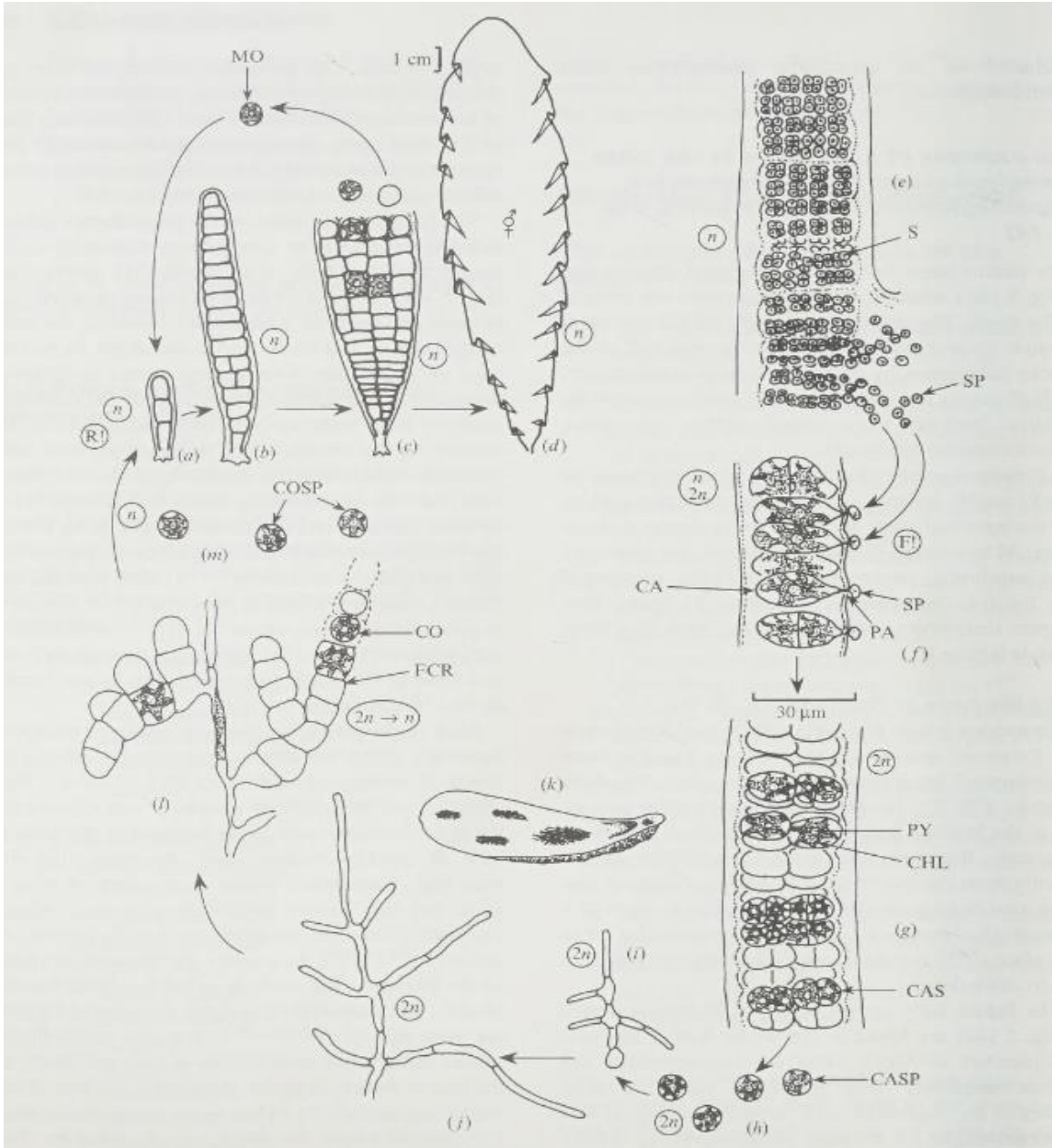
παραπάνω(πίνακας 1.2α.) Αυτά είναι τα Κυανόφυτα (Cyanophyta), οι πράσινο-μπλε άλγεις, τα Ροδόφυτα(Rhodophyta), οι κόκκινες άλγεις, τα "Rhaeophyceae" οι καφέ άλγεις και τα Χλωρόφυτα(Chlorophyta), οι πράσινες άλγεις. [1,2]Περαιτέρω τα βασικά, καθιερωμένα σύνολα άλγεων διαφοροποιούνται ως εξής:

### 1.3.1. Κόκκινη Άλγη "Red Algae"

Οι κόκκινες άλγεις, γνωστές και ως "Rhodophyta", προκύπτουν ως μονοκύτταροι οργανισμοί, νηματοειδείς μορφές, συναθροίσεις νηματοειδών, και ελάσματα κυττάρων. Υπάρχουν περίπου 5000 με 5500 διαφορετικά είδη κόκκινων άλγεων , οργανωμένα μεταξύ 500 με 600 γεννεών. Βρίσκονται σε θαλάσσιους βιοτόπους και η παρουσία φωτοσυνθετικών χρωστικών προσδίδει στα πλαστίδια τους κόκκινο, ή και μερικές φορές πράσινο-μπλε χρώμα. Οι φωτοαπορροφητικές χρωστικές που περιέχουν είναι η χλωροφύλλη α, κάποιες φυκοβολίνες, τα καροτένια α,β και κάποιες ξανθοφύλλες. Το πράσινο της χλωροφύλλης επικαλύπτεται από το κόκκινο της φυκοερυθρίνης και το μπλε οφείλεται στην φυκοκυανίνη. Επιπλέον οι χλωροπλάστες περιβάλλονται από μια μεμβράνη σε μορφή διπλοστιβάδας, που ονομάζεται φάκελος και το DNA τους είναι οργανωμένο σε πληθυσμό μικρών νουκλεοειδών, μέσα στους χλωροπλάστες.

Γενικά έχουν ιδιαίτερη συγγένεια με την πράσινη άλγη και τα φυτά της ξηράς. Από τους υπόλοιπους ευκαρυώτες διαφοροποιούνται, καθώς τα αναπαραγωγικά τους κύτταρα είναι γυμνά σφαιρικά πρωτόπλαστα που δεν έχουν σε καμία περίπτωση μαστίγιο, κάτι που τους έχει οδηγήσει εξελικτικά στην ανάπτυξη και σεξουαλικών κύκλων αναπαραγωγής. Ένας σεξουαλικός κύκλος, στις περισσότερες περιπτώσεις, χωρίζεται σε 3 γενιές, εκ των οποίων η μια είναι τύπου "gametophyte" και ο άλλες είναι δύο είδη "sporophyte".

Βρίσκονται σε πλεόνασμα ως μακροάλγεις σε θαλασσινούς βιοτόπους και τα κυττάρά τους μπορεί να περιβάλλονται από σελουλόζη, θειούχους πολυσακχαρίτες ή και από ασβέστιο. Πολύ συχνά καλλιεργούνται σε βιομηχανική κλίμακα για την παραγωγή αγαθών και φαγητού, ενώ άλλα είδη , όπως η κοραλλιογενής ερυθρή άλγη(coralline), είναι ιδιαίτερης οικολογικής σημασίας, ως παραγωγοί ανθρακικών αλάτων, και μέσω της



**Εικόνα 2.** Ο κύκλος ζωής του γένους "*Porphyra tenera*": (a, b, c) Στάδια ανάπτυξης φύλλου με παραγωγή μονοσπόρων από το c. (d) Πλήρως ανεπτυγμένο "monoecious" φύλο. (e) Διατομή αρσενικού τμήματος φύλλου με απελευθέρωση αρσενικών γαμετών "spermatia". (f) Διατομή θηλυκού τμήματος, όπου οι θηλυκοί γαμέτες "carrogonia" γονιμοποιούνται από τα τους αρσενικούς. (g) Σχηματισμός διπλοειδών "carospores". (h) "Carospores". (i, j) Η φάση "Conchocelis". (k) Μετατροπή φάσης "Conchocelis" σε "oyster shell". (l) "Conchocelis" φάση, που παράγει θηλυκούς γαμέτες "conchospores". (m) "Conchospores". CA = carrogonium. CAS = carrosporagium. CASP = carospores. CHL = chloroplast. CO = conchosporagium. COSP = conchospore. F! = γονιμοποίηση. FCR: σειρά γόνιμων κυττάρων. MO: monospore. PA: parilla πάνω στο carrogonium. PY = pyrenoid. R! = μείωση. S = spermantagium. SP: spermatium. n = απλοειδές. 2n = διλοειδές [1]

εδραίωσης κοραλλιογενών υφάλων. Στην Εικ. 2 παρουσιάζεται σχηματικά ο κύκλος ζωής του χαρακτηριστικού είδους μακροάλγης “*Porphyra tenera*”[1,4]

### 1.3.2. Ετεροκοντόφυτα “Heterokontophyts”

Τα Ετεροκοντόφυτα διακρίνονται σε 9 τάξεις: Την *Phaeophyceae*, που χαρακτηρίζει τις καφέ άλγεις, που αφορούν αυτήν την εργασία, την “*Parmophyceae*”, την “*Sarcinochrysidophyceae*”, την “*Xanthophyceae*”, την “*Eustigmatophyceae*”, την “*Bacillariophyceae*”, την *Raphidophyceae*”, την “*Dictyochophyceae*” και την “*Chrysophyceae*”. Οι περισσότερες τάξεις βρίσκονται σε γλυκά νερά και μερικές σε θαλάσσιους βιοτόπους. Βασικά χαρακτηριστικά των Ετεροκοντόφυτων είναι πως τα μαστιγοφόρα κύτταρα τους, φέρουν ένα μεγάλο μήκους τριχοφόρο μαστίγιο και ένα δεύτερο μικρότερο, χωρίς τρίχες. Οι τρίχες, με επίσημη ονομασία “*mastigonemes*”, “έχουν κινητικό ρόλο και είναι οργανωμένες σε 2 σειρές. Ακόμα οι χλωροπλάστες τους περιβάλλονται από διπλή μεμβράνη και επιπλέον από ενδοπλασματικό δίκτυο, που λαμβάνει την ονομασία “*chloroplast ER*”. Η κύρια χρωστική που περιλαμβάνουν είναι, σε κάποιες περιπτώσεις η φουκοξανθίνη (“*fucoxanthin*”), όπως για τα “*Chrysophyceae*” και σε άλλες η “*vaucheriaxanthin*”, ενώ σε όλα τα είδη περιέχονται οι χλωροφύλλες α και c. Η βασική ουσία που παράγουν είναι μια γλυκάνη, που ονομάζεται “*Chrysolaminaran*” και η οποία σχηματίζεται έξω από τους χλωροπλάστες σε ειδικά κενοτόπια “*vacuoles*”. Επιπλέον το DNA των χλωροπλάστων είναι οργανωμένο σε πυρήνα με μορφή δαχτυλιδιού.[1]

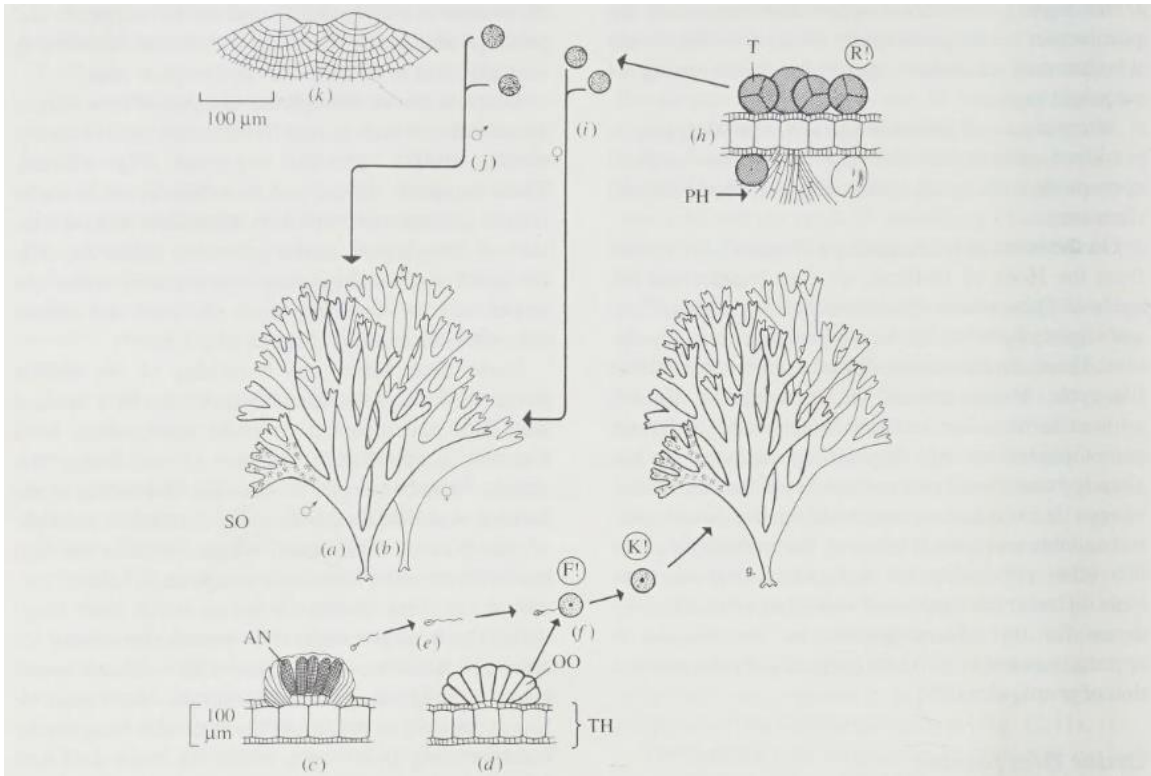
### 1.3.3. Καφέ άλγεις “Phaeophyceae”

Οι καφέ άλγεις αποτελούν μια τάξη των ετεροκοντόφυτων, η οποία χωρίζεται περαιτέρω σε 256 γενιές και 1500 με 2000 είδη. Βασικές υποκατηγορίες είναι η “*Ectocarpales*”, η “*Sphacelariales*”, η “*Syngodermatales*”, η “*Dictyoales*”, η “*Scytisiphonales*”, η “*Cutleriales*”, η “*Dictyosiphonales*”, η “*Chordariales*”, η “*Sporochneales*”, η “*Desmarestiales*”, η “*Laminariales*”, η “*Fucales*”, η “*Durvillaeales*”, και η “*Ascoseirales*”. Όλα τα παραπάνω είδη είναι πολυκύτταροι οργανισμοί και παρουσιάζουν μεγάλο εύρος δομικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών. Μπορεί να λάβουν μορφές από μικροσκοπικά νημάτια έως και φυλλώδη φυτά πολλών μέτρων. Χαρακτηριστικά

παραδείγματα μεγάλων καφέ φυκιών είναι τα είδη "Macrosystis" και "Nereocystis", τα οποία φυτρώνουν στον βυθό, στις ακτές του ειρηνικού ωκεανού και μπορούν να φτάσουν τα 30-60 μέτρα. Στην Εικ. 3 παρουσιάζεται σχηματικά ο κύκλος ζωής του είδους "Dictyota dichotoma".

Το χρώμα τους οφείλεται στην χρωστική φουκοξανθίνη και οι χλωροπλάστες τους έχουν συνήθως δισκοειδή μορφή, ή μορφή κορδέλας. Άλλες χρωστικές που μπορεί να περιέχουν είναι οι ξανθίνες "violaxanthin", "antheraxanthin", "neoxanthin", "diadinoxanthin", "diatoxanthin", το β-καροτένιο, και οι χλωροφύλλες α, c1 και c2. Το τοίχωμα των κυττάρων τους, συντίθεται από ένα δίκτυο μικροινιδίων σελουλόζης, το οποίο, παρουσία αλγινικού ασβεστίου, υπόκεινται σε σκλήρυνση. Αναπαράγονται με μίτωση και παρουσιάζουν είτε ισομορφικό είτε ετερομορφικό κύκλο αναπαραγωγής. Τέλος βρίσκονται σχεδόν αποκλειστικά σε θαλάσσιους βιοτόπους και πιο συγκεκριμένα προσκολλημένες σε βράχους, ή άλλους σχηματισμούς στον βυθό. Σε λίγες μόνο περιπτώσεις βρίσκονται σε γλυκά νερά.[1]

Ένας ωκεανός χωρίζεται στην βενθική και πελαγική ζώνη, που είναι αντίστοιχα ο πυθμένας και τα νερά. Η δεύτερη χωρίζεται επιπλέον, με αυξανόμενο βάθος, σε επιπελαγική(έως 200 μέτρα), μεσοπελαγική(έως 1000 μέτρα), βαθυπελαγική(1000-4000 μέτρα), αβυσσοπελαγική(4000-6000 μέτρα) και αδοπελαγική(έως 11000 μέτρα). Ακόμα, ανάλογα με το σημείο, όπου ο ωκεανός έρχεται σε επαφή με την στεριά, κατά την ύπαρξη παλίρροιας, χωρίζεται σε τρεις διαπαλιρροιακές ζώνες. Αυτές είναι η ζώνη ψεκασμού, η υψηλή μεσοπαλιρροιακή ζώνη και η μέση παλιρροιακή ζώνη. [8]Τα καφέ φύκια βρίσκονται κυρίως στην μεση παλλιρροιακή ζώνη και σε ρηγά νερά, όπως το είδος "Laminaria". Η βιοδιαθεσιμότητα τους είναι σχετικά μικρή, συγκριτικά με τα χερσαία φυτά και σε καθαρά νερά μπορεί να βρεθούν(ανευρίσκονται) μέχρι και σε βάθος εκατό μέτρων. Προϊόντα του μεταβολισμού τους, μετά την "Chrysolaminaran" είναι η "phlorotanin", ένα πολυμερές του "phloroglucinol", το οποίο λαμβάνεται μόνο από τις καφέ άλγεις.



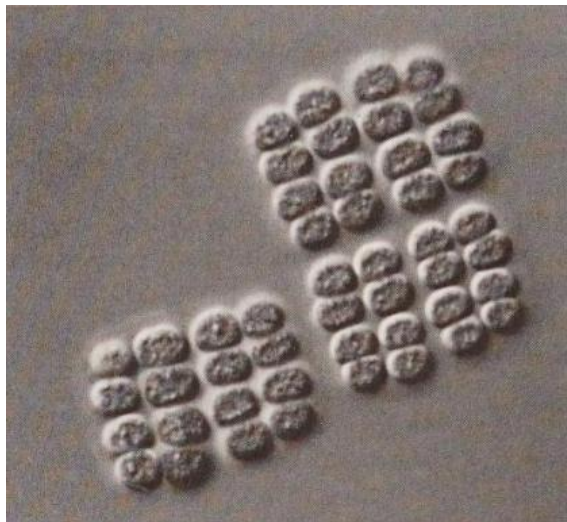
**Εικόνα 3.** Ο κύκλος ζωής του γένους "*Dictyota dichotoma*": (a) Αρσενικοί απλοειδείς θηλυκοί γαμέτες. (b) Θηλυκοί απλοειδείς γαμέτες. (c) Εγκάρσια τομή γαμέτη με αρσενικό "sorus". (d) Εγκάρσια τομή γαμέτη με θυληκό "sorus". (e,f) Σπερματοζωάριο και ωάριο. (g) Διπλοειδές "Sporophyte". (h) Εγκάρσια τομή "Sporophyte" με "tetrasporangia". (i,j) "Tetraspores". (k) Apical cells. AN: antheridium. F!: γονιμοποίηση. K! = karyogamy. OO: oogonium. PH = τρίχες των καφέ φυκιών. R! = μείωση. SO = sori. T = tetrasporangium. TH = thallus. [1]

#### 1.3.4. Κυανοβακτήρια "Cyanobacteria"

Τα κυανοβακτήρια, γνωστά και ως "chloroxybacteria", "cyanophyta" και μπλε-πράσινη άλγη, ανήκουν στο βασίλειο των Ευβακτηρίων (Eubacteria), τα οποία μαζί με τα Αρχαιοβακτήρια (Archaeobacteria), αποτελούν τους Προκαρυώτες (Prokaryotes). Στα κυανοβακτήρια μόνο συγγαταλέγονται 500 γενιές και 2000 είδη άλγεων. Πρόκειται για φωτοσυνθετικούς, προκαρυωτικούς οργανισμούς, των οποίων τα φωτόαπορροφυτικά πιγμέντα, βρίσκονται μέσα σε θύλακες, που είναι ελεύθεροι στο κυτταρόπλασμα. Συγκεκριμένα τα πιγμέντα, εδράζονται σε φυκοβιλιώματα στην εξωτερική στιβάδα των θυλακίων. Παρόμοια κατανομή θηλακιδίων απαντάται και στα Γλαυκόφυτα καθώς και στην κόκκινη άλγη. Τα πιγμέντα αυτά είναι η χλωροφύλλη α (υπάρχουν και κυανοβακτήρια με b ή d δομή), τα καροτένια, με κύριο το β-καροτένιο, οι φυκοβολίνες

και οι ξανθοφύλλες , με την “rhyococyanin” και “allophyococyanin” υπαίτιες για το κυανό χρώμα. Κάποια είδη μπορούν επιπλέον να πραγματοποιήσουν και δέσμευση αζώτου.

Βρίσκονται ως μονοκύτταροι οργανισμοί, αποικίες ή με νηματωειδή μορφή, διακλαδισμένη ή μη και το περίβλημα των κυττάρων τους, αποτελείται από πεπτιδογλυκάνες. Εδράζονται κυρίως σε θάλασσες, γλυκά νερά, καθώς και σε χερσαία οικοσυστήματα. Είναι γνωστά για τις βιοτικές αντιδράσεις, που πραγματοποιούν με θαλάσσια ασπόνδυλα, μύκητες και φυτά της ξηράς ενώ μερικές φορές παράγουν επιβλαβείς τοξίνες. Στην Εικ. 4 φαίνεται το χαρακτηριστικό γένος “Merismopedia” [1,4].



**Εικόνα 4:** Το γένος “Merismopedia”, των κυανοβακτηριδίων. (Φωτογραφία: L.W. Wilcox) [4]

#### 1.3.5. Πράσινη Άλγη “Green Algae”

Οι οργανισμοί που ανήκουν στην κατηγορία αυτή, γνωστή και ως “Chlorophyta”, εμφανίζουν έντονη ποικιλομορφία μεταξύ τους σε ότι αφορά, το σωματότυπο, τους σεξουαλικούς κύκλους αναπαραγωγής και το περιβάλλον ανάπτυξης. Στην πλειοψηφία τους έχουν πράσινο χρώμα, αντίστοιχο με αυτό που έχει το χορτάρι, ενώ τα πλαστίδια τους, μπορεί να περιέχουν και επιπλέον κόκκινες χρωστικές ή οποιαδήποτε χρωστική να απουσιάζει πλήρως, στην οποία περίπτωση, είναι άχρωμα και στερούνται την φωτοσυνθετική τους ικανότητα. Τα φωτοπροστατευτικά πιγμέντα που περιέχουν είναι η χλωροφύλλη, μορφής α και b, το β-καροτένιο και άλλα καροτένια, η λουτεΐνη και οι ξανθοφύλλες. Γενικά αποτελούν σημαντική πηγή τροφής για τα ζώα των υδάτινων



βιοτόπων και μάλιστα, κάποια είδη αποκτούν συμβιοτικές σχέσεις με πρώτιστα και ασπόνδυλα, που βρίσκονται σε γλυκά νερά και με μύκητες, σχηματίζοντας λειχήνες. Οι πράσινες άλγεις μοιράζονται πολλά κοινά χαρακτηριστικά με τα χερσαία φυτά σε μοριακό, βιοχημικό και κυτταρικό επίπεδο. Σε συνδιασμό με τα χερσαία φυτά αποτελούν την ομάδα "Viridiplantae" και μαζί με κόκκινες άλγεις σχηματίζουν μια ευκαρυωτική υπερομάδα, η οποία έχει λάβει τα ονόματα "Plantae"(Chavalier-Smith 1993), "Archaeplastidia"(Adl et al.2005), Plastidophila(Kim και Graham 2008).

#### 1.3.6. Γλαυκόφυτα "Glaucophytes"

Οι οργανισμοί που ανήκουν σε αυτό το είδος είναι ευκαρυωτικοί και εμφανίζονται ως μονοκύτταροι ή ως αποικίες. Ταξινομούνται σε τρεις γενιές, των οποίων η πλειοψηφία αποτελείται από μονοκύτταρα μαστιγοφόρα. Έχουν δύο μαστίγια, που φέρουν δύο σειρές από τρίχες, το κάθε ένα, μια δομή κοινή και για τις πράσινες άλγεις. Βρίσκονται σε γλυκά νερά και έχουν πρασινο-μπλέ φωτοσυνθετικά πλαστίδια, τα οποία αποτελούν μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον για μελετητές, καθώς αποκλείουν από των υπολοίπων ευκαρυωτικών άλγεων και μοιάζουν περισσότερο με αυτά των κυανοβακτηριδίων και συγκεκριμένα των μονοκύτταρων κοκκοειδών μορφών. Κάθε χλωροπλάστης περιβάλλεται από ένα λεπτό τοίχωμα πεπτιδογλυκάνης και τα κύτταρα τους από κελουλόζη . Αναπαράγονται μόνο με μη σεξουαλικές μεθόδους και περιέχουν τα ίδια φωτοαπορροφητικά πιγμέντα με τα κυανοβακτήρια.[1,4]

#### 1.3.7. Ευγλενοειδή "Euglenoids"

Τα Ευγλενοειδή είναι κατά κύριο λόγο μαστιγοφόροι μονοκύτταροι οργανισμοί. Τα περισσότερα γένη τους είναι ετερότροφα, με την εξαίρεση μερικών, τα οποία έχουν φωτοσυνθετικά πλαστίδια, όπως εκείνα των πράσινων άλγεων. Κάποια δεν έχουν καθόλου πλαστίδια και άλλα έχουν άγχρωμα πλαστίδια, τα οποία δεν περιέχουν κάποιο φωτοαπορροφητικό πιγμέντο και επομένως δεν έχουν φωτοσυνθετική δυνατότητα. Τα πιγμέντα που μπορεί να περιλαμβάνουν είναι η χλωροφύλλη, μορφής a ή b, το β-καροτένιο, καθώς και άλλα καροτένια και ξανθοφύλλες. Βρίσκονται κυρίως σε γλυκά νερά, αλλά μπορεί να τα συναντήσουμε και σε θάλασσες. Η αναπαραγωγή τους γίνεται

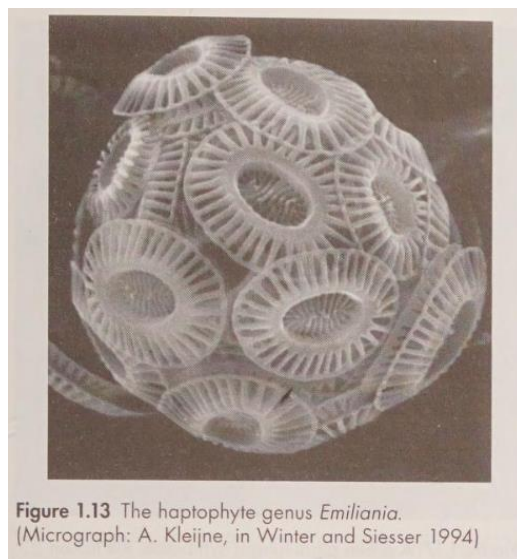
μόνο με μη σεξουαλικές μεθόδους και καλύπτονται από πρωτεϊνικό περίβλημα και ακολουθεί η πλασματική μεμβράνη.

#### 1.3.8. Κρυπτομονάδες "Cryptomonads"

Οι κρυπτομονάδες, γνωστές και ως "cryptophytes", είναι μονοκύτταροι μαστιγοφόροι οργανισμοί, που κατοικούν σε θάλασσες και γλυκά νερά. Τα περισσότερα είδη έχουν φωτοσυνθετικά πλαστίδια, τα οποία μπορούν να λάβουν τις αποχρώσεις: κόκκινο, μπλε-πράσινο, λαδί και καφέ. Άλλα φέρουν άχρωμα πλαστίδια και άλλα δεν έχουν καθόλου, όπως στην περίπτωση του γένους "Goniomonas". Ως είδος γενικά, παρουσιάζουν μεγάλη συγγένεια με ένα σύνολο ετεροτροφικών προτιστών, που είναι γνωστοί ως "Katablepharids" και με τους φωτοσυνθετικούς "Haptophytes". Αποτελούν ιδιαίτερα θρεπτική τροφή για τα ζώα των υδάτινων οικοσυστημάτων και μελετώνται από ερευνητές, στον τομέα της ανθρώπινης εξέλιξης. Αναπαράγονται κυρίως μη σεξουαλικά, με κάποιες εξαιρέσεις, όπου έχει σημειωθεί σεξουαλική αναπαραγωγή. Τα φωτοαπορροφητικά πιγμέντα που μπορεί να περιλαμβάνουν οι άλγεις αυτού του είδους είναι η χλωροφύλλη, μορφής a και b, οι φυκοβολίνες, οι ξανθοφύλλες και τα α-καροτένιο και β-καροτένιο. Τα κύτταρα τους περιβάλλονται από πρωτεϊνικό περιπλάστη και ακολουθεί η πλασματική μεμβράνη.

#### 1.3.9. Απτώφυτα "Haptophytes"

Τα Απτώφυτα γνωστά και ως "Rymnesiophytes", περιλαμβάνουν μονοκύτταρα μαστιγοφόρα, μονοκύτταρους οργανισμούς μη μαστιγοφόρους και αποικίες. Εμφανίζουν μεγάλη συγγένεια με τις κρυπτομονάδες και περιέχουν χρυσαφί πλαστίδια. Βρίσκονται κυρίως σε θαλάσσια περιβάλλοντα, ενώ μπορεί να τα συναντήσουμε και σε γλυκά νερά. Το όνομα τους προκύπτει από έναν μαστιγοειδή σχηματισμό, που ονομάζεται "haptonea". Μια υποκατηγορία αυτόφυτων, που ονομάζεται "Coccolithophorids" είναι γνωστή για τον σχηματισμό κυτταρικού περιβλήματος, από περίτεχνα δομημένα ανθρακικά λέπια, γνωστά ως "coccoliths". Γενικά οι οργανισμοί του είδους αυτού είναι ιδιαίτερης περιβαλλοντικής σημασίας, ως παραγωγοί πτητικών ουσιών, οι οποίες επηρεάζουν το κλίμα και για τις σημαντικές εναποθέσεις άνθρακα, που παρέχουν, οι οποίες είναι πλούσιες σε πετρέλαιο. Συχνά εμφανίζουν σεξουαλικό κύκλο ζωής, με ετερομορφικά στάδια. Στην Εικ. 5 παρουσιάζεται το χαρακτηριστικό γένος "Emiliana".



**Εικόνα 5:** Το γένος "*Emiliana*", των Απόφυτων. (Μικρογράφημα: A.Kleijne, Siesser 1994) [4]

#### 1.3.10. Χλωραχνιόφυτα "*Chlorarachniophytes*"

Τα Χλωραχνιόφυτα αποτελούν ένα, μικρότερο σε πλυθισμό, συγκριτικά με τα υπόλοιπα σύνολα άλγεων, σύνολο μονοκύτταρων θαλάσσιων οργανισμών. Σε συνδιασμό με κάποια πρώτιστα, όπως τα ετεροτροφικά τρηματοφόρα(*foraminifera*) και τα ακτινόζωα ("*radiolaria*"), σχηματίζουν μια ευκαρυωτική υπερομάδα, η οποία ονομάζεται "*Rhizaria*". Φέρουν φωτοσυνθετικά πλαστίδια, που προσομοιάζουν αυτά των πράσινων άλγεων με τις ίδιες φωτοαπορροφητικές χρωστικές, που έχουν και τα ευγλενοειδή. Το κύτταρο δεν περιβάλλεται από κάποιο τοίχωμα και αναπαράγονται κατά κύριο λόγο με μη σεξουαλικές μεθόδους.

#### 1.3.11. Δινομαστιγοφόρα "*Dinoflagellates*"

Το είδος αυτό αποτελείται κυρίως από μονοκύτταρα μαστιγοφόρα, τα οποία διαθέτουν δύο, διαφορετικού τύπου μαστίγια. Μαζί με κάποια πρώτιστα, μεταξύ των οποίων και τα ετεροτροφικά βλεφαριδοφόρα, όπως είναι του γένους "*Paramecium*" και τα παράσιτα "*apicomplexans*", όπως είναι του γένους "*Plasmodium*", δημιουργούν μια ετεροτροφική υπερομάδα που ονομάζεται "*Alveolata*". Η ονοματολογία προκύπτει από τους μεμβρανώδεις σάκους που περιβάλλουν συχνά τα κύτταρα των οργανισμών αυτής της ομάδας και ονομάζονται "*alveoli*". Σε αυτούς τους σάκους είναι αποθηκευμένη η ουσία,

που έχει το ρόλο σχηματισμού του κυτταρικού τοιχώματος. Το 50% περίπου του πληθυσμού των δινομαστιγοφώρων είναι άχρωμοι ετερότροφοι, ενώ το υπόλοιπο 50% διαθέτουν φωτοσυνθετικά πλαστίδια και τις χρωστικές χλωροφύλλη α, c, β-καροτένιο και κάποιες ξανθοφύλλες. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει και το ένζυμο RuBisCo (Ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase oxygenase), το οποίο συμμετέχει άμεσα στο πρώτο στάδιο της δέσμευσης άνθρακα. Τα πλαστίδια τους έχουν συνήθως χρυσό-καφέ χρώμα το οποίο οφείλεται σε μια ξανθοφύλλη, την περιδινίνη. Κατοικούν κατά κανόνα σε θαλάσσια περιβάλλοντα, ενώ τα συναντάται και σε γλυκά νερά. Αναπαράγονται με σεξουαλικές και μη σεξουαλικές μεθόδους.

#### 1.3.12. Φωτοσυνθετικές Στραμενοπίλες "Photosynthetic stramenopiles"

Οι οργανισμοί του είδους αυτού, γνωστοί και ως "Photosynthetic Heterokonts", "Chromophytes" και "Ochromytes", διαφοροποιούνται μεταξύ τους σημαντικά ως προς το σώμα και τον αναπαραγωγικό τους κύκλο. Το μέγεθος τους κυμαίνεται από δι-άτομα, με τοιχώματα από διοξείδιο του πυριτίου ((SiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>) μέχρι και τεράστια φύκια, ύψους πολλών μέτρων. Τα περισσότερα έχουν χρυσο-καφέ πλαστίδια, όπου το χρώμα οφείλεται στην χρωστική φουκοξανθίνη, ενώ άλλα έχουν κιτρινο-πράσινα ή και άχρωμα πλαστίδια. Οι φωτοαπορροφητικές χρωστικές που μπορεί να περιέχουν, είναι η χλωροφύλλη, μορφή α ή και c, το β-καροτένιο και οι ξανθοφύλλες. Τα κύτταρα τους, εάν έχουν περίβλημα, αυτό μπορεί να είναι οργανικά λέπια, λέπια πυριτίου, σελουλόζη ή αλγινικά άλατα. Επιπροσθέτως, οι φωτοσυνθετικές στραμενοπίλες, μαζί με διάφορα γένη ετεροτροφικών σταρμενοπίλων, όπως είναι οι ωομύκητες του παρασιτικού γένους "Phytophthora", αποτελούν την ευκαρυωτική υπερομάδα των Στραμενοπίλων "Stramenopila". Η ονομασία προκύπτει από σωληνείδεις τρίχες(silica), που συχνά ανευρίσκονται πάνω στο μαστίγιο. Έχουν στενή συγγένεια με δύο άλλες ευκαρυωτικές υπερομάδες, που αναφέρονται παραπάνω, τις "Rhizaria" και "Alveolata". [4]

## 1.4. Γενική Χημεία Άλγεων

### 1.4.1. Γενική Χημική σύσταση

Τα Φυσικά συστατικά που αποτελούν τις άλγεις είναι το σύνολο των οργανικών ουσιών που παράγονται ως προϊόντα του μεταβολισμού τους και χαρακτηρίζονται αλλιώς δευτερογενείς μεταβολίτες. Οι πρωτογενείς μεταβολίτες συνιστούν ουσίες, απαραίτητες για την σωστή λειτουργία όλων των κύριων μηχανισμών του κυττάρου, που έχουν ως σκοπό την ανάπτυξη ή συντήρηση του, όπως παραδείγματος χάριν η κατανάλωση τροφής. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι πρωτείνες. [6]. Το πρωτεϊνικό περιεχόμενο των άλγεων διαφέρει ανάλογα την ταξινόμηση τους στις κύριες ομάδες, που παραθέτονται παραπάνω, αλλά και μεταξύ των διαφορετικών γενών της ίδιας οικογένειας. Οι καφέ άλγεις παρουσιάζουν χαμηλότερα ποσοστά πρωτεϊνών στην μορφή στερεάς μάζας (Dry Matter Basis), από αυτά των κόκκινων και των πράσινων. Στο παρακάτω πίνακα 1.4.1 παραθέτονται ενδεικτικές μετρήσεις του DMB σε κάποια παραδείγματα διαφορετικών ειδών άλγεων.

**Πίνακας 1.4.1:** Διαφορετικά είδη άλγεων, η οικογένεια στην οποία ανήκουν και το πρωτεϊνικό τους περιεχόμενο (DMB)

Είδος	Οικογένεια	Πρωτεϊνικό Περιεχόμενο (DMB)
<i>Laminaria hyperborean</i>	Καφέ άλγεις(Phaeophyceae)	47.4 – 53
<i>Laminaria digitate</i>	Καφέ άλγεις(Phaeophyceae)	15.9
<i>Ulva lactuca</i>	Πράσινες άλγεις(Chlorophyta)	83.2 ` - 89.8
<i>Ulva ridiga</i>	Πράσινες άλγεις(Chlorophyta)	106.2 - 117.8
<i>Ulva rotundata</i>	Πράσινες άλγεις(Chlorophyta)	95.2 – 105
<i>Palmaria palmate</i>	Κόκκινες άλγεις(Rhodophyta)	119.5 – 125.7
<i>Karraphycus sp.</i>	Κόκκινες άλγεις(Rhodophyta)	25 – 38
<i>Porphyra spp.</i>	Κόκκινες άλγεις(Rhodophyta)	429.9
<i>Porphyra acanthophora</i>	Κόκκινες άλγεις(Rhodophyta)	16.5

Οι δευτερογενείς μεταβολίτες είναι όλοι εκείνοι που δεν είναι απαραίτητοι για τις βασικές λειτουργίες, αλλά αφορούν, συνήθως την αλληλεπίδραση του οργανισμού με το εξωτερικό περιβάλλον. Συνολικά έχουν καταγραφεί σχεδόν 3000 φυσικά προϊόντα τα οποία προκύτουν από μάκροάλγεις.

Οι χημικές ουσίες που βρίσκονται στις άλγεις, ως φυσικά προϊόντα κατηγοριοποιούνται στις παρακάτω κυρίαρχες τάξεις, με βάση την βιοσυνθετική οδό από την οποία προκύπτουν. Η δραστηριότητα της κάθε ουσίας βέβαια, στις περισσότερες περιπτώσεις οφείλεται σε εξειδικευμένα ένζυμα, χαρακτηριστικά για αυτήν, τα οποία καταλύουν βιοχημικές αντιδράσεις, τροποποιώντας την ουσία στην τελική της μορφή. [6, 16]

#### A) Τερπένια

Οι ουσίες αυτής της τάξης παράγονται από ευρύ πλήθος οργανισμών, και κυρίως από τα φυτά. Τα τερπένια τα οποία συνιστούν κυρίως τα αιθέρια έλαια, ανήκουν στην κατηγορία των υδρογονανθράκων. Ο βασικός δομικός λίθος των τερπενίων είναι το ισοπρένιο (2-Methyl-1,3-butadiene). Από τον βαθμό πολυμερισμού του ισοπρενίου προκύπτει η κατηγορία των τερπενοειδών ή των ισοπρενοειδών, ενώ μπορεί να περιέχουν στην χημική τους δομή και λειτουργικές ομάδες. Πάνω από τα μισά βιοδραστικά συστατικά των μακροάλγεων είναι ισοπρενοειδή (isoprenoids). Σε αυτά ανήκουν τα τερπένια, τα στεροειδή (πολυκυκλικά τερπενοειδή), τα καρτενοειδή (πολυτερπένιο), οι πρενυλιωμένες κινίνες (prenylated quinines) και οι υδροκινόνες. Οι φυτοστερόλες "phytosterols" είναι παράγωγα στεροειδών που βρίσκονται ως δευτερογενείς μεταβολίτες άλγεων και φυτών. Διαφοροποιούνται από της ζωικές, καθώς δεν έχουν αλκύλιο στον 24ο άνθρακα της αλυσίδας τους.

#### B) Πολυκετίδες

Καθιστούν την δεύτερη σε σειρά μεγαλύτερη τάξη ουσιών που πέρχονται από μακροάλγεις. Αποτελούν πολυμερή οξικού άλατος και ανευρίσκονται σε φυτά, ζώα, βακτήρια και μήκυτες. Παρουσιάζουν μεγάλο εύρος δομής και δραστηριότητας και βρίσκονται σε τύπους I και II. Οι τύπου I, έχουν γραμμικές ή "macrolide" δομές, όπως οι "brevetoxins", ενώ περιλαμβάνουν και αντιβιοτικά, όπως είναι η ερυθρομυκίνη. Στην κατηγορία II ανήκουν οι ουσίες που φέρουν αρωματικά κυκλικά συστήματα, όμοια με αυτά των φυτικών φλαβονοειδών και των φλωροταννίνων, που παράγονται από άλγεις. Ο βιολογικός ρόλος των φλωροταννίνων είναι αμυντικός, καθώς προσδίδουν άσχημη γεύση στο φυτό, με σκοπό την προστασία τους από πιθανούς

θηρευτές, αλλά και δομικός, ως πρωτογενής μεταβολίτης στην βιοσύνθεση του τοιχώματος των άλγεων.

#### C) Αλκαλοειδή

Τα αλκαλοειδή είναι κατηγορία αζωτούχων χημικών ενώσεων, φυτικής και σπάνια ζωικής προέλευσης με βασικές και λιπόφιλες ιδιότητες. Πρόκειται κυρίως για κυκλικές ενώσεις και λόγω του περιεχομένου αζώτου ονομάζονται αζωτούχες ετεροκυκλικές ενώσεις. Οι βιοσυνθετικοί οδοί μεταξύ των αλκαλοειδών διαφέρουν αρκετά μεταξύ τους.

#### D) Μη ριβοσωμικά πεπτίδια

Τα πεπτίδια είναι βιομόρια τα οποία προκύπτουν από την συμπύκνωση αμινοξέων με αποτέλεσμα να πολυμερίζονται. Τα αμινοξέα συνδέονται μεταξύ τους με πεπτιδικούς ή αλλιώς αμιδικούς δεσμούς. Οι πεπτιδικοί δεσμοί προκύπτουν από την συμπήκνωση της καρβοξυλομάδας ενός αμινοξέος με την αμινομάδα του επόμενου. Τα πολυμερή με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος, των αμινοξέων, είναι οι πρωτεΐνες και τα ένζυμα, που ανήκουν στους πρωτογενείς μεταβολίτες. Τα πεπτίδια εκείνα όμως, που είναι πολύ μικρά, ώστε να έχουν ενζυματικό ή δομικό ρόλο, έχουν βιοδραστικές ιδιότητες, που μπορεί να είναι τόσο φαρμακευτικές όσο και οικολογικές. Τα πεπτίδια αυτά δεν παράγονται με μετάφραση στα ριβοσώματα αλλά από ένα σύνολο ενζύμων που ονομάζονται μη ριβοσωμικές πεπτιδικές συνθάσες(NRPS) και παρουσιάζουν παρόμοιες οδούς βιοσύνθεσης με τα πολυκετίδια. Τα πολυμερή των αμινοξέων με μεγάλο μοριακό βάρος, αποτελούν τις πρωτεΐνες. Σε αυτή την κατηγορία ταξινομούνται και τα ένζυμα, που ανήκουν στους πρωτογενείς μεταβολίτες. Τα πεπτίδια, με μικρό μοριακό βάρος είναι βιοδραστικά, μόρια με κυρίως με φαρμακευτικές ιδιότητες.

#### E) Αρωματικά αμινοξέα και φλαβονοειδή (Shikimates)

Από την μεταβολική οδό του σικιμικού οξέος στα φυτά και στα φύκια συντίθενται αρωματικά αμινοξέα φολικά οξέα. Στην κατηγορία αυτήν περιλαμβάνονται η

φαινυλανίνη, η τυροσίνη, η τρυπτοφάνη και τα παράγωγα τους και οι υδροκινίνινες που βρίσκονται σε καφέ άλγεις, όπως του γένους "Sargassum". Τα φλαβονοειδή αποτελούν τάξη αυτής της κατηγορίας, προέρχονται από φυτά και περιλαμβάνουν τα ισοφλαβονοειδή, όπως την κουμαρίνη. [6]

F) Άλλα

Σε μικρότερα ποσοστά βρίσκονται στις άλγεις, νουκλεοσίδια(nucleosides), τα οποία συντίθενται από νουκλεοβάσεις (νουκλεοbases). Ακόμα βρίσκονται παράγωγα τερπενίων, πολυκετίδων και αμινοξέων, τα οποία μπορεί να είναι ενωμένα με ζάχαρα, δηλαδή γλυκοζυλιωμένα, γνωστά ως γλυκοσίδες (glycosides). Επιπλέον από τις καφέ άλγεις παράγονται και ζάχαρα τα οποία περιέχουν αρσενικό και ακόμα γλυκοζυωμένες κινώνες και υδροκινώνες [6]

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας, θα εστιάσουμε στις καφέ "Phaeophyceae" και κόκκινες άλγεις "Rhodophyta".

#### 1.4.2. Ενδεικτικά φυσικά προϊόντα κόκκινων άλγεων "Rhodophyta"

Υπολογίζονται περίπου 15.000 ουσίες, που προέρχονται από τις κόκκινες άλγεις, ως δευτερογενείς μεταβολίτες. Αυτές περιλαμβάνουν όλες τις βασικές τάξεις φυσικών προϊόντων, με την εξαίρεση των φλοροταννίνων. Είναι κατά κύριο λόγο παράγωγα ισοπρενοειδών, εστέρων, shikimates, αμινοξέων και νουκλειικών οξέων. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η σύνθεση αλογονομένων ουσιών, των οποίων το 90% περιλαμβάνουν βρώμιο ή χλώριο. Οι συνολική παραγωγή αυτών οφείλεται σε ποσοστό 57% στις άλγεις της οικογένειας "Rhodomelaceae" και πιο συγκεκριμένα στο γένος "Laurencia". Το γένος αυτό συνθέτει κυρίως αλογονομένα σεσκιτερπένια και C15 acetogenins, καθώς και διτερπένια (C20) και ανώτερες κατηγορίες των τερπενίων. Τα τερπένια αυτά είναι κυρίως κυκλικά όπως το "laurinterol" και το "racifenol". Στην Εικ. 6 παρατίθεται ο συντακτικός τύπος των χαρακτηριστικών δευτερογενών μεταβολιτών αυτού του γένους. Άλλες οικογένειες κόκκινων άλγεων όπως οι "Rhizophyllidaceae", "Plocamiaceae" και "Delesseriaceae", διαφοροποιούνται από την "Rhodomelaceae", καθώς παράγουν κυρίως αλογονομένα μονοτερπένια. Κάποια χαρακτηριστικά γένη είναι τα



“Chondrococcus”, “Desmia” και “Ochtodes”, “Plocamium” και “Pantoneura” αντίστοιχα. Αυτά αποτελούν αποκλειστικά τις πηγές σύνθεσης των μονοτερπενίων στις κόκκινες άλγεις. Στον παρακάτω Πίν 1.4.2 παρουσιάζονται ορισμένα γένη κόκκινων φυκιών, οι οικογένειες, στις οποίες ανήκουν και οι χαρακτηριστικοί δευτερογενείς μεταβολίτες τους.

**Πίνακας 1.4.2:** Γένη κόκκινων φυκιών, η οικογένεια στην οποία ανήκουν και οι χαρακτηριστικοί δευτερογενείς μεταβολίτες τους.[6]

Οικογένεια	Γένος	Δευτερογενείς Μεταβολίτες			
Rhodomelaceae	Laurencia	Pacifenol	Elatol		
		Callicladol	Laurepinnacin		
		Halomon	Irieol		
		Laurentenol	Laurallene		
	Odonthalia	Βρωμιούχες φαινόλες			
	Polysiphonia				
	Rytiphloea				
Vadalia					
Symphocladia	Μη αλογονομένα στεροειδή				
Acanthophora					
Rhizophyllidaceae	Chondrococcus,	Μονοτερπένια			
	Desmia				
	Ochtodes				
Plocamiaceae	Plocamium			Μικρές γραμμικές αλογονομένες κετόνες	
Delesseriaceae	Pantoneura				
Bonnemaisoniaceae	Delesea			Μικρές γραμμικές αλογονομένες κετόνες	Διακλαδισμένες λακτόνες
	Asparagopsis				
	Bonnemaisonia				
	Ptilonia				
	Delisea pulchra	Fimbrulides			

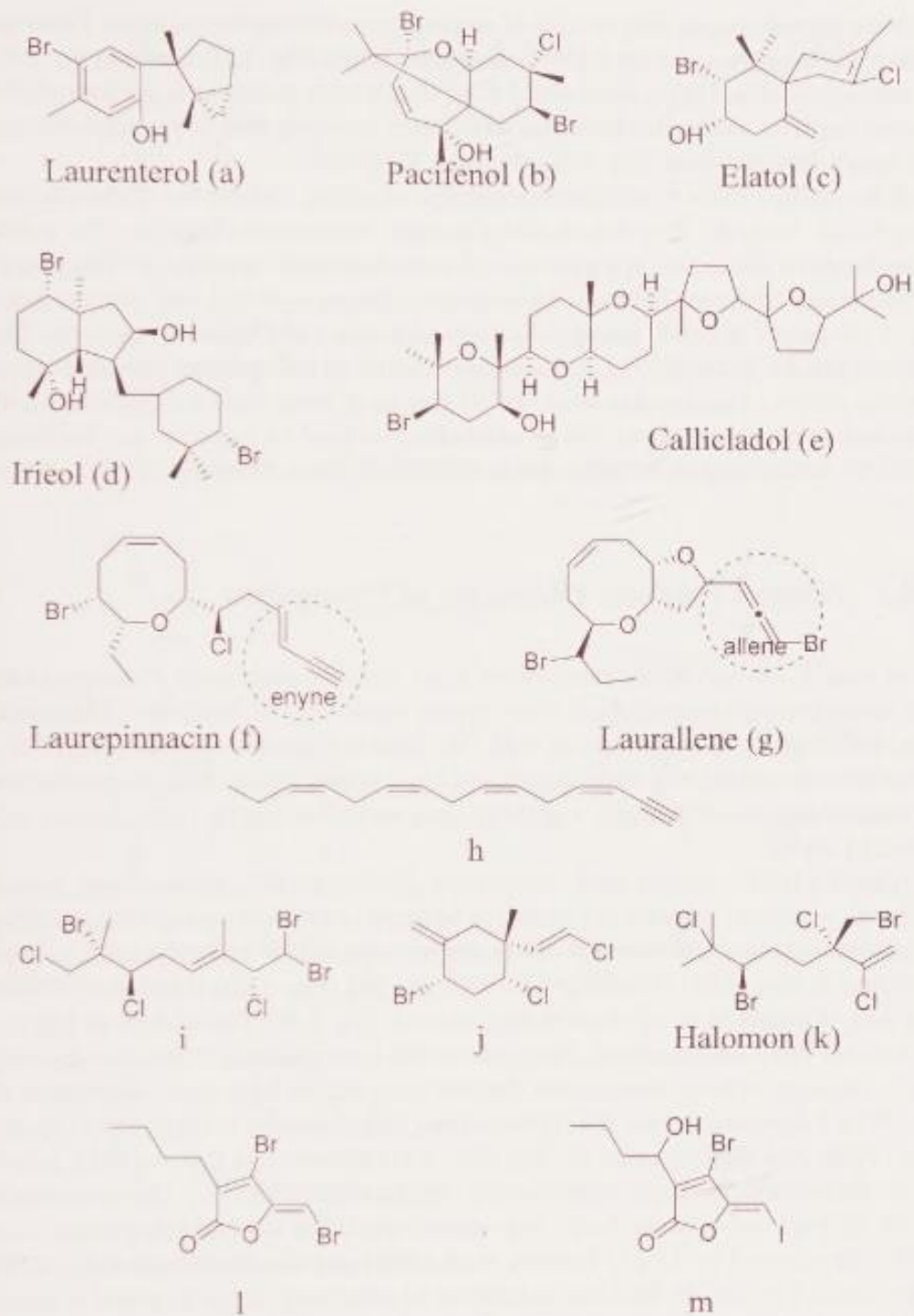
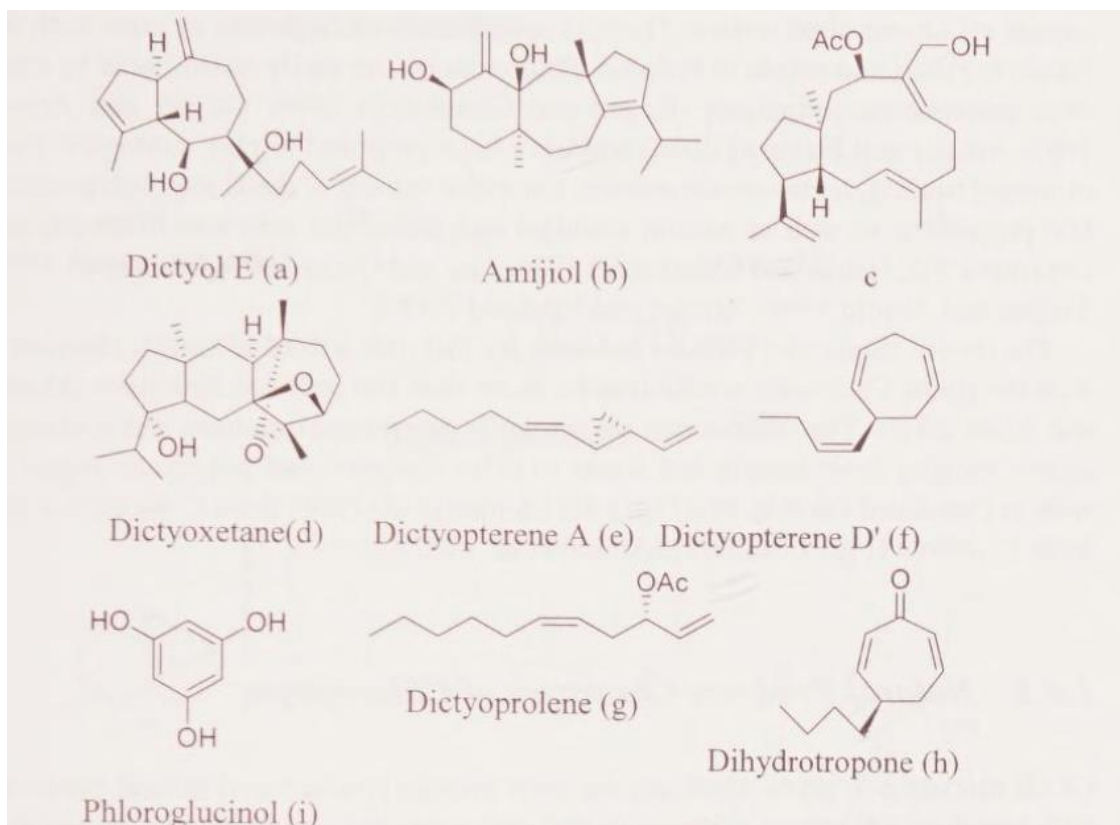


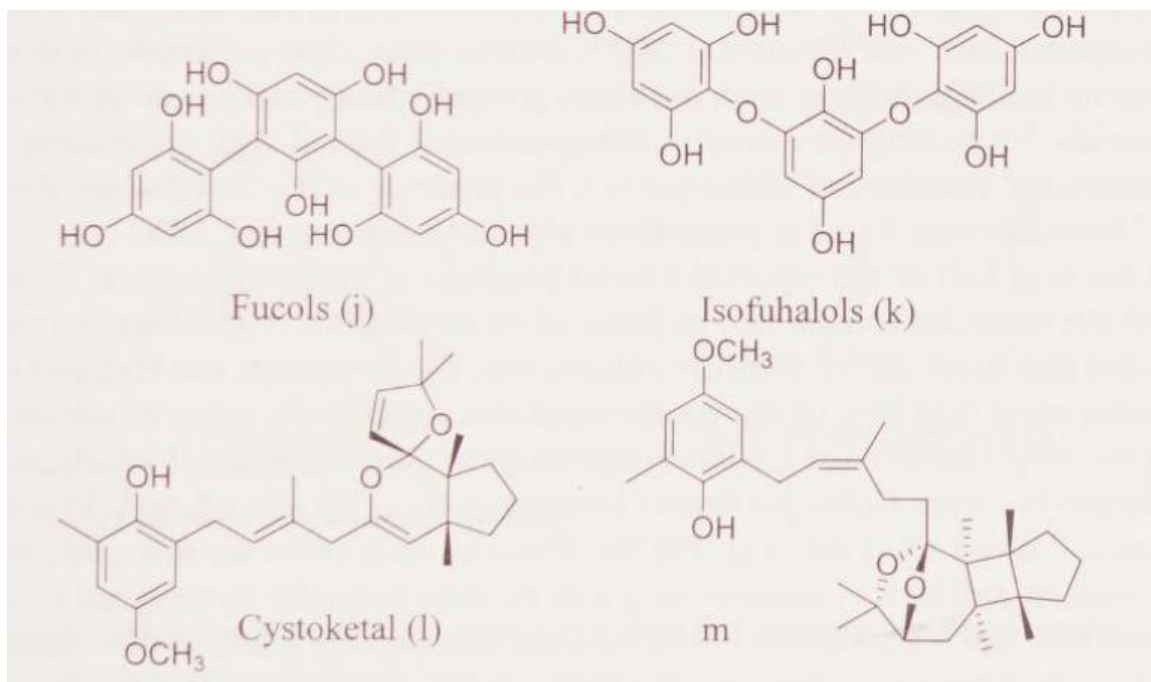
Fig. 1.5 Representative Rhodophyta chemistry

Εικόνα 6: Χαρακτηριστική Χημεία των "Rhodophyta" [6]

### 1.4.3. Ενδεικτικά φυσικά προϊόντα καφέ άλγεων "Rhaeophyceae"

Υπάρχουν περίπου 1140 δευτερογενείς μεταβολίτες, παραγόμενοι από τις καφέ άλγεις, εκ των οποίων χαρακτηριστικοί είναι τα διτερπένα, οι φλωροτανίνες και ακετογενίνες (acetogenin) με σκελετική δομή (C11), με χαμηλό ποσοστό αλογονοποίησης. Σχεδόν το 1/3 αυτών προέρχεται από το γένος "Dictyota", με γνωστά πάνω από 250 διαφορετικά τερπένια. Ένα άλλο είδος το "Dictyopteris", συνθέτει από λιπαρά οξέα, τους υδρογονάνθρακες "dictyopterene A" και "dictyopterene D'", οι οποίοι όμως έχουν μικρή διάρκεια ζωής, καθώς υπόκεινται σε άμεση αποδόμηση μέσω οξειδωσης, με τελικό προϊόν τις "dictyoprolene" και "dihydrotropone". Η πιο χαρακτηριστική ομάδα μεταβολιτών, που βρίσκεται μόνο στις καφέ άλγεις, είναι οι Φλωροτανίνες, γνωστές και ως πολυφαινόλες. Διακρίνονται σε έξι κατηγορίες πολυκετίδων, βασιζόμενες στην διαφοροποίηση του προϊόντος που παράγουν, από τον πολυμερισμό του "phloroglucinol". Οι Φλωροτανίνες βρίσκονται αποθηκευμένες σε κύτταρικούς φορείς, που ονομάζονται "physodes".





**Εικόνα 7:** Χαρακτηριστική Χημεία των "Rhaeophyta" σελ.15[6]

Στον παρακάτω πίνακα 1.4.3 παρατίθενται κάποια γένη καφέ άλγερων, που είναι η κύρια κατηγορία των δευτερογενών μεταβολιτών που παράγουν, καθώς και κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτών. Στην Εικ. 7 δίνεται ο συντακτικός τύπος κάποιων χαρακτηριστικών μεταβολιτών. [6]

**Πίνακας 1.4.3:** Γένη καφέ άλγερων, η κύρια κατηγορία μεταβολιτών και οι χαρακτηριστικοί δευτερογενείς μεταβολίτες [6]

Γένος	Κύρια Κατηγορία Μεταβολιτών	Δευτερογενείς Μεταβολίτες	
Dictyota	di-tricyclized διτερπένια	Amijiol	dictyoxetane
		Dictyol	
Dictyopteris	C <sub>11</sub> κυκλικά/άκυκλα acetogenins	dictyopterene A	dictyoprolene,
		dictyopterene D'	dihydrotropone
Fucales (1/3)	Phlorotannins /Polyphenols	Amijiol	dictyoxetaned
		dictyol E	kahlalide A
		dictyopterene D'	Dictyoprolene
		Fucols	liofuhalols
		Caulerpeyne	Udoteal
		Cymopolone	Debromoisocymopol
	Dihydrotropone	dictyopterene A	

		Cystoketal	Halimedatrial
Fucus	Fucols		
Eckonia	Eckols		
Cystoseira	Phlorotannins 100+	Γραμικοί ή πολυκυκλικοί	
	prenylated quinones		
	Hydroquinones		
C. balaerica		Cystoketal	

### 1.5. Ιστορική Αναδρομή χρήσης Άλγης

Η χρήση της άλγης αναφέρεται από την αρχαία εποχή, στους τομείς της διατροφής, της φαρμακευτικής, της κοσμητολογίας, αλλά και στην πιο σύγχρονη ιστορία σε ερευνητικά εργαστήρια. Τα πρώτα αποτυπώματα άλγεων βρίσκονται σε κινέζικα βιβλία, που χρονολογούνται το 800 π.Χ., το 1660 π.Χ. έως και το 1745-1884. Όλες οι καταγραφές αφορούν την χρήση τους στην διατροφή και πιο συγκεκριμένα τις άλγεις των γενεών “Gracilaria lichenoides”, “Laminaria saccharina” και “Porphyra tenera”. Μεγάλη χρήση στην κατανάλωση παρατηρείται και κατά την διάρκεια των δύο παγκοσμίων πολέμων, τις περιόδους δηλαδή 1914-1917(World War I) και 1939-1945(World War II), όπου οι αποξηραμένες άλγεις ήταν λίγες από τις διαθέσιμες πηγές τροφής.

Εκτός από την διατροφική της αξία αποκτά και μεγάλη φαρμακευτική αξία. Στον πρώτο παγκόσμιο πόλεμο χρησιμοποιείται εκχύλισμα του γένους “Chondrus crispus” ως μαλακτικό για τους στρατιώτες που είχαν ερεθισμό στο ανώτερο αναπνευστικό από τοξικά αέρια. Το 3000 π.Χ. χρησιμοποιούνται εκχυλίσματα του γένους “Fucus vesiculosus” για πονεμένες αρθρώσεις και σημειώνεται η πρώτη χρήση από το ίδιο εκχύλισμα στην κοσμητολογία. Οι αρχαίοι Polynesians χρησιμοποιούν φυλλώδεις μακροάλγεις κατά εκδορών, αιματομάτων και φλεγμονών και οι ευεργετικές τους επιδράσεις εφανίζονται σε όλο και περισσότερα βιβλία, όπως το “The Divine Farmer’s Materia Medica” του Shen Nung Pen Ts’ao Ching και το “Naturalis Historis” του Pliny the Elder. Στη Χαβάη το 1000-1300 μ.Χ. χρησιμοποιούνται υδατικά εκχυλίσματα των “Centroceras corrallophiloides” κατά της δυσκοιλιότητας. Στην Ευρώπη τον 18 αιώνα κατασκευάζονται αντιπαρασιτικά φαρμακα από το “Laminaria” και στην Ιαπωνία και τη Μεσόγειο τα “Gelidium cartilagineum”, “Dictyopteris polypodoides”, “Laminaria

saccharina” και “Chondrus crispus”, τα οποία χορηγούνται κατά της διάρροιας και των διαταραχών του ουροποιητικού συστήματος. Πιο επίσημα κυκλοφορούν στην αγορά της Κίνας τον 19<sup>ο</sup> αιώνα εκχυλίσματα αποξηραμένης κόκκινης άλγης του γένους “Digena simplex” κατά της προσβολής από εντερικά παράσιτα (“ascariasis”, “oxyuriasis”, υπό την εμπορική ονομασία “Helminol”. [7]

## **Ενότητα 2 – Βιοδραστικά συστατικά**

### **2.1. Πολυσακχαρίτες**

Οι πολυσακχαρίτες αποτελούν την μεγαλύτερη ομάδα ενεργών μεταβολιτών που παράγονται από τις άλγεις, πιο συγκεκριμένα, γύρω στο 60%-70% του συνόλου των βιοδραστικών συστατικών τους. Σχηματίζονται από την ένωση μονοσακχαριτών, μέσω γλυκοζιτικών δεσμών και έχουν υδρόφιλο χαρακτήρα. Οι πολυσακχαρίτες των άλγεων βρίσκονται ως δομικά συστατικά στα τοιχώματα των κυττάρων και μπορούν επίσης να λειτουργήσουν ως μόρια αποθήκευσης ενέργειας. Στις καφέ άλγεις περιέχονται κυρίως “alginate”, “laminarin”, “sargassan” και “fucans”. [31,8,32]

#### **2.1.1 Αλγινάτες**

Ένα από τα πιο σημαντικά είδη πολυσακχαριτών που συναντώνται στις άλγεις είναι οι αλγινάτες “alginate”. Αυτές αποτελούν άλατα του αλγινικού οξέος με Νάτριο, Κάλιο, Μαγνήσιο, Ασβέστιο, ή Αμμώνιο, με χαρακτηριστικά παραδείγματα τα “β-D-mannuronic acid”, “α-L-guluronic acid”, “D-guluronic” και “D-mannuronic”. Εκχυλίζονται κυρίως από καφέ άλγεις όπως είναι εκείνες των ειδών “Laminaria”, “Macrocystis”, “Durvillaea” και “Lessonia” και οι ιδιότητές τους εξαρτώνται από την δομή της αλγινικής αλυσίδας. Έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν σύμπλοκα με μεταλλικά ιόντα (χηλικές ενώσεις) και παρουσία ιόντων ασβεστίου σχηματίζουν γέλες. Χάρη σε αυτήν την ιδιότητα τους, χρησιμοποιούνται ευρέως στα καλλυντικά ως πηκτοματοποιητές, προστατευτικά κολλοειδή και ως σταθεροποιητές γαλακτωμάτων. Επιπλέον φέρουν επουλωτικές ιδιότητες. Λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας τους σε νερό, ενυδατώνουν το δέρμα και επιπλέον παρουσιάζουν ιδιότητες αντιυπερτασικές και προώθησης του ανοσοποιητικού συστήματος. Επιπλέον κάποιοι αλγινάτες έχουν επουλωτικές ιδιότητες. [32,8]

### 2.1.2 Θειούχοι Πολυσακχαρίτες

Εξίσου σημαντική κατηγορία αποτελούν και οι θειούχοι πολυσακχαρίτες, οι οποίοι περιλαμβάνουν τις καραγενάνες, τις φουκοειδίνες και τα **“ulvans”**. Οι καραγενάνες είναι ιδιαίτερα δημοφιλή κολλοειδή, που προέρχονται από τις κόκκινες άλγεις, κυρίως από το είδος *“Chondrus crispus”*. Χρησιμοποιούνται σε κάποιες περιπτώσεις ως πηκτοματοποιητές και σταθεροποιητές. Σε άλλες περιπτώσεις, όπως εκείνες των *“carrageenans”*, που λαμβάνονται από τις άλγεις του είδους *“Hypnea spp.”*, χρησιμοποιούνται ως αντικά, αντιοξειδωτικά, ενώ περιορίζουν και τα επίπεδα της χοληστερόλης. Τα *“ulvans”* λαμβάνονται από άλγεις του είδους *“Ulva”*, όπως είναι οι *“U. armoricana”*, *“U. lactuca”*, *“U. rotundata”*, *“U. rigida”* και *“U. Mutabilis”*. Αυτά έχουν την ικανότητα να δημιουργούν γέλες και έχουν επιπλέον ενυδατικές, προστατευτικές και αντιοξειδωτικές ιδιότητες.

Οι φουκοειδίνες *“fucoidans”* τα οποία λαμβάνονται από τις άλγεις *“Fucus sp.”*, *“Ecklonia cava”*, *“Ascophyllum nodosum”*, *“Laminaria japonica”*, *“Laminaria cichorioides”* και *“Undaria pinnatifida”* και έχουν αντικαρκινικές, αντιοξειδωτικές, αντικυτταριδικές, αντιικές, αντιπηκτικές, *“antiproliferative”*, αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες. Η φουκοειδίνη βρίσκεται αποκλειστικά σε καφέ άλγεις και σύμφωνα με μελέτες, σχετίζεται με την αύξηση του προ-κολλαγόνου και την καταστολή της αντιδραστικής μελανογένεσης μετά από έκθεση σε UVB ακτινοβολία. Συνεπώς οι φουκοειδίνες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως συστατικά κατά της φωτογήρανσης. Ακόμα περιορίζουν την δράση της τυροσινάσης, λειτουργώντας έτσι και ως λευκαντικά προϊόντα. Γενικότερα στις καφέ άλγεις βρίσκονται κυρίως *“minor”* θειούχοι πολυσακχαρίτες, όπως είναι τα *“fucoidan”*, *“xylan”* και *“ulvan”*. [31,32,8,47]

### 2.1.3. Άλλα

Από τις κόκκινες άλγεις παραλαμβάνονται επίσης *“xylans”*, *“galactans”*, *“sulphated galactans”* και *“sulphated rhamnans”*. Κοινό χαρακτηριστικό στα παραπάνω, αποτελεί η ύπαρξη της γλουκάνης *“floridean starch”*. Άλλοι πολυσακχαρίτες, από φύκια, που χρησιμοποιούνται στην κοσμητολογία είναι τα *“Laminarans”*, τα οποία λαμβάνουμε από

τις καφέ άλγεις του είδους “Laminaria” και φέρουν αντιοξειδωτικές, αντιπηκτικές, αντιφλεγμονώδεις, αντικές, και αντικαρκινικές ιδιότητες. Στην αγορά βρίσκονται κυρίως σε προϊόντα κατά της κυτταρίτιδας. Το άγαρ, αποτελεί μείγμα δύο πολυσακχαριτών, κυρίως των “agarose” και “agarpectin” και λαμβάνεται από κόκκινες άλγεις, όπως είναι η “Eucheuma Gracilaria” και του είδους “Gelidium”. Παρουσιάζει παρόμοια δομή με τις καραγενάνες “carrageenans” και χρησιμοποιείται ως πηκτοματοποιητής και σταθεροποιητής γαλακτωμάτων.[32, 46] Στον παρακάτω Πίν.2.1 παρουσιάζονται οι βασικές κατηγορίες πολυσακχαριτών που βρίσκονται στις άλγεις, οι κύριες-άλγεις στις οποίες αυτές βρίσκονται, καθώς και οι κοσμητολογικές εφαρμογές του.

**Πίνακας 2.1:** Οι βασικές κατηγορίες πολυσακχαριτών των άλγεων, οι κύριες-άλγεις στις οποίες βρίσκονται και οι εφαρμογές του.[32]

Κατηγορία ουσιών	Είδος Άλγης	Εφαρμογές
Alginates	Laminaria sp. (species) Macrocystis sp. Durvillea sp. Lessonia sp.	Πηκτοματοποιητές
		Προστατευτικά κολλοειδή
		Σταθεροποιητές γαλακτωμάτων
		Ενυδατικές ιδιότητες
		Δημιουργία γέλης(gelling agents)
		Διέγερση Ανοσοποιητικού Χηλικοί παράγοντες
Carrageenans	Chondrus crispus	Πηκτοματοποιητές
		Προστατευτικά κολλοειδή
		Δημιουργία γέλης(gelling agents)
Ulvan	Ulva armoricana, Ulva lactuca, Ulva rotundata Ulva rigida	Ενυδατικές ιδιότητες
		Δημιουργία γέλης(gelling agents)
		Αντιοξειδωτικοί παράγοντες
		Χηλικές ενώσεις Προστατευτικές ιδιότητες
Fucoidans	Fucus vesiculosus Ascophyllum nodosum Undaria pinnatifida Ecklonia cava	Αντιοξειδωτικοί παράγοντες
		Αντικυτταριτιδικοί παράγοντες
		Αντικοί παράγοντες
		Αντιφλεγμονώδεις παράγοντες
		Αντιγηραντικοί παράγοντες Αντιφωτογηραντικοί παράγοντες



		Περιορισμός ελαστάσης και τυροσινάσης
Laminarans	Laminaria sp.	Αντιοξειδωτικοί παράγοντες
		Αντιφλεγμονώδεις παράγοντες
		Αντικοί παράγοντες
		Αντικυτταριτιδικοί παράγοντες
Agar	Eucheuma sp. Gracilaria sp. Gelidium sp.	Πηκτωματοποιητές
		Σταθεροποιητές γαλακτωμάτων
		Δημιουργία γέλης(gelling agents)

## 2.2. Πρωτεΐνες

Οι πρωτεΐνες των άλγεων μπορεί να έχουν απλή μορφή ή να είναι συζευγμένες με μη πρωτεϊνικές ουσίες. Οι άλγεις συνήθως περιλαμβάνουν ένζυμα, πεπτίδια ή ελεύθερα αμινοξέα. Οι περισσότερες από αυτές τις ουσίες έχουν αντιοξειδωτικές, αντιγηραντικές, αντικαρκινικές, αντιφλεγμονώδεις και προστατευτικές ιδιότητες, ενώ κάποιες βρίσκουν εφαρμογή και ως ενυδατικοί παράγοντες για μαλλιά και δέρμα. Μεταξύ των διαφορετικών άλγεων, μεγαλύτερες πηγές πρωτεϊνών αποτελούν οι “*Rhizoclonium riparium*”, “*Enteromorpha intestinalis*”, “*Lola capillaris*”, “*Ulva lactuca*”, “*Dictyota caylinica*”, “*Catenella repens*”, “*Polysiphonia mollis*”, “*Gelidiella acerosa*”, “*Capsosiphon fulvescens*”, “*Ulva prolifera*”, “*Porphyra sp.*”, “*Osmundea pinnatifida*”, “*Pterocladium capillacea*”, “*Sphaerococcus coronopifolius*”, “*Gelidium microdon*”, “*Cystoseira abies-marina*”, “*Fucus spiralis*” και “*Ulva compressa*”

Σημειώνεται πως το “protease” ενζυματικό εκχύλισμα της άλγης “*E. Cava*”, αποτελεί ιδιαίτερα αποτελεσματικό παράγοντα για την δέσμευση ελευθέρων ριζών (free radicals scavengers). Το ίδιο ισχύει και για το εκχύλισμα της καφέ άλγης “*Scytosiphon lomentaria*” κατά των ελευθέρων ριζών οξυγόνου (ROS). Ακόμα το πεπτίδιο “carnosine” (β-alanyl-L-histidine), που βρίσκεται στα κόκκινα φύκια “*Ancanthophora dellei*”, φαίνεται να έχει αντιοξειδωτικές ιδιότητες, καθώς δρα και ως χηλική ένωση, δεσμεύοντας μέταλλα μετάπτωσης. [31, 8]

### 2.2.1. Ελεύθερα Αμινοξέα

Τα αμινοξέα αποτελούν τους δομικούς λίθους των πρωτεϊνών. Σε ελεύθερη μορφή συνήθως δρουν ως ενυδατικοί παράγοντες και έτσι, ενσωματώνονται σε κοσμητολογικά προϊόντα, καθώς πολλά από αυτά αποτελούν συστατικά του φυσικού ενυδατικού παράγοντα του δέρματος (NMF). Οι άλγεις μπορεί να περιέχουν ενδογενή αμινοξέα όπως είναι η αλανίνη “alanine”, η σερίνη “serine” και η προλίνη “proline” η/και εξωγενή, όπως είναι η ιστοιδίνη “histidine”, η τυροσίνη “tyrosine” και η τρυπτοφάνη “tryptophan”.

Οι περισσότερες άλγεις περιέχουν όλα τα απαραίτητα αμινοξέα, όπως είναι το γλουταμινικό οξύ και το ασπαρτικό οξύ, ενώ η βιοδιαθεσιμότητα των αμινοξέων “threonine”, “valine”, “leucine”, “lysine”, “glycine” και “alanine”, είναι μεγαλύτερη στις καφέ άλγεις. Ειδικότερα, η άλγη “*Ulva pertusa*” περιέχει “histidine” και “taurine”, οι οποίες έχουν αντιοξειδωτικές και αντιυπερτασικές ιδιότητες. Οι άλγεις των ειδών “*Palmaria* και “*Porphyra*” έχουν υψηλά ποσοστά γλυκίνης και αργινίνης, ενώ σύμφωνα με μελέτες το κόκκινο φύκι “*Palmaria palmata*”, περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις γλουταμινικού οξέος, σερίνης και αλανίνης. Η αργινίνη αποτελεί πρόδρομο της ουρίας “urea”, η οποία είναι συστατικό του NMF. Ακόμα κάποια αμινοξέα βρίσκονται σε μεγαλύτερα ποσοστά σε συγκριμένες άλγεις, όπως είναι η προλίνη “proline”, στην “*Ulva armoricana*” (αποτελεί το 5–10.5% των συνολικών αμινοξέων της), η γλυκίνη “glycine” στην “*Palmaria palmata*”, η αργινίνη “arginine” στην “*Chondrus crispus*” και στο είδος “*Porphyra sp.*”, καθώς και οι “alanine”, “glycine”, “arginine”, “leucine”, “valine”, “lysine” και “methionine” στην “*Undaria pinnatifida*”. Ακόμα οι βιοενεργές λεκτίνες που βρίσκονται στα είδη “*Ulva sp.*”, “*Euchema sp.*” και “*Gracilaria sp.*”, μελετάται πως μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κοσμητολογία, χάρη στην δυνατότητα δέσμευσης τους με ειδικούς κυτταρικούς γλυκουποδοχείς. [31]

### 2.2.2. Λεκτίνες

Οι Λεκτίνες είναι πρωτεΐνες με ενζυμική δράση, οι οποίες έχουν την ικανότητα να προσκολλώνται στα ερυθρά αιμοσφαίρια του αίματος, παρουσιάζοντας εξειδίκευση στις επιφανειακές υδατανθρακικές ενώσεις των αιμοσφαιρίων. Η σύνδεση αυτή εξαρτάται

από την δομή των υδατανθράκων. Ο βιολογικός ρόλος των λεκτινών αφορά τον μηχανισμό αναγνώρισης μεταξύ κυττάρων και την μεταφορά δραστικών ουσιών. Βρίσκονται σε πληθώρα οργανισμών και χαρακτηρίζονται από χαμηλό μοριακό βάρος, χαμηλή συγγένεια σύνδεσης με μονοσακχαρίτες, τάση αιμοσυγκόλλησης, που εξαρτάται από δισθενή κατιόντα και υψηλή διαφοροποίηση σε περίπλοκους ολιγοσακχαρίτες και γλυκοπρωτεΐνες. Ακόμα έχουν, (συνεπώς και προσδίδουν στις άλγεις), αντι-βακτηριδιακές, αντι-ιικές, αντιφλεγμονώδεις, κυτοτοξικές και αντι-καρκινικές ιδιότητες. Οι αντι-καρκινικές ιδιότητες ενεργοποιούνται με την σύνδεση/προσκόλληση των λεκτινών στις μεμβράνες των καρκινικών κυττάρων, προκαλώντας κυτταροτοξικό φαινόμενο, απόπτωση και αναστολή της ανάπτυξης του όγκου. Οι αντι-ιικές ιδιότητες εξαρτώνται από την εξειδικευμένη σύνδεση τους με υδρονονανθρακικές δομές, η οποία επιτρέπει την αναστολή του πολλαπλασιασμού του ιού, μέσω της αλληλεπίδρασης τους με πρωτεΐνες του ιικού φακέλου. [16,32]

Ιδιαίτερα υψηλή περιεκτικότητα σε λεκτίνες παρουσιάζουν η άλγη "*Eucheuma serra*" και οι άλγεις του είδους "*Ulva sp.*" Στον παρακάτω Πίν. 2.2.2 παρουσιάζονται κάποια χαρακτηριστικά είδη άλγεων, οι λεκτίνες τους, η Η/Σ εξειδίκευση τους, καθώς και οι σημειωμένες εφαρμογές τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το εκχύλισμα της άλγης "*Amansia multifida*", το οποίο περιέχει την λεκτίνη "*AmI*", η οποία έχει αντιφλεγμονώδη δράση. Η δράση αυτή εκφράζεται μέσω της μείωσης του σχηματισμού οιδήματος, της μετανάστευσης των λευκοκυττάρων και του περιορισμού των προφλεγμονωδών κυτοκινών. Ακόμα το εκχύλισμα της άλγης "*Karraphycus alvarezii*", περιέχει την λεκτίνη "*KAA-2*", η οποία δρα κατά του ιού influenza. Πιο συγκεκριμένα, αποτρέπει την διάδοση του ιού, καθώς συνδέεται άμεσα με τις "*high mannose*" γλυκάνες πάνω στον ιικό φάκελο. Ένα άλλο είδος, το "*Griffithsia sp.*", περιέχει την λεκτίνη "*Griffithsin*", η οποία στοχεύει δομές τύπου "*mannose*", στην επιφάνεια του φακέλου, παθογενετικών ιών, όπως είναι ο ιός του HIV, οι κορονοϊοί, οι ιοί της υπατίτιδας Γ και ο Ιαπωνικός ιός "*encephalitis*". [16,32]

**Πίνακας 2.2.2:** Χαρακτηριστικά είδη άλγεων, οι λεκτίνες τους, η H/C δομική εξειδίκευση τους, και οι σημειωμένες εφαρμογές τους. [16]

Είδος Άλγης	Λεκτίνη	Δομική Εξειδίκευση	Εφαρμογές
Eucheuma serra	ESA	Mannose	Αντικαρκινικές
			Αντιβακτηριδιακές
Solieria filiformis	SfL-1	Mannose	Αντικαρκινικές
	SfL-2		Αντικαταθλιπτικές
			Διέγερση ανοσοποιητικού
Amansia multifidi	AmL	Avidin, fetuin, mannose	Αντιφλεγμονώδη δράση
Kappaphycus alvarezii	KAA-2	High mannose glycan	Anti-influenza
Griffithsia sp.	Griffithsin	Mannose	Αντιικές
Bryothamnion triquetrum/ Bryothamnion seaforthii	BTL	Mucins	Δείκτες καρκίνου "biomarkers"
	BSL		Διανομή φαρμακευτικών ουσιών

### 2.2.3. Φυκοβολίνες "Phycobiliproteins"

Οι Φυκοβολίνες είναι υδατοδιαλυτές, χρωμοφόρες ουσίες, οι οποίες ανήκουν στο φωτοσυνθετικό σύστημα, κυρίως των κόκκινων μακροάλγεων[31]. Οι πιο γνωστές φυκοβολίνες, που βρίσκονται στις άλγεις, είναι η φυκοκυανίνη "phycocyanin", η φυκοερυθρίνη "phycocerythrin και η αλλοφυκοκυανίνη "allophycocyanin". Πιο συγκεκριμένα βρίσκονται σε κυανοβακτήρια όπως εκείνα, του είδους "Spirulina sp." και σε κόκκινες άλγεις, όπως εκείνες των ειδών "Rhodella sp.", "Portieriasp sp.", "Porphyridium sp." και "Galdieria sp.". Τα πιγμέντα αυτά χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά ως αντιοξειδωτικά, αντιφλεγμονώδη, αντικαρκινικά, νευροπροστατευτικά, χρωστικές και ως δεσμευτές ελευθέρων ριζών. Η φυκοκυανίνη, που βρίσκεται στα κυανοβακτήρια μπορεί να προωθήσει την αναπαραγωγή των κυττάρων και την απόπτωση καρκινικών κυττάρων. Η φυκοερυθρίνη, που βρίσκεται στις κόκκινες άλγεις δρα κυρίως ως αντιοξειδωτικό. Η "R-phycocerythrin", η οποία λαμβάνεται μέσω ειδικών βιοτεχνολογικών διαδικασιών, χρησιμοποιείται στην καλλυντικοτεχνική βιομηχανία ως φυσική βαφή, ένα καλύτερο εναλλακτικό των χημικών πιγμένων για την χρώση καλλυντικών προϊόντων.[31,8,32]

### 2.3. Φαινόλες

Οι φαινόλες είναι οργανικές αρωματικές ενώσεις υποκατεστημένες με μια ή περισσότερες υδροξυλομάδες, οι οποίες βρίσκονται στις άλγεις ως δευτερογενείς μεταβολίτες, ενώ παράγονται και από χερσαία φυτά. Παρουσιάζουν μεγάλο εύρος χημικών δομών, από μικρές δομές έως και υψηλά μοριακά πολυμερή (126-650 kDa). Οι βιοσυνθετικοί οδοί αυτών των χημικών ενώσεων είναι η "shikimate" και η "acetate". Οι άλγεις αποτελούν πλούσια πηγή πολυφαινολών, όπως είναι οι φλωροταννίνες, οι βρωμοφαινόλες, τα φλαβονοειδή, τα φαινολικά τερπενοειδή και τα "mycosporine-like" αμινοξέα(MAA). Οι φλωροταννίνες βρίσκονται σχεδόν αποκλειστικά στις καφέ άλγεις, ενώ στις κόκκινες βρίσκουμε βρωμοφαινόλες, φλαβονοειδή, φαινολικά οξέα και MAA. Ο βιολογικός τους ρόλος σχετίζεται με την χημική προστασία του οργανισμού από παθογόνους παράγοντες (βιοτικοί ή αβιοτικοί παράγοντες). Χαρακτηρίζονται από διαφορετικές βιοδραστικές ιδιότητες, που συχνά απαιτούν την αλληλεπίδραση τους με κάποια πρωτεΐνη σε μορφή ενζύμου ή κυτταρικού υποδοχέα. [32,10,31]

#### 2.3.1 Φαινολικά οξέα(PA)

Τα φαινολικά οξέα των άλγεων σχηματίζονται από έναν δακτύλιο φαινόλης και μια τουλάχιστον καρβοξυλική ομάδα. Συχνά ταξινομούνται ανάλογα τον αριθμό των ανθρακικών ατόμων της αλυσίδας, που συνδέεται με τον δακτύλιο, ως εξής:

- Υδροβενζοϊκό οξύ(HBA) με C6-C1
- Ακετογαινόνες και Φαινυλακετικά οξέα με C6-C2
- Υδροξυκιναμικά οξέα(HCA) με C6-C3

Οι δράσεις τους αφορούν την απορρόφηση θρεπτικών ουσιών, την σύνθεση πρωτεϊνών, την ενζυματική δραστηριότητα, την φωτοσύνθεση και την αλληλοπάθεια η οποία είναι ένα είδος βιοχημικής καταστολής. Στα HBAs περιλαμβάνονται τα "gallic acid", "p-hydroxybenzoic acid", "vanillic acid", "syringic acid" και οι "protocathecins", τα οποία μπορεί να βρεθούν σε ελεύθερη μορφή, αλλά κυρίως υπό μορφή συμπλόκων. Στα HCAs περιλαμβάνονται τα "caffeic acid" (3,4-dihydroxycinnamic), "ferulic acid" (3-methoxy-4-

hydroxy), "sinaric acid" (3,5-dimethoxy-4-hydroxy) και "p-coumaric acid" (4-hydroxy), που επίσης βρίσκονται κυρίως υπό μορφή εστέρων. Στην περίπτωση των καφέ άλγεων έχουν βρεθεί HBAs, όπως και παράγωγα των "rosmarinic acid" και "quinic acid", πιο συγκεκριμένα στα είδη "Ascophyllum nodosum", "Bifurcaria bifurcate" και "Fucus vesiculosus". Ακόμα στο γένος "Gracilaria", των κόκκινων άλγεων, εντοπίζονται "benzoic acid", "p-hydroxybenzoic acid", "salicylic acid", "gentisic acid", "protocatechuic acid", "vanillic acid", "gallic acid" και "syringic acid".

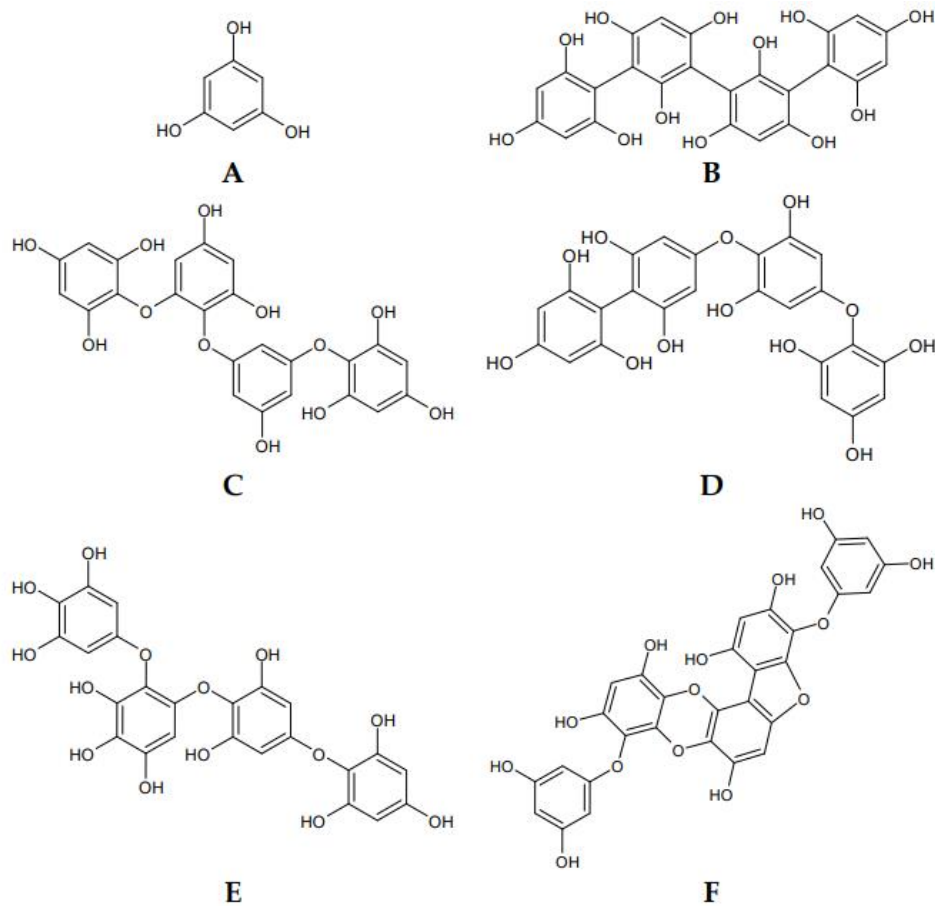
### 2.3.2. Φλωροταννίνες

Οι φλωροταννίνες έχουν την μορφή ολιγομερών με μονομερές το "phloroglucinol", το οποίο βρίσκεται αποκλειστικά στις καφέ άλγεις, όπως είναι η "Fucus vesiculosus", η "Ascophyllum nodosum" και η "Ecklonia cava". Μπορεί να είναι δευτερογενείς ή πρωτογενείς μεταβολίτες τους και βρίσκονται στο εσωτερικό των κυττάρων σε κύστες που ονομάζονται "rhysodes". Το μονομερές σχηματίζεται στο σύμπλεγμα Golgi μέσω της οδού acetate-malonate (πολυκετίδες). Ταξινομούνται σε 6 κατηγορίες με βάση την φύση των δομικών συνδέσεων τους, ως εξής:

- "phloretols" (δεσμός aryl-ether)
- "fucols" (δεσμός aryl-aryl)
- "fucophloretols" (γραμμική διάταξη ether η phenyl)
- "eckols" (ενώσεις dibenzo-1,4-dioxin)
- "fuhals" (ortho-/para- αιθερικοί δεσμοί που συνδέουν δυο πολυδροξυλιωμένους φαινολικούς δακτυλίους)
- "carmals" (παράγωγα του "dibenzodioxin")

Επιπλέον η σύνδεση των μονομερών με τον δακτύλιο μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διαφορετικές θέσεις, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό συντακτικών ισομερών, που διακρίνονται σε γραμμικές και σε διακλαδισμένες φλωροταννίνες. Οι φλωροταννίνες των άλγεων χρησιμοποιούνται κυρίως ως αντιφλεγμονώδεις και αντιαλλεργικοί παράγοντες. Το εκχύλισμα της άλγης "Eisenia arborea", για παράδειγμα περιορίζει την δράση της ισταμίνης. Οι "eckol" και "dieckol" που λαμβάνονται από την άλγη "Corralina pilulifera",

παρουσιάζουν αντιφωτογηραντικές ιδιότητες, μέσω της πρόληψης της έκφρασης του “metalloproteinase matrix” . Οι φλωροτανίνες που λαμβάνονται από τις άλγεις “Eisenia bicyclis” και “Ecklonia kurome” έχουν την ικανότητα να περιορίζουν την “hyaluronidase” και είναι αντιγηραντικοί παράγοντες. Άλλες περιορίζουν την παραγωγή της τυροσινάσης, λειτουργώντας έτσι ως λευκαντικοί παράγοντες, ενώ άλλες απορροφούν την UV ακτινοβολία. Επιπλέον είναι χηλικές ενώσεις λόγω των υδροξυλομάδων, δρώντας έτσι και ως αντιοξειδωτικά στα καλλυντικά προϊόντα. Στην Εικ. 8 φαίνονται κάποιες χαρακτηριστικές χημικές δομές Φλωροτανινίων.[10,32]

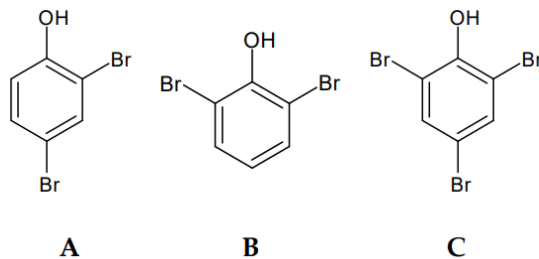


**Εικόνα 8:** Χημικές δομές Φλωροτανινίων (A) Phloroglucinol, (B) Tetrafucol A, (C) Tetraphlorethol B, (D) Fucodiphlorethol A, (E) Tetrafuhalol A, (F) Phlo [10]

### 2.3.3. Βρωμοφαινόλες(BP)

Οι βρωμοφαινόλες είναι δευτερογενείς μεταβολίτες, και η δραστηριότητα τους έχει ως αποτέλεσμα την χημική άμυνα του οργανισμού. Χαρακτηρίζονται από τον βαθμό

βρωμίωσης του φαινολικού δακτυλίου. Βρίσκονται σε όλες τις κύριες ομάδες άλγεων, σε πολύ χαμηλότερες ποσότητες, συγκριτικά με τις φλωροτανίνες, αλλά πιο συχνά στις κόκκινες άλγεις, όπως εκείνες του είδους "Laurencia sp". Βέβαια η περιορισμένη βιοδιαθεσιμότητα τους στις οικογένειες των άλγεων καθιστά πιο δύσκολη την απομόνωση και μελέτη τους. Έχουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες, οι οποίες εξαρτώνται από τον βαθμό βρωμίωσης. Επιπλέον έχουν αντιμικροβιακές, αντικαρκινικές και αντιθρομβωτικές δράσεις. Οι κύριες βρωμοφαινόλες των άλγεων είναι αυτές που απεικονίζονται στην Εικ. 9 [10,32]



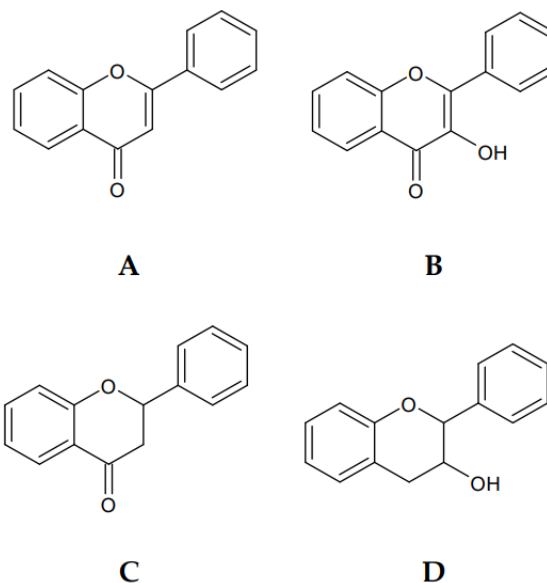
**Εικόνα 9:** Χημικές δομές Βρωμοφαινολών: (A) 2,4-bromophenol, (B) 2,6-bromophenol, (C) 2,4,6-tribromophenol [10]

#### 2.3.4. Φλαβονοειδή

Τα φλαβονοειδή είναι φαινολικές ενώσεις που χαρακτηρίζονται δομικά από ετεροκυκλικά οξυγόνα, ενωμένα σε δύο αρωματικούς δακτυλίους, οι οποίοι διαφοροποιούνται ανάλογα με τον βαθμό οξυγόνωσης τους. Βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες στα χερσαία φυτά και ταξινομούνται σε 6 κύριες κατηγορίες: "flavones", "flavanol", "flavanones", "flavonols", "anthocyanins" και "isoflavones". Βιολογικά βρίσκονται στα τοιχώματα των κυττάρων, όπου δρουν προστατευτικά κατά της UV ακτινοβολίας και ως χημική άμυνα των κυττάρων. Οι βιβλιογραφικές αναφορές, βέβαια και οι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί είναι λιγότερες καθώς βρίσκονται σε μικρότερα ποσοστά στις άλγεις, σε σύγκριση με άλλες φαινόλες. Φλαβόνες, ισοφλαβόνες και οι φαλβονόλες "flavonols" βρίσκονται κυρίως σε μικροάλγεις. Η ύπαρξη φλαβονοειδών στις άλγεις εξαρτάται και από την γεωγραφική θέση τους, την περίοδο συγκομιδής, την εποχή και τις μεθόδους ανάλυσης. Μεταξύ άλλων τα φλαβονοειδή "rutin", "quercetin" και "hesperidin" εντοπίζονται τόσο στις κόκκινες όσο και στις καφέ



άλγεις, ενώ τα “hesperidin”, “kaempferol”, “catechin” και “quercetin”, εντοπίζονται μόνο σε μακροάλγεις. Ισοφλαβόνες, όπως είναι η “daidzein” και “genistein”, έχουν εντοπιστεί στις κόκκινες άλγεις “Chondrus crispus” και “Porphyra/Pyrropia spp.”, αλλά και στις καφέ άλγεις “Sargassum muticum” και “Sargassum vulgare”. Επιπλέον υψηλά ποσοστά φαινολικών “glycosides” έχουν βρεθεί και στις καφέ μακροάλγεις “Durvillaea antarctica”, “Lessonia spicata” και “Macrocystis pyrifera”. Στην Εικ. 10 φαίνονται οι βασικές κατηγορίες φλαβονοειδών που βρίσκονται στις άλγεις. [10,31]

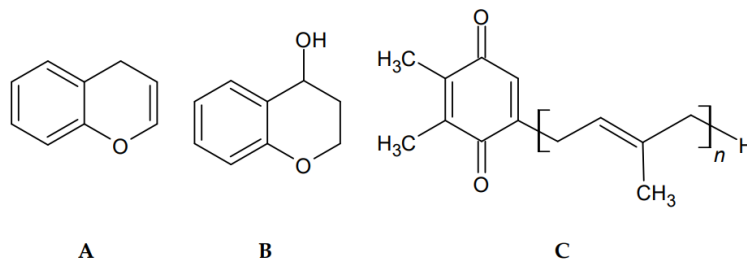


**Εικόνα 10:** Βασικές δομές φλαβονοειδών ενώσεων που βρίσκονται στις άλγεις: (A) Flanones, (B) Flanonols, (C) Flavanones, (D) Flavan-3-ol [10]

### 2.3.5. Φαινολικά τερπενοειδή

Τα Φαινολικά τερπενοειδή βρίσκονται κυρίως σε καφέ αλλά και σε κόκκινες άλγεις. Στις καφέ έχουν κυρίως την μορφή “meroditerpenoids”, τα οποία διαιρούνται σε 3 υποομάδες: “plastoquinones”, “chromanols” και “chromenes”. Αυτά βρίσκονται σχεδόν αποκλειστικά στα φύκια της οικογένειας “Sargassaceae”. Αποτελούνται από αλυσίδα πολυτερνυλίου ενωμένη με δακτύλιο υδροκυνόνης. Σχηματίζονται κυρίως μέσω της “mevalonic acid” βιοσυνθετικής οδού. Στις κόκκινες άλγεις βρίσκονται ως διτερπένια και σεσκιτερπένια, με χαρακτηριστικά παραδείγματα πηγών το είδος “Rhodomelaceae” και την άλγη “Callorhycus serratus”. Γενικά οι άλγεις του είδους “Rhodophyceae”

χαρακτηρίζονται από υψηλή δομική διαφοροποίηση των αλογονομένων δευτερογενών μεταβολιτών τους, των οποίων τα πολυαλογονομένα μονοτερπένια παρουσιάζουν μεγάλο εύρος ιδιοτήτων. Τα φαινολικά τερπενοειδή μπορεί να έχουν αντιαλλεργικές, αντιοξειδωτικές, αντιμικροβιακές και αντικαρκινικές ιδιότητες. Ειδικότερα τα σεσκιτερπένια που λαμβάνονται από τις άλγεις “*Laurencia rigida*” και “*Laurencia luzonensis*”, παρουσιάζουν αντιβακτηριδιακές και αντιμυκητιστακές ιδιότητες. Στην Εικ. 11 παρουσιάζονται οι βασικές δομές φαινολικών τερπενοειδών που βρίσκονται στις άλγεις. [10,32,31]

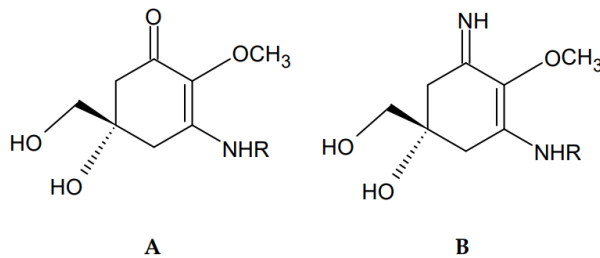


**Εικόνα 11:** Βασικές τάξεις φαινολικών τερπενοειδών στις άλγεις: (A) *Chromene*, (B) *Chromanol*, (C) *Plastoquinone* [10]

### 2.3.6. Micosporine-like Αρωματικά Αμινοξέα (MAA)

Τα MAA αποτελούν μια ομάδα στοιχείων που βρίσκονται στους περισσότερους υδρόβιους οργανισμούς και έχουν την ικανότητα να απορροφούν την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (UV) του ηλίου. Ο βιολογικός ρόλος τους είναι η προστασία των κυττάρων από τις αρνητικές επιδράσεις της UV ακτινοβολίας. Βρίσκονται σε πολλά διαφορετικά οικοσυστήματα, με κυρίαρχες τις κόκκινες άλγεις και εδράζονται στο κυτόπλασμα των κυττάρων. Παραδείγματα κόκκινων άλγεων από τις οποίες λαμβάνονται είναι η “*C. crispus*”, η “*Palmaria sp.*”, η “*Gelidium sp.*”, η “*Porphyra sp.*”, η “*Gracilaria cornea*”, η “*Desmarestia menziesii*”, η “*Grateloupia lanceola*”, η “*Curdiea racovitzae*”, το είδος “*Asparagopsis sp.*”, και πιο σύγχρονα η “*Solieria chordalis*”. Πιο συγκεκριμένα οι κόκκινες μακροάλγεις μπορούν να περιέχουν έως και 8mg MAA για κάθε γραμμάριο ξηράς ύλης. Η ύπαρξη των MAA εξαρτάται από την παρουσία ήλιου και συνεπώς βρίσκονται σε αυξημένα ποσοστά τους καλοκαιρινούς μήνες. Είναι υδατοδιαλυτά μόρια και χαρακτηρίζονται από χαμηλό μοριακό βάρος (MB) (<400 Da). Η βασική δομή

αποτελείται από έναν δακτύλιο κυκλοεξενόνης “cyclohexenone” ή κυκλοεξίνης “cyclohexenine” που είναι υποκατεστημένος με αμινοξέα. Σύμφωνα με τις διαθέσιμες βιβλιογραφικές αναφορές, υποστηρίζεται πως τα περισσότερα MAA συντίθενται μέσω της βιοσυνθετικής οδού “shikimate”. Στην εικόνα 12 παρουσιάζονται παραδείγματα των δύο βασικών δομών των MAA των άλγερων. Ήδη τα MAA “shinorine” και “porphyra-334”, που λαμβάνονται από την κόκκινη μακροάλγη “Porphyra umbilicalis”, βρίσκονται στην αγορά ως πρώτες ύλες κοσμητολογικών προϊόντων.[32,31,10]



**Εικόνα 12:** Βασικές δομές MAA: (A) Aminocyclohexenone, (B) Aminocyclohexeniminone, R:  $-CH(R')COOH$  (R': πλευρική αλυσίδα α-αμινοξέος) [10]

### 2.3.7. Δράσεις Φαινολών

**Πίνακας 2.3.7:** Οι βασικές κατηγορίες φαινολών, που βρίσκονται στις άλγεις και οι βιοδραστικές ιδιότητες τους. [10]

Βιοδραστικές ιδιότητες	Φαινόλες				
	Φλωροτανίνες	Βρωμοφαινόλες	Φλαβονοειδή	Φαινολικά Τερπενοειδή	MAA
Αντικαρκινικές	X	X		X	X
“Algicidal”	X				
Αντιαλλεργικές	X				
“Anti-cholesterol”		X			
Αντιδιαβητικές	X	X	X	X	
“Antifouling”				X	
Αντιμυκητιασικό		X			
“Antimalarial”				X	
Αντιμικροβιακό	X	X		X	
“Anti-obesity”	X	X			
Αντιοξειδωτικές	X	X	X	X	X
Αντιθρομβωτικές	X				
Αντικές	X	X		X	
Διέγερση Ανοσοποιητικού					X

Θεραπευτικό(πληγές)					X
Νευροπροστατευτικές	X	X	X	X	
Φωτοπροστατευτικές	X				X
Αντιφλεγμονώδεις	X		X	X	X

## 2.4. Λιπίδια

Λιπίδια βρίσκονται σε χαμηλότερα ποσοστά συγκεντρώσεων στις άλγεις (1-5% επί ξηρού βάρους), σε σύγκριση με τα χερσαία φυτά. Στα λιπίδια των άλγεων περιλαμβάνονται τα λιπαρά οξέα “fatty acids”, τα γλυκολιπίδια “glycolipids”, τα φωσφολιπίδια “phospholipids” και οι στερόλες “sterols”. Πολλές από αυτές τις ουσίες παρουσιάζουν αντιφλεγμονώδεις, αντιαλλεργικές και αντιοξειδωτικές ιδιότητες. Ακόμα κάποιες, δρουν και ως μαλακτικά.[31,32,8]

### 2.4.1.Λιπαρά οξέα

Στις άλγεις τα λιπαρά οξέα μπορεί να είναι κορεσμένα λιπαρά οξέα (SFAs), μονοακόρεστα λιπαρά οξέα (MUFAs) ή πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (PUFAs), Τα σημαντικότερα είναι τα PUFAs. Παραδείγματα PUFAs είναι τα “arachidonic acid” (AA), “linoleic acid” (LA), “γ-linoleic acid” (GLA), “α-linoleic acid” (ALA), “docosahexaenoic acid” (DHA) και “eicosapentaenoic acid” (EPA), τα οποία παρουσιάζουν ποικίλες δραστηριότητες. Γνωστές άλγεις οι οποίες παράγουν τα υψηλότερα ποσοστά PUFAs, είναι οι “Isochrysis galbana”, “Ulva fasciata”, “Laurencia papillosa”, “Gracilaria salicornia”, “Dictyota fasciola”, “Taonia atomaria”, “Chaetoceros”, “Tetraselmis”, “Thalassiosira” και “Nannochloropsis”. Το GLA προκύπτει στην “Spirulina platensis” και στην “Porphyra umbilicalis” και χρησιμοποιείται στην βιομηχανία καλλυντικών ως αντιγηραντικός, αντιρυτιδικός, αντιαλλεργικός, αντιφλεγμονώδης και αναγεννητικός παράγοντας. Το DHA και το EPA, που λαμβάνονται από τις άλγεις “Crypthecodinium cohnii” και “Chondrus crispus”, δρουν αποτελεσματικά κατά δερματικών φλεγμονών και εφαρμόζονται σε θεραπείες κατά του εκζέματος, της ψωρίασης, της υπερλιπιδαιμίας και ορισμένων καρκίνων. Ακόμα το “oleic acid”, κάποιων μικροάλγεων έχει αντιοξειδωτικές ιδιότητες, ενώ το παλμιτικό οξύ “palmitic acid”, έχει εκδηλώσει αντιμικροβιακές

ιδιότητες. Στην κόκκινη άλγη “G. Gracilis”, έχουν αναγνωρισθεί 31 διαφορετικά λιπαρά οξέα.[31,32]

#### 2.4.2. Φυτοστερόλες “phytosterols”

Στις άλγεις αναλογούν πάνω από 200 διαφορετικές φυτοστερόλες. Παραδείγματα αποτελούν οι “brassicasterol”, “sitosterol”, “stigmasterol”, “fucosterol” και “ergosterol”, οι οποίες έχουν αντιαλλεργικές, αντιφλεγμονώδεις, αντιυπερτασικές και αντικαρκινικές ιδιότητες. Το “fucosterol” αποτελεί συνήθως το 83-97% του συνολικού περιεχομένου των φυτοστερολών μιας άλγης και λαμβάνεται κυρίως από τις “Agarum cribosum”, “Undaria pinnatifida” και “Laminaria japonica”. Ένα “sterol fraction” από την κόκκινη άλγη “Porphyra dentata”, το οποίο περιέχει τις “cholesterol”, “β-sitosterol” και “campesterol”, αποτελεί ισχυρό αντιοξειδωτικό, καθώς μειώνει αποτελεσματικά τις ελεύθερες ρίζες οξυγόνου(ROS). Η “fucosterol” και τα παράγωγα της βρίσκονται στις καφέ άλγεις, ενώ η “desmosterol”, η χοληστερόλη “cholesterol” και τα παράγωγα της, η “campesterol” και η “24-ethylencholesterol”, βρίσκονται σε κόκκινα φύκια. Σημειώνεται ακόμα πως, οι καθαρές φυτοστερόλες έχουν υψηλό κόστος και χαμηλή διαθεσιμότητα στην αγορά [31,8,32] Στον Πίν. 2.4 ταξινομούνται οι βασικές κατηγορίες λιπιδίων που βρίσκονται στις άλγεις, οι κύριες άλγεις στις οποίες περιλαμβάνονται τα λιπίδια αυτά, καθώς και οι κοσμητολογικές εφαρμογές τους.

**Πίνακας 2.4:** Οι βασικές κατηγορίες λιπιδίων των άλγεων, οι κύριες άλγεις στις οποίες περιλαμβάνονται και οι κοσμητολογικές εφαρμογές τους.[32]

Λιπίδια	Άλγεις	Εφαρμογές
Λιπαρά οξέα	Spirulina platensis Porphyra umbilicalis Crypthecodinium cohnii Chondrus crispus	Μαλακτικά
		Αντιοξειδωτικά
		Αντιγηραντικά
		Αντιρυτιδικά
		Αντιαλλεργικά
		Αντιφλεγμονώδη
		Αντιμικροβιακά
		Αναγεννησιακοί παράγοντες
		Γαλακτογλυκερολιπίδια
Φυτοστερόλες	Porphyra dentante	Αντιαλλεργικά
		Αντιφλεγμονώδη

		Αντιοξειδωτικά
		Δεσμευτές ελευθέρων ριζών

## 2.5. Πιγμέντα

Τα πιγμέντα που περιέχονται στις άλγεις, είναι εκείνα που τους προσδίδουν το χρώμα τους. Οι πράσινες άλγεις περιέχουν κυρίως χλωροφύλλη α και β, οι καφέ φουκοξανθίνες, οι κόκκινες φυκοερυθρίνες και οι μπλε φυκοκυανίνες. Οι βασικές κατηγορίες στις οποίες χωρίζονται τα πιγμέντα είναι οι χλωροφύλλες, τα καροτένια, οι ξανθοφύλλες και οι φυκοβολίνες. Ο βιολογικός τους ρόλος είναι η φωτοπροστασία των φωτοσυνθετικών μηχανισμών των κυττάρων μέσω της δέσμευσης ελευθέρων ριζών(ROS). Οι φυκοβολίνες αναλύονται στην παραπάνω παράγραφο 2.2.3.

### 2.5.1.Χλωροφύλλες

Οι Χλωροφύλλες σχηματίζονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στις άλγεις σε σύγκριση με τις υπόλοιπες χρωστικές, ενώ βρίσκονται σε όλους τους οργανισμούς που πραγματοποιούν φωτοσύνθεση. Υπάρχουν 4 είδη: Χλωροφύλλη α,β,γ,δ. Έχουν αντιοξειδωτικές και αντιμεταλλαξιγόνες ιδιότητες και βρίσκουν συχνή χρήση στις βιομηχανίες καλλυντικών, φαρμάκων και τροφίμων. Απορροφούν ακτινοβολία στην περιοχή “κόκκινου-μπλε” του ορατού του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και έτσι εκπέμπουν ακτινοβολία του συμπληρωματικού χρώματος “πράσινο”. Χρησιμοποιούνται ως φυσικοί παράγοντες χρωματισμού, ενώ κάποιες χλωροφύλλες έχουν και αντιβακτηριδιακές και αποσμητικές ιδιότητες. Επιπλέον έχει αναπλαστικές ιδιότητες των ιστών.[31,32,8]

### 2.5.2. Καροτενοειδή

Στις σύγχρονες έρευνες, αλλά και στην αγορά καλλυντικών συναντάμε πιο συχνά τα καροτενοειδή πιγμέντα. Αποτελούν λιπόφιλα μόρια με βασικό δομικό λίθο το ισοπρένιο. Με την πολυμερισμό του ισοπρενίου σχηματίζεται η ομάδα των ισοπρενοειδών “isoprenoide ” τα οποία διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες: Τα καροτένια και τις ξανθοφύλλες. Στα καροτένια ανήκουν τα β-καροτένιο “β-carotene”, α-καροτένιο “α-

carotene” και “lycopene” και στις ξανθοφύλλες ανήκουν τα “lutein”, “astaxanthin”, “zeaxanthin”, “violaxanthin”, “loroxanthin” και “fucoxanthin”. Γενικά τα καροτενοειδή είναι γνωστά ως φυσικές χρωστικές και ως ισχυρά αντιοξειδωτικά. Επιπλέον παρουσιάζουν αντιφλεγμονώδεις, αντικαρκινικές, φωτοπροστατευτικές ιδιότητες, λόγω της ικανότητας τους να δεσμεύουν ελεύθερες ρίζες. Το β-καροτένιο ήταν από τα πρώτα βιοδραστικά συστατικά που παράχθηκαν για καταναλωτικούς σκοπούς. Βρίσκεται σε όλες τις μικροάλγεις, ενώ λαμβάνεται κυρίως από τις “Dunaliella salina” και “Spirulina platensis”. Χρησιμοποιείται ευρέως σε αντιηλιακά προϊόντα, χάρη στην ικανότητα του να προστατεύει το δέρμα κατά της πρόωρης γήρανσης που προκαλεί η UV ακτινοβολία, παρεμποδίζοντας την υπεροξειδωση των λιπιδίων.

Ένα άλλο σημαντικό καροτενοειδές είναι η “astaxanthin”, η οποία λαμβάνεται από την μικροάλγη “Haematococcus pluvialis” και αποτελεί πολύ ισχυρό αντιοξειδωτικό. Στις καφέ άλγεις η βασική χρωστική που συναντάμε είναι η φουκοξανθίνη, με χαρακτηριστικά παραδείγματα τα είδη “Laminaria japonica”, “Phaeodactylum tricorutum” και “Ascophyllum nodosum”. Η φουκοξανθίνη δρα ως ενεργοποιητής της τυροσινάσης και συνεπώς ως λευκαντικός παράγοντας. Η λουτεΐνη και η “zeaxanthin” δρουν επίσης ως αντιοξειδωτικά και βρίσκουν συχνή χρήση σε καλλυντικά προϊόντα. Στις κόκκινες άλγεις βρίσκουμε κυρίως “zeaxanthin”, α-καροτένιο, β-καροτένιο και “lutein”, ενώ στις καφέ βρίσκουμε κυρίως β-καροτένιο, “zeaxanthin”, “violaxanthin”, “antheraxanthin” και “fucoxanthin”. Η λουτεΐνη λαμβάνεται συνήθως από τις μικροάλγεις “Scenedesmus almeriensis” και “Chlorella zofingiensis”, ενώ η “zeaxanthin” από τις άλγεις των ειδών “Porphyra sp.” και “Spirulina sp.” Η φουκοξανθίνη βρίσκεται στις άλγεις “Alaria crassifolia”, “Ascophyllum nodosum”, “Chaetoseros sp.”, “Cladosiphon okamuranus”, “Cylindrotheca closterium”, “Cystoseira hakodatensis”, “Ecklonia stolonifera”, “Eisenia bicyclis”, “Fucus serratus”, “Hijikia fusiformis”, “Himanthalia elongata”, “Ishige okamurae” και “Fucus vesiculosus”, ενώ δρα κατά θετικών ή αρνητικών κατά Gram βακτηρίων.[31,32,8] Στον Πίν. 2.5 παρουσιάζονται οι βασικές κατηγορίες πιγμένων, που βρίσκονται στις άλγεις, οι κύριες άλγεις στις οποίες υπάρχουν οι κατηγορίες αυτές, καθώς και κοσμητολογικές εφαρμογές τους.

**Πίνακας 2.5:** Οι βασικές κατηγορίες πιγμέντων των άλγινων, οι κύριες άλγεις στις οποίες υπάρχουν και οι εφαρμογές τους.

Κατηγορία Πιγμένων	Άλγεις	Εφαρμογές
Χλωροφύλλες α,β,γ,δ	<i>Ulva lactuca</i> <i>Cladophora glomerata</i> <i>Spirulina platensis</i>	Αντιοξειδωτικό
		Αντιβακτηριδιακό
		Αποσμητικό
		Χρωματισμός
		Διέγερση ανάπτυξης ιστών
Καροτενοειδή	<i>Dunaliella salina</i> <i>Spirulina platensis</i> <i>Haematococcus pluvialis</i> <i>Laminaria japonica</i>	Αντιοξειδωτικό
		Αντιφλεγμονώδες
		Αντιγηραντικό
		Αντιφωτογηραντικό
		Δέσμευση ελευθέρων ριζών
		Χρωματισμός
Φυκοβολίνες(Phycobiliproteins)	<i>Spirulina sp.</i> <i>Rhodella sp.</i> <i>Portieria sp.</i> <i>Galdieria sp.</i>	Περιορισμός τυροσινάσης
		Χρωματισμός
		Αντιφλεγμονώδες
		Δέσμευση ελευθέρων ριζών(radical scavenging)
		Αντιοξειδωτικό

## 2.6. Βιταμίνες και μέταλλα

Οι βιταμίνες είναι οργανικές ενώσεις, οι οποίες συμμετέχουν ως συνένζυμα και προωθούν διάφορες βιολογικές δραστηριότητες, όπως το αντιοξειδωτικό αμυντικό σύστημα των κυττάρων. Οι άλγεις αποτελούν πηγή πολλών διαφορετικών βιταμινών, τόσο υδατοδιαλυτών, όπως είναι η βιταμίνη C (ασκορβικό οξύ) και το σύμπλεγμα βιταμινών B: B1, B2, B3, B5, B6 και B12, αλλά και λιποδιαλυτών, όπως είναι η βιταμίνη A (β-καροτένιο και άλλα καροτενοειδή) και η βιταμίνη E (α-τοκοφερόλη). Οι υδατοδιαλυτές βρίσκονται σε υψηλά ποσοστά στις άλγεις "*Ulva lactuca*", "*Eucheuma cottonii*", "*Caulerpa lentillifera*", "*Sargassum polycstum*" και "*Gracilaria sp.*" και δρουν



ανασταλτικά στην οξείδωση λιποπρωτεϊνών χαμηλής πυκνότητας(LDL). Τα υψηλότερα ποσοστά β-καροτένιου βρίσκονται σε κόκκινες άλγεις, ενώ τα υψηλότερα ποσοστά βιταμίνης E, βρίσκονται στις καφέ άλγεις. Οι λιποδιαλυτές βιταμίνες (A, E), προωθούν την παραγωγή των “nitric oxide”(NO) και “nitric oxide synthase”(NOS), ενώ η Βιταμίνη E αποτελεί και ισχυρό αντιοξειδωτικό.

Οι άλγεις παρουσιάζουν υψηλή διαπερατότητα στα τοιχώματα των κυττάρων τους, σε ουσίες χαμηλού μοριακού βάρους, όπως είναι τα μόρια νερού, τα ιόντα και τα αέρια μόρια. Συνεπώς είναι πιθανό να περιέχουν μακρο- ή μικρομεταλλικά ιόντα. Ανάλογα με τον βιότοπο των άλγεων μπορεί να περιέχουν διαφορετικά “macroelements”, όπως είναι τα : Ca, Na, K, Cl, και “microelements”, όπως είναι τα: Zn, Mg, Cu, I, Fe, Mn. Τα μέταλλα γενικά είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη υγιών ιστών. Ειδικότερα η αναλογία Na:K σχετίζεται με την υπέρταση και το ιώδιο (I) δρα ως αντιοξειδωτικός, αντικαρκινικός παράγοντας, αλλά και ως θρεπτικό συστατικό. Γενικά οι ποσότητες των μεταλλικών στοιχείων είναι μεγαλύτερες στις καφέ άλγεις, από ότι στις κόκκινες, ενώ τα Cu, I, Mg, Zn και Fe, βρίσκονται σε περίσσεια στις περισσότερες άλγεις. [8,32]

2.7. Παράγοντες που επηρεάζουν την βιοδιαθεσιμότητα των βιοδραστικών συστατικών στις άλγεις.

Όπως φαίνεται παραπάνω οι διαθέσιμοι μεταβολίτες διαφέρουν από άλγη σε άλγη, κάτι το οποίο εξαρτάται από εσωτερικούς παράγοντες (χημεία των άλγεων), αλλά και από εξωτερικούς περιβαλλοντικούς παράγοντες. Σημαντικότεροι εξωτερικοί περιβαλλοντικοί παράγοντες αποτελούν οι παρακάτω:

- pH

Το pH του περιβάλλοντος επηρεάζει την ανάπτυξη της άλγης, καθώς αποτρέπει την μόλυνση από μικροοργανισμούς. Ακόμα επηρεάζει άμεσα την βιοδιαθεσιμότητα και σταθερότητα πολλών χημικών στοιχείων, ενώ για κάθε είδος άλγης απαιτείται διαφορετικό pH για την σωστή ανάπτυξη της και απορρόφηση συστατικών. Μεταβολές

στις τιμές του pH προκαλεί επιβλαβείς επιπτώσεις στα κύτταρα των άλγεων και οι ιδανικές συνθήκες κυμαίνονται στην περιοχή pH: 9-10.

- Ηλιακό Φως

Ο χρόνος έκθεσης και η ένταση του φωτός, αποτελούν κύριους παράγοντες, που επηρεάζουν την βιοχημική σύνθεση των μικροάλγεων. Υψηλές εντάσεις φωτός προωθούν την φωτοσύνθεση, ενώ αναστέλλουν την κυτταρική αναπαραγωγή. Αυξημένη φωτοσύνθεση σημαίνει αυξημένη δραστηριότητα των χλωροπλαστών, οι οποίοι οδηγούν σε αύξηση της παραγωγής λιπαρών οξέων. Έτσι στις πράσινες άλγεις η έκθεση στο φως αυξάνει τα ποσοστά των λιπαρών οξέων, ενώ στις καφέ άλγεις έχει το αντίθετο αποτέλεσμα.

- Θερμοκρασία

Για κάθε είδος άλγης έχει βρεθεί διαφορετική ιδανική θερμοκρασία ανάπτυξης, η οποία συνήθως βρίσκεται ανάμεσα σε 35°C – 37°C. Μείωση της θερμοκρασίας επηρεάζει την φωτοσύνθεση, μειώνοντας την αφομοίωση άνθρακα και περιορίζοντας έτσι την ανάπτυξη της άλγης και τις δραστηριότητες της. Η αύξηση θερμοκρασίας μειώνει την φωτοσύνθεση και διαταράσσει την ενεργειακή ισορροπία μέσα στο κύτταρο. Επιπλέον τα επίπεδα των λιπαρών οξέων επηρεάζονται από την θερμοκρασία. Για παράδειγμα καφέ άλγη "*Egregia menziesii*" παρουσιάζει μέγιστο περιεχόμενο σε λιπαρά οξέα την άνοιξη και ελάχιστο το καλοκαίρι. Μια άλλη καφέ άλγη, η "*Undaria pinnatifida*" φτάνει το μέγιστο μήκος της τους για θερμοκρασίας νερού 10.2°C.

### **Ενότητα 3 – Εκχύλιση**

Η κάθε βιοδραστική ουσία παρουσιάζει ευαισθησία σε διαφορετικές τεχνικές εκχύλισης, ανάλογα με την θερμοκρασία, τις συνθήκες πίεσης, το pH και τον διαλύτη που χρησιμοποιούνται. Για παράδειγμα η φουκοξανθίνη χάνει την βιοδραστικότητα της εάν εκτεθεί σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον η απόδοση της εκχύλισης για την απομόνωση των βιοδραστικών ενώσεων εξαρτάται από την πηγή προέλευσης των άλγεων, την εποχή συγκομιδής, την γεωγραφική περιοχή, το μέγεθος των πρώτων υλών και την

χρησιμοποιούμενη ποσότητα των διαλυτών. Οι κλασικές τεχνικές εκχύλισης βιοδραστικών συστατικών περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων τις διεργασίες εκχύλισης με:

- “Soxhlet”
- υδρο-απόσταξη “hydrodistillation”
- διαβροχή “maceration” με αλκοόλη
- έγχυση “infusion”
- διήθηση “percolation”
- απόσταξη με υδρατμούς “steam distillation”.

Η επιλογή της μεθόδου εξαρτάται από την φύση του βιοδραστικού συστατικού, ώστε να ληφθεί η μέγιστη ποσότητα στην υψηλότερη δυνατή καθαρότητα. Η διεργασία εκχύλισης με “Soxhlet” είναι πιο αποτελεσματική, λόγω του παρατεταμένου χρόνου της διεργασίας και της συνεχόμενης επαναρροής του διαλύτη εκχύλισης διαμέσω της βιομάζας, η οποία περιέχει τα βιοδραστικά συστατικά. Συχνά αποτελεί μια χρονοβόρα διεργασία, ανάλογα τον ρυθμό διάχυσης “diffusion rates” του χρησιμοποιούμενου διαλύτη “solvent”.

Γενικά οι κλασικές διεργασίες εκχύλισης με οργανικούς διαλύτες χαρακτηρίζονται ως ενδόθερμα ( $\Delta H > 0 \text{ J/cal}$ ) ή εξώθερμα ( $\Delta H < 0 \text{ J/mol}$ ) φαινόμενα με χαρακτηριστική μεταβολή της ενέργειας του συστήματος “energy intensive”. Έχουν χαμηλή επαναληψιμότητα στην περίπτωση ευαίσθητων ουσιών και έχουν χαμηλή απόδοση. Επιπλέον οι οργανικοί διαλύτες είναι τοξικοί για το περιβάλλον, όπως για παράδειγμα το “n-hexane”, το οποίο αποτελεί ισχυρό ρύπο της ατμόσφαιρας (HAPs), σύμφωνα με την “U.S. Environmental Protection Agency”. Μπορεί να είναι και εύφλεκτοι όπως είναι τα αλκάνια (εξάνιο, επτάνιο, κυκλοεξάνιο), ο οξεικός αιθυλεστέρας, ο αιθέρας, η μεθανόλη και η αιθανόλη, ενώ άφλεκτοι διαλύτες είναι το διχλωρομεθάνιο και το χλωροφόρμιο. Τα παραπάνω μειωνεκτήματα των παραδοσιακών μεθόδων έχουν δημιουργήσει την ανάγκη ανάπτυξης νέων διεργασιών εκχύλισης, οι οποίες τα ξεπερνούν. Οι καινοτόμες αυτές μέθοδοι είναι οι EAE, MAE, UAE, SFE και PLE.

Πριν την εφαρμογή των τεχνικών εκχύλισης είναι απαραίτητη η προεργασία του δείγματος, γνωστή ως “pretreatment”. Συνήθως οι θαλάσσιες άλγεις λαμβάνονται από

παραλιακές περιοχές και ακτές, οπότε αρχικά κατεργάζονται με έκπλυση ώστε να αφερευθούν περίσσεια αλάτων, ακαθαρσίες “impurities” ή και επίφυτα “epiphytes”. Στην συνέχεια ξεραίνονται και αλέθονται, ώστε να εξασφαλισθεί μια ομοιογενής βιομάζα(δείγμα). [18,28]

### 3.1. Enzyme-Assisted Extraction (EAE)

Τα κυτταρικά τοιχώματα των άλγεων αποτελούνται από βιομόρια διαφορετικών κατηγοριών μακρομορίων που συνδέονται μεταξύ τους. Για παράδειγμα, ένα τέτοιο βιομόριο είναι οι θειούχοι διακλαδισμένοι πολυσακχαρίτες, συνδεδεμένοι με πρωτεΐνες και ιόντα, όπως το ασβέστιο και το κάλιο. Τα μόρια αυτά είναι απαραίτητο να διασπαστούν, για να πραγματοποιηθεί η εκχύλιση των βιοδραστικών. Η EAE περιλαμβάνει την εφαρμογή υδρολυτικών ενζύμων, τα οποία αποικοδομούν το τοίχωμα της κυτταρικής μεμβράνης “cell wall degrading enzymes” σε συγκεκριμένες συνθήκες pH και θερμοκρασίας όπου και απελευθερώνεται το επιθυμητό βιοδραστικό. Τέτοια υδρολυτικά ένζυμα, που χρησιμοποιούνται συχνά είναι τα “Viscozyme”, “Cellucast”, “Termamyl”, “Ultraflo”, “carragenanase”, “agarase”, “xylanase”, “Kojizyme”, “Neutrase”, “Alcalase” και “Umamizyme”.

Η EAE αποτελεί οικολογική και μη τοξική μέθοδο, αφού δεν είναι απαραίτητη η χρήση διαλυτών, ενώ τα λιποδιαλυτά βιοδραστικά συστατικά, μπορούν να μετατραπούν σε υδατοδιαλυτά και συνεπώς να εκχυλιστούν. Ακόμα έχει χαμηλό κόστος, υψηλή απόδοση, διατηρεί την δομική ακεραιότητα των βιοδραστικών που εκχυλίζονται και μπορεί να εφαρμοστεί για εκχυλίσεις μεγάλης κλίμακας. Είναι συμβατή με τα περισσότερα βιοδραστικά μόρια, όπως για παράδειγμα με τις φουκοειδίνες τα “ulvans”, τις πρωτεΐνες και τα λιπίδια. Πιο συγκεκριμένα η εκχύλιση λιπιδίων παρουσιάζει 15-20% μεγαλύτερη απόδοση, σε σύγκριση με τις παραδοσιακές μεθόδους. Είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική με τις φαινολικές ουσίες, καθώς ευνοεί την διάσπαση των διαμοριακών δεσμών μεταξύ των φαινολικών δακτυλίων “phenolics” και των πρωτεϊνών. Ακόμα η EAE είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική ως προεργασία “pretreatment” για την εκχύλιση καροτενοειδών. Παραδείγματα εφαρμογών της EAE είναι τα παρακάτω:

- χρήση των ενζύμων “alginate” και “lyase” για την εκχύλιση φουκοξανθίνης από την άλγη “Undaria pinnatifida”, υπό συνθήκες: θερμοκρασία 37°C, pH 6,2
- χρήση πρωτεασών “proteases” και “carbohydrases” για την εκχύλιση αντιοξειδωτικών ουσιών από τα καφέ φύκια.(πχ. Sargassum horner)
- εκχύλιση μεγάλων ποσοτήτων αζωτούχων ενώσεων, φαινολικών και θειούχων πολυσακχαριτών από τις άλγεις “Sargassum muticum”, “Osmundea pinnatifida” και “Codium tomentosum”
- εκχύλιση καραγενάνων από κόκκινες άλγεις με υψηλή απόδοση
- χρήση του “Celluclast” για την εκχύλιση φουκοειδίων από την καφέ άλγη “Ecklonia cava”, υπό συνθήκες: θερμοκρασία 50°C, απαιτούμενο χρόνο ολοκλήρωσης 24 ώρες
- χρήση των συνδιαλυτών “co-solvents” DME +EtOH για την εκχύλιση φουκοξανθίνης και λιπιδίων από την καφέ άλγη “Undaria pinnatifida”, υπό συνθήκες: pH 6,2, θερμοκρασία 37 °C
- χρήση “trypsin” 6% για την εκχύλιση πρωτεϊνών από την κόκκινη άλγη “Gracilariopsis lemaneiformis” υπό συνθήκες: pH 8, θερμοκρασία 34,6 °C, απαιτούμενο χρόνο ολοκλήρωσης 6 ώρες
- εκχύλιση πεπτιδίων από την κόκκινη άλγη “Porphyra yezoensis”, υπό συνθήκες: pH 9, θερμοκρασία 50 °C, απαιτούμενο χρόνο ολοκλήρωσης 60 λεπτά. [18,28,15]

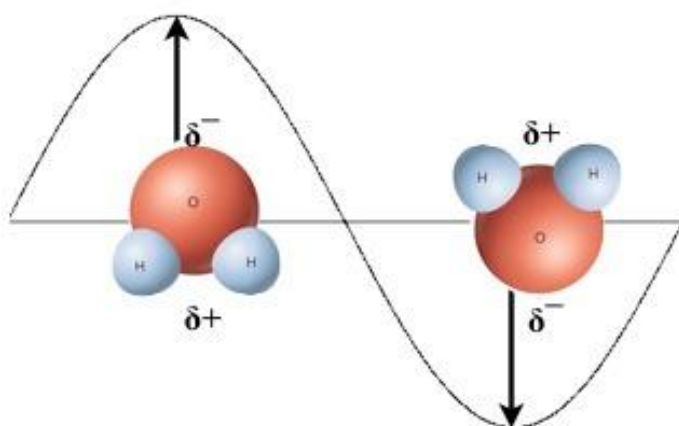
**Πίνακας 3.1:** Οι ιδανικές συνθήκες pH και θερμοκρασίας για κάποια χαρακτηριστικά ένζυμα της ΕΑΕ.[18]

Ένζυμο	Θερμοκρασία (°C)	pH
Viscozyme	50	4.5
Cellulast	50	4.5
Termamyl	60	6.0

Ultraflo	60	7.0
Neutrase	50	6.0
Flavourzyme	50	7.0
Alcalase	50	8.0

### 3.2. Microwave assisted extraction (MAE)

Τα μικροκύματα χρησιμοποιήθηκαν πρώτη φορά, για την εκχύλιση ουσιών το 1986. Παρουσιάζουν εύρος συχνοτήτων 300 MHz – 300 GHz και μήκη κύματος 1mm – 1m. Κατά την εφαρμογή της MAE, το διαλυτοποιημένο δείγμα θερμαίνεται από δύο αυτούσιους μηχανισμούς, οι οποίοι εκπέμπουν τα μικροκύματα. Ο πρώτος μηχανισμός βασίζεται στην διπολική περιστροφή και ο δεύτερος στην ιονική αγωγιμότητα. Ο μηχανισμός της διπολικής περιστροφής βασίζεται στην περιστροφή των μορίων του διαλύτη, λόγω αλληλεπίδρασης τους με το ηλεκτρομαγνητικό κύμα (+/- , το οποίο φαίνεται σχηματικά στην Εικ. 13. Η ταχεία περιστροφική κίνηση των μορίων του διαλύτη, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της θερμότητας των μορίων του η οποία με τη σειρά της, αυξάνει την διαλυτότητα των εκχυλιζόμενων μορίων.



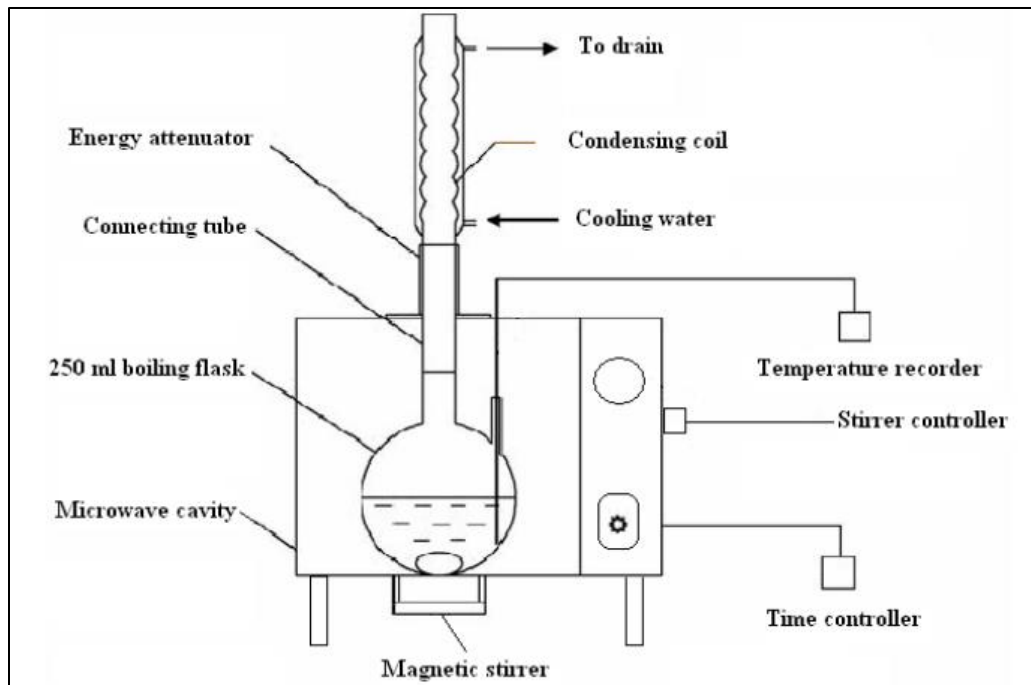
**Εικόνα 13:** Απεικόνιση ηλεκτρομαγνητικού μικροκύματος [52]

Τα μικροκύματα προκαλούν διάσπαση των ενώσεων υδρογόνου του μορίου του νερού και δόνηση, η οποία προκαλεί σύγκρουση των φορτισμένων ιόντων που σχηματίζονται. Τα φαινόμενα αυτά οδηγούν σε απότομη αύξηση της θερμοκρασίας του βιολογικού

υποστρώματος “matrix” και έτσι στην αποδόμηση των κυτταρικών τοιχωμάτων και μεμβρανών, με αποτέλεσμα την ταχύτερη μεταφορά των δραστικών ουσιών στο εκχυλιστικό μέσο.

Η ΜΑΕ διακρίνεται σε δύο τύπους εκχύλισης, τον “closed vessel” και τον “open vessel”. Ο “open vessel” πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, ενώ ο “closed vessel” σε υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η τεχνική “open vessel” έχει συγκριτικά, χαμηλότερο κόστος, αλλά μικρότερη εξειδίκευση. Στην Εικ. 14 παρουσιάζεται σχηματικά ο εξοπλισμός του τύπου “open vessel”. Σε σύγκριση με τις παραδοσιακές τεχνικές η ΜΑΕ παρουσιάζει υψηλότερους ρυθμούς εκχύλισης, πιο περιορισμένη χρήση διαλυτών, δυνατότητα συγκεκριμένης θέρμανσης των κυττάρων στόχων, χαμηλότερο κόστος, υψηλότερη επαναληψιμότητα, βιοδραστικά, υψηλής καθαρότητας, αυξημένη απόδοση εκχύλισης, ενώ μπορεί να εφαρμοστεί και σε βιομηχανική κλίμακα. Παρ’ όλα αυτά απαιτεί μια επιπλέον διαδικασία διαχωρισμού των στερεών υπολειμμάτων και δεν είναι κατάλληλη για ουσίες ευαίσθητες στην θέρμανση. Στην περίπτωση των άλγεων η ΜΑΕ χρησιμοποιείται κυρίως για την εκχύλιση καροτενοειδών, μετάλλων και φουκοειδινών ενώσεων. Χαρακτηριστικές εφαρμογές της ΜΑΕ αποτελούν οι παρακάτω:

- εκχύλιση καροτενοειδών από το άλγη “*Dunaliella tertiolecta*” υπό συνθήκες: θερμοκρασία 56°C, ατμοσφαιρική πίεση
- εκχύλιση φουκοειδίνης από την άλγη “*Fucus vesiculosus*” υπό συνθήκες: πίεση\ 200–800 kPa, χρόνο εκχυλίσεως 1–31 λεπτά, αναλογία άλγη/νερό 1/25
- εκχύλιση “iodine” από τις άλγεις “*Porphyra*”, “*Palmaria*”, “*Undaria pinnatifida*”, “*Himanthalia elongata*”, “*Laminaria ochroleuca*” και “*Ulva rigida*”, υπό συνθήκες: θερμοκρασία 200 °C, δύναμη 1000 W, “holding time” 0–5 min



**Εικόνα 14:** Ο εξοπλισμός της “Microwave – Assisted Extraction” (MAE) [34]

- εκχύλιση πιγμέντων από την άλγη “*C. Closterium*”
- εκχύλιση λαδιών πλούσια σε DHA
- εκχύλιση καρτενοειδών (κυρίως φουκοξανθίνης) από τις καφέ άλγεις “*Laminaria japonica*”, “*Sargassum fusiforme*” και “*Undaria pinnatifida*”, υπό συνθήκες: συχνότητα 2450 MHz, θερμοκρασία 60 °C, απαιτούμενο χρόνο ολοκλήρωσης 10 λεπτά, ενέργεια 300 W, διαλύτη EtOH
- εκχύλιση πολυφαινολών από την καφέ άλγη “*Carporhyllum flexuosum*”, υπό συνθήκες: θερμοκρασία 160 °C, συνολικό χρόνο ολοκλήρωσης 3 λεπτά, ενέργεια 850 W
- εκχύλιση καραγενάνης από την κόκκινη άλγη “*Solieria chordalis*”, υπό συνθήκες: θερμοκρασία 105 °C, απαιτούμενο χρόνο ολοκλήρωσης 25 λεπτά, διαλύτη KOH 0.5%



- εκχύλιση άγαρ από την κόκκινη άλγη “*Gracilaria vermiculophylla*”, υπό συνθήκες: θερμοκρασία 70–90 °C, απαιτούμενο χρόνο ολοκλήρωσης 10–20 λεπτά [18,15,33,28]

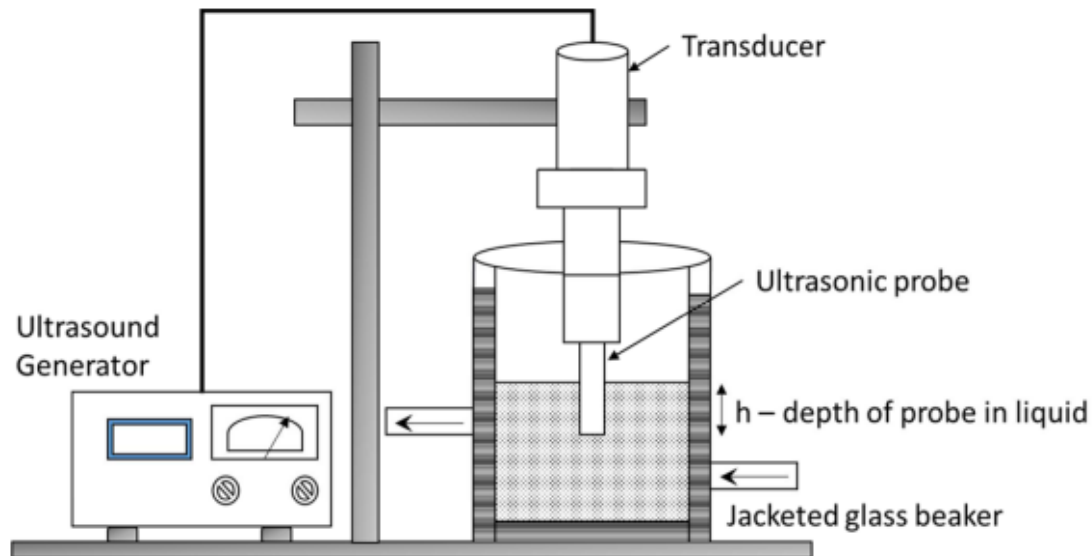
### 3.3. Ultrasound-Assisted Extraction(UAE)

Η τεχνική UAE βασίζεται στην εφαρμογή υπερήχων κυμάτων στο βιολογικό υπόστρωμα (δείγμα), το οποίο βρίσκεται βυθισμένο σε ένα υγρό μέσο. Τα κύματα των υπερήχων δεν γίνονται αντιληπτά από το ανθρώπινο αυτί, καθώς έχουν συχνότητα 20 kHz – 10MHz. Αποτελούν μηχανικά κύματα, τα οποία διαπερνούν υγρά, στερεά και αέρια. Η αύξηση της πίεσης, οδηγεί στην δημιουργία φυσαλίδων, οι οποίες σκάνε όταν βρεθούν σε δυνατά πεδία υπερήχων, ένα φαινόμενο γνωστό ως “cavitation”. Οι φυσαλίδες αυξάνουν την μεσεπιφανειακή τάση μεταξύ υγρών και στερεών, διευκολύνοντας την διείσδυση του διαλύτη μέσα στο υπόστρωμα (δείγμα). Οι ατμοί από τον διαλύτη, παγιδεύονται μέσα στις φυσαλίδες, οδηγώντας στην κατάρρευση τους. Η κατάρρευση τους προκαλεί μάκρο-αναταρράξεις “macro turbulence”, ενδοσωματιδιακές συγκρούσεις με υψηλή ταχύτητα και διαταραχή στα μικροπορώδη σωματίδια της βιομάζας. Όταν εφαρμοστεί το “cavitation” στις άλγεις προκαλεί επιφανειακή απολέπιση του υλικού, διάβρωση “erosion” και την διάσπαση σωματιδίων του τοιχώματος, διευκολύνοντας έτσι την απελευθέρωση των βιοδραστικών από το υπόστρωμα.

Χρησιμοποιούνται δύο μέθοδοι, οι οποίες είναι το “ultrasonic water bath” και το “ultrasonic probe system”. Το δεύτερο είναι εξοπλισμένο με “horn transducers” και παρουσιάζεται σχηματικά στην εικόνα 15. Η μέθοδος UAE έχει υψηλή απόδοση, χαμηλό κόστος, σύντομο χρόνο ολοκλήρωσης και μπορεί εύκολα να εφαρμοστεί σε εργαστηριακή και βιομηχανική κλίμακα. Ακόμα είναι φιλική προς το περιβάλλον, καθώς απαιτεί περιορισμένες ποσότητες διαλύτη. Επίσης η μέθοδος μπορεί να συνδυαστεί αποτελεσματικά και με τις τεχνικές MAE και SFE (Super Fluid Extraction). Παράμετροι που μπορεί να επηρεάσουν την διεργασία της εκχύλισης είναι η πίεση, η θερμοκρασία, η ένταση και η συχνότητα των κυμάτων, η επιφανειακή τάση και το ιξώδες του διαλύτη. Γενικά οι ιδανικές συνθήκες εκχύλισης είναι: συχνότητα: 17 kHz, θερμοκρασία: 65°C και

χρόνος προκατεργασίας 10 λεπτά. Στην περίπτωση των άλγεων, η UAE έχει μελετηθεί κυρίως για την εκχύλιση φαινολικών ουσιών, πρωτεϊνών, πολυσακχαριτών και οι παραγενάνες. Ακόμα συνδυάζεται αποτελεσματικά με την μέθοδο MAE για εκχύλιση ελαίων πλούσια σε δοκοσαεξανοϊκό οξύ (DHA) από μικροάλγεις με 5 φορές μεγαλύτερη απόδοση, σε σύγκριση με τη μέθοδο "Soxhlet". Παραδείγματα εφαρμογών της UAE αποτελούν οι παρακάτω:

- προκατεργασία διάρκειας 30 λεπτών για την εκχύλιση ισοφλαβόνων από τις άλγεις "Sargassum muticum", "Sargassum vulgare", "Hypnea spinella", "Porphyra sp.", "Undaria pinnatifida", "Chondrus crispus" και "Halopytis incurvus"
- εκχύλιση μετάλλων από τις κόκκινες άλγεις "Porphyra", "Palmaria" και καφέ άλγεις "Undaria pinnatifida", "Himanthalia elongata", "Laminaria ochroleuca", υπό συνθήκες: συχνότητα: 17 kHz, θερμοκρασία: 65°C
- εκχύλιση καρτενοειδών και χλωροφύλλης-α από την καφέ άλγη "Laminaria japonica" υπό συνθήκες: απαιτούμενος χρόνος ολοκλήρωσης 30 λεπτά, διαλύτης HCl
- εκχύλιση όλων των φαινολικών, φουκόζης "fucose" και ουρονικών οξέων "Uronic acid" από την καφέ άλγη "Ascophyllum nodosum", υπό συνθήκες: συχνότητα: 36 kHz, απαιτούμενο χρόνο ολοκλήρωσης 25 min, διαλύτης 0.03 M HCl
- εκχύλιση παραγενάνης από την κόκκινη άλγη "Hypnea musciformis", υπό συνθήκες: ενέργεια: 500 W, απαιτούμενος χρόνος ολοκλήρωσης: 20 λεπτά, διαλύτης: H<sub>2</sub>O. [18,19,28]



**Εικόνα 15:** Σχηματικό διάγραμμα του εξοπλισμού της *Ultrasound-Assisted Extraction (UAE)* [18]

### 3.4. Supercritical Fluid Extraction (SFE)

Ένα υπερκρίσιμο ρευστό είναι εκείνο, του οποίου η θερμοκρασία και πίεση βρίσκονται πάνω από το κρίσιμο σημείο. Σε αυτήν την κατάσταση η πυκνότητα του ρευστού παρομοιάζει αυτή των υγρών, το ιξώδες παρομοιάζει αυτό των αερίων και ο συντελεστής διάχυσης βρίσκεται μεταξύ της πυκνότητας της υγρής και την πυκνότητα της αέριας φάσης. Έτσι τα υπερκρίσιμα ρευστά, διαθέτουν καλύτερες ιδιότητες μεταφοράς μάζας από τα υγρά, ενώ η πυκνότητα τους μπορεί να μεταβληθεί με αλλαγή της πίεσης (P) και της θερμοκρασίας (T). Στην SFE χρησιμοποιείται ως βασικός διαλύτης το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) ο οποίος υπό κρίσιμες ( $T_{\text{critical}} = 32 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{critical}} = 72 \text{ bar}$ ) συνθήκες, ονομάζεται υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα (super critical CO<sub>2</sub> : sc-CO<sub>2</sub>). Το υπερκρίσιμο (sc-CO<sub>2</sub>) είναι ένα μη πολικό μόριο λόγω της συμμετρίας του και έχει διπολική ροπή  $\mu = 0$ . Συνεπώς περιορισμό της SFE στην εκχύλιση βιοδραστικών συστατικών από τα φύκια αποτελεί το sc-CO<sub>2</sub> το οποίο μπορεί να εκχυλίσει μόνο μη πολικές βιοδραστικές ουσίες. Στην περίπτωση πολικών βιοδραστικών ουσιών, το sc-CO<sub>2</sub> θα πρέπει να συνδυαστεί με άλλους οργανικούς συνδιαλύτες υψηλότερης πολικότητας. Σε αυτούς περιλαμβάνονται η μεθανόλη, αιθανόλη, το αιθυλένιο, προπυλένιο, η

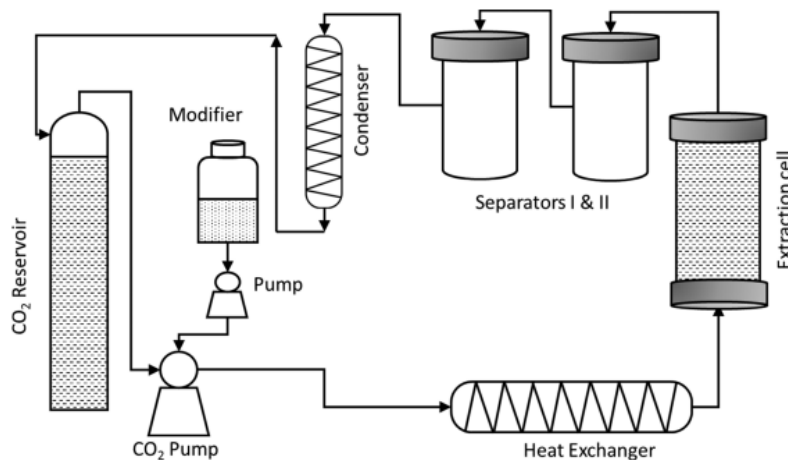
ακετόνη, το νερό. Η μέθοδος SFE μπορεί να εφαρμοστεί για αναλυτικούς σκοπούς, και για τον καθαρισμό βιοδραστικών ενώσεων από προσμίξεις.

Η χρήση του SFE για την εκχύλιση ουσιών εφαρμόστηκε για πρώτη φορά το 1879. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου περιλαμβάνουν υψηλούς ρυθμούς εκχύλισης, υψηλή αποδοτικότητα, χαμηλό κόστος, ανακυκλώσιμους διαλύτες, αποτελεσματική εκχύλιση και υψηλή εξειδίκευση. Ανήκει στις οικολογικές διεργασίες, λόγω της μη τοξικότητας του CO<sub>2</sub> και της περιορισμένης χρήσης συνδιαλυτών. Περιορισμοί της μεθόδου αποτελούν το υψηλό κόστος του εξοπλισμού και η υψηλή κατανάλωση ενέργειας, κάτι το οποίο δεν επιτρέπει να εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα και η μη πολικότητα του υπερκρίσιμου CO<sub>2</sub>. Οι βασικοί παράμετροι που επηρεάζουν την εκχυλιστική διαδικασία είναι η θερμοκρασία, με εφαρμοζόμενο εύρος 40 - 90°C, η πίεση, με εύρος 100–400 bar, ο τύπος του ρευστού, το μέγεθος και σχήμα του υλικού, η περιεχόμενη υγρασία και ο ρυθμός ροής του διαλύτη.

Στην περίπτωση των άλγεων η SFE, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη λήψη εκχυλισμάτων με διαφορετικές συστάσεις, μεταβάλλοντας την πίεση. Πιο συχνά βρίσκει εφαρμογή σε φύκια και μικροάλγεις για την εκχύλιση αντιοξειδωτικών και ουδέτερων λιπιδίων. Βιομόρια άλγεων, χαμηλής πολικότητας που εκχυλίζονται με την SFE είναι, οι πολυφαινόλες, τα λιπαρά οξέα και η φουκοξανθίνη. Σχηματικό διάγραμμα της μεθόδου παρουσιάζεται στην εικόνα 15. Στην συνέχεια αναφέρονται εφαρμογές της μεθόδου:

- εκχύλιση “astaxanthin” από την άλγη “Haematococcus pluvialis” με χρήση αιθανόλης και οξέων ως συνδιαλύτες
- εκχύλιση καροτενοειδών από την άλγη “Haematococcus pluvialis”, υπό συνθήκες: πίεση 40 MPa, θερμοκρασία 60 °C
- εκχύλιση χλωροφύλλης από την άλγη “Dunaliella salina”, με χρήση μεθανόλης ως συνδιαλύτη

- εκχύλιση πολυακόρεστων λιπαρών οξέων από τις άλγεις του είδους “*Hydracharoides sp.*”, υπό συνθήκες: θερμοκρασία 40 - 50 °C, πίεση 24.1 - 37.9 MPa
- εκχύλιση β-καροτένιου από τις άλγεις “*Botryococcus braunii*”, “*Chlorella vulgaris*” και “*Dunaliella salina*”, υπό συνθήκες: πίεση 30 MPa, θερμοκρασία 40°C
- εκχύλιση πολυφαινολών από την άλγη “*Sargassum muticum*”, υπό συνθήκες: πίεση 15.2 MPa, θερμοκρασία 60 °C, απαιτούμενο χρόνο ολοκλήρωσης 90 λεπτά, διαλύτη sc-CO<sub>2</sub> – αιθανόλη (12%)
- εκχύλιση λιπαρών οξέων και πολυφαινολών από τις καφέ άλγεις των οικογενειών “*Fucus sp.*” και “*Undaria sp.*”
- εκχύλιση καροτενοειδών (κυρίως φουκοξανθίνη) από την καφέ άλγη “*Undaria pinnatifida*” υπό συνθήκες: πίεση 400 bar, θερμοκρασία 40 °C, χρόνο 180 λεπτά διαλύτη sc-CO<sub>2</sub>, πίεση 200 bar, θερμοκρασία 50 °C, χρόνο 60 λεπτά, διαλύτη, sc-CO<sub>2</sub>/ EtOH, πίεση 400 bar, θερμοκρασία 60 °C, χρόνο 270 λεπτά, διαλύτης sc-CO<sub>2</sub>/EtOH,
- εκχύλιση λιπαρών οξέων και πολυφαινολών από την καφέ άλγη “*Fucus vesiculosus*”, υπό συνθήκες: πίεση 304 bar, θερμοκρασία 60 °C και απαιτούμενο χρόνο ολοκλήρωσης 60 λεπτά.[18,28]



**Εικόνα 16:** Σχηματικό διάγραμμα του εξοπλισμού της Υπερκρίσιμης εκχύλισης (SFE) [18]

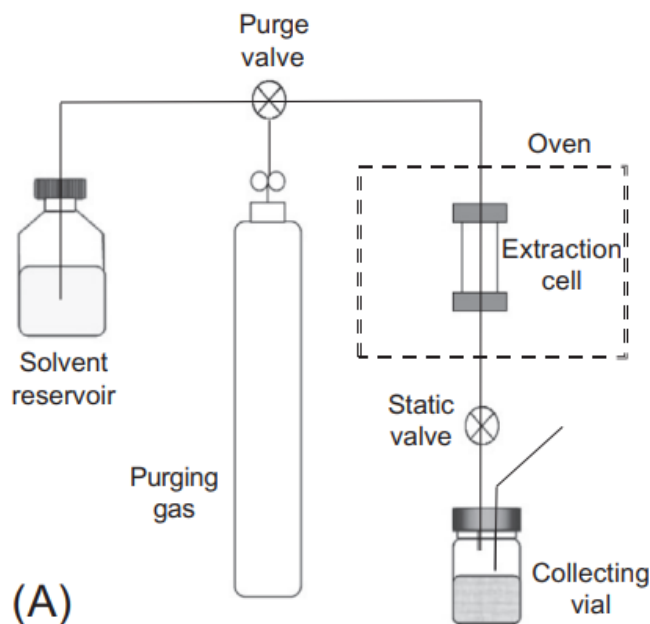
### 3.5.Pressurized Liquid Extraction(PLE)

Η πρώτη χρήση του PLE για την εκχύλιση βιοδραστικών συστατικών πραγματοποιήθηκε το 1996. Διαφορετικές ονομασίες της PLE εκχύλισης που μπορεί να αναφέρονται στην βιβλιογραφία είναι οι “accelerated solvent extraction” (ASE), “high-pressure solvent extraction” (HPSE), “pressurized fluid extraction” (PFE), “enhanced solvent extraction” (ESE), ή “pressurized solvent extraction” (PSE). Σε αυτήν την διεργασία εφαρμόζεται θερμοκρασία εύρους 50 – 200 °C και πίεση 3.5 – 20 MPa. Υπό αυτές τις συνθήκες ο διαλύτης θερμαίνεται μέχρι να υπερβεί το σημείο βρασμού του, με αποτέλεσμα την μείωση του ιξώδους, της πυκνότητας και της επιφανειακής του τάσης. Με αυτόν τον τρόπο ο διαλύτης αποκτά αυξημένη διαλυτότητα και αυξημένο ρυθμό μεταφοράς μάζας. Αποτέλεσμα είναι η επιτάχυνση της εκχύλισης και η ομοιόμορφη μεταφορά των βιοδραστικών συστατικών από το βιολογικό υπόστρωμα. Μια άλλη εναλλακτική της διεργασίας είναι η χρήση θερμού νερού υπό πίεση, αντί για οργανικό διαλύτη, καθώς αυτό δεν είναι τοξικό. Σε αυτήν την περίπτωση η διεργασία ονομάζεται “pressurized hot water extraction” (PHWE) ή “subcritical water extraction” (SWE).

Η συσκευή του PLE αποτελείται από έναν θάλαμο εκχύλισης “extraction cell”, ο οποίος πληρούται με διαλύτη και στη συνέχεια θερμαίνεται. Η πίεση και η θερμοκρασία ρυθμίζονται σε υψηλά επίπεδα τιμών και διατηρούνται σταθερές κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, ενώ υπάρχει προληπτικά και η βαλβίδα εκτόνωσης “pressure relief” στην περίπτωση επίτευξης υπερβολικής πίεσης “overpressurisation”. Η περίσσεια διαλύτη εκτοπίζεται με αέριο άζωτο. Η τεχνολογία της μεθόδου παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικ. 17. Τόσο ο διαλύτης, όσο η πίεση, η θερμοκρασία και ο αριθμός των κύκλων επηρεάζουν τον ρυθμό και την απόδοση της εκχύλισης. Η PLE περιορίζει σημαντικά την ποσότητα διαλύτη που χρησιμοποιείται, χαρακτηρίζεται από υψηλή απόδοση εκχύλισης και είναι ταχύτερη από άλλες μεθόδους. Παρ’ όλα αυτά δεν είναι κατάλληλη για ευαίσθητες ουσίες σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες, χαρακτηρίζεται από υψηλή επικινδυνότητα και κόστος. Επομένως δύσκολα μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγαλύτερη κλίμακα. Στην περίπτωση των άλγεων δεν αναφέρονται πολλές εφαρμογές της μεθόδου.

Ουσίες που εκχυλίζονται, είναι κυρίως φαινολικές ενώσεις, φουκοειδίνες, αλγινάτες, άγαρ και αμινοξέα. Χαρακτηριστικές εφαρμογές της μεθόδου αποτελούν οι παρακάτω:

- εκχύλιση καρροτενοειδών (κυρίως) φουκοξανθίνης από την άλγη καφέ "*Eisenia bicyclis*", υπό συνθήκες: θερμοκρασία 110°C, πίεση 103.4 bar, απαιτούμενος χρόνος ολοκλήρωσης 5 λεπτά, διαλύτης αιθανόλης 90% (PSE)
- εκχύλιση "zeaxanthin" από την άλγη "*Chlorella ellipsoidea*", υπό συνθήκες: θερμοκρασία 115.4 °C, απαιτούμενος χρόνος ολοκλήρωσης 23.3 λεπτά
- εκχύλιση βιοδραστικών φαινολών από την άλγη "*Dunaliella salina*", υπό συνθήκες: θερμοκρασίες 40, 100, 160 °C, απαιτούμενος χρόνος ολοκλήρωσης 5, 17.5, 30 λεπτά αντίστοιχα
- εκχύλιση βιοδραστικών φαινολών από την άλγη "*Himanthalia elongata*", υπό συνθήκες: θερμοκρασία 50, 100, 150, 200 °C, απαιτούμενος χρόνος ολοκλήρωσης 20 λεπτά
- εκχύλιση αντιοξειδωτικών από την καφέ άλγη "*Undaria pinnatifida*" με χρήση νερού ως διαλύτη
- εκχύλιση καρροτενοειδών (κυρίως φουκοξανθίνη) από την καφέ άλγη "*Undaria pinnatifida*", υπό συνθήκες: πίεση 40 bar, θερμοκρασία 60 °C, διαλύτες DME και EtOH 10% / πίεση 5.9 bar, θερμοκρασία 25 °C, διαλύτη DME (PSE)
- εκχύλιση πολυφαινολών από την άλγη "*Sargassum muticum*", υπό συνθήκες: πίεση 10.3 MPa, θερμοκρασία 120 °C, απαιτούμενος χρόνος ολοκλήρωσης 6 λεπτά
- εκχύλιση καρροτενοειδών (κυρίως φουκοξανθίνη, λουτεΐνη, ζεαξανθίνη και β-καροτένιο) και χλωροφύλλη-α από την καφέ άλγη "*Laminaria japonica*", υπό συνθήκες: πίεση 170 bar, θερμοκρασία 51 °C, διαλύτη EtOH (PSE)
- εκχύλιση φουκοειδινών από την καφέ άλγη "*Saccharina japonica*", υπό συνθήκες: θερμοκρασία 100–180 °C, πίεση 20–80 bar, απαιτούμενος χρόνος ολοκλήρωσης 10–20 λεπτά, διαλύτη NaOH 0.1%. [18,28,35,48]



**Εικόνα 17:** Σχηματική απεικόνιση του εξοπλισμού του “Pressurized Liquid Extraction” (PLE) [35]

### 3.6. Ηλεκτροτεχνικές μέθοδοι εκχύλισης

Οι μέθοδοι εκχύλισης που περιλαμβάνουν την χρήση ηλεκτρικού πεδίου είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικές, χάρη στην συνεργιστική δράση της θερμοκρασίας και του ηλεκτρικού πεδίου. Χαρακτηριστικά παραδείγματα εφαρμογών αποτελούν το παλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο “Pulsed electric field” (PEF) και η θέρμανση με ωμική αντίσταση “ohmic heating” (OH). Κατά την μέθοδο PEF το δείγμα εκτίθεται σε βραχείς επαναλαμβανόμενους ηλεκτρικούς παλμούς και ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο (0.1–80 kV/cm) για σύντομα χρονικά διαστήματα. Οι παλμοί αυτοί δημιουργούν το φαινόμενο της ηλεκτροδιάτρησης “electroporation”, το οποίο με τη σειρά του, επάγει την διαπερατότητα των κυτταρικών μεμβρανών. Άλλες ονομασίες των αναφερόμενων τεχνικών εκχύλισης στην βιβλιογραφία αναφέρονται ως μετριαζόμενο ηλεκτρικό πεδίο “moderate electric field” (MEF), για εφαρμογή πεδίου 1 - 1000 V/cm και υψηλό δυναμικό ηλεκτρικής εκκένωσης “high-voltage electric discharges” (HVED), για εφαρμογή πεδίου 40–60 kV/cm.

Η εκλεκτική εκχύλιση των ενδοκυτταρικών βιομορίων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, η χρονική διάρκεια του



παλμού, η διάρκεια της εφαρμογής, η θερμοκρασία και τα χαρακτηριστικά των κυττάρων. Η τεχνολογία αυτή βρίσκει εφαρμογή σε πληθώρα βιομαζών, όπως είναι τα βακτήρια, οι φυτικοί ιστοί, οι μακροάλγεις και οι μικροάλγεις. Η μέθοδος PEF, έχει υψηλή απόδοση, απαιτεί χαμηλές ποσότητες ενέργειας και νερού, παράγει περιορισμένη θερμότητα, είναι φιλική προς το περιβάλλον και μπορεί να εφαρμοστεί σε βιομηχανική κλίμακα. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου περιλαμβάνονται η οξείδωση των ηλεκτροδίων "electrodes oxidation", η διάβρωση "erosion", η δυσκολία ελέγχου της θερμοκρασίας και το υψηλό κόστος του εξοπλισμού. Δεν υπάρχουν πολλές αναφορές για εφαρμογές του PEF στα φύκια, αλλά υποστηρίζεται πως μπορεί να είναι αποτελεσματική για την εκχύλιση καρτενοειδών και ως μέθοδος προκατεργασίας της βιομάζας για την προώθηση της αποτελεσματικότητας της εκχύλισης.

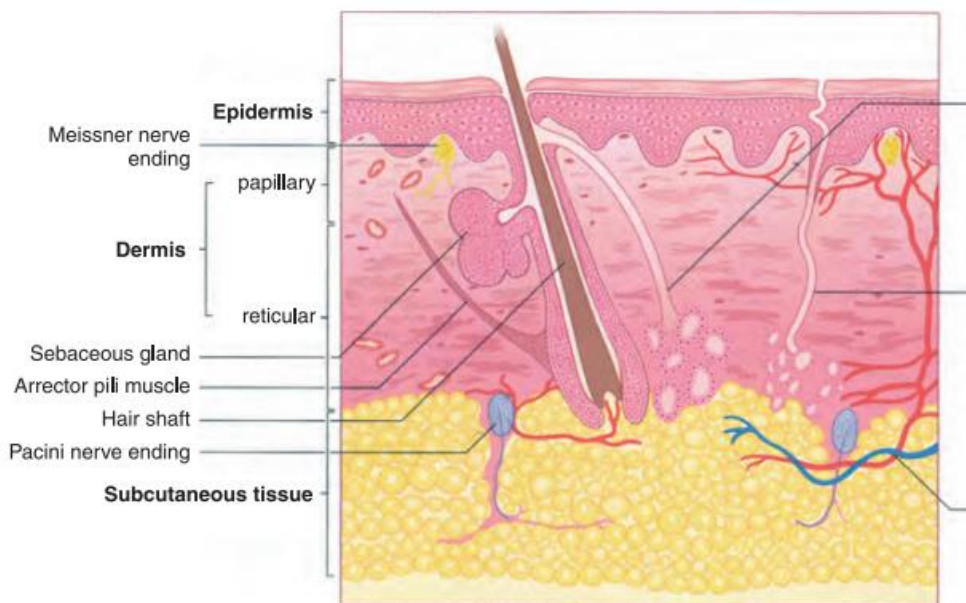
Στην ΟΗ εφαρμόζεται μετραζόμενο ηλεκτρικό πεδίο "moderate electric field" (MEF) για την θέρμανση ενός δείγματος. Χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια, τα οποία έρχονται σε επαφή με το δείγμα. Αποτελεί και αυτό μέθοδο φιλική προς το περιβάλλον και παρέχει ομοιογενή, γρήγορη και ακριβή θέρμανση. Η μεταφορά θερμικής ενέργειας γίνεται στιγμιαία σε όλη την μάζα του δείγματος και έτσι επιτρέπει την εφαρμογή πολύ υψηλών θερμοκρασιών σε μικρές χρονικές περιόδους. Αποτέλεσμα είναι η ενίσχυση της διαπερατότητας των τοιχωμάτων των κυττάρων του δείγματος και τελικά η λήψη εκχυλισμάτων υψηλής ποιότητας με μεγαλύτερο χρόνο ζωής των βιοδραστικών συστατικών, σε σύγκριση με τις παραδοσιακές μεθόδους.

Οι παράμετροι από τους οποίους εξαρτάται η μέθοδος ΟΗ είναι η συχνότητα, με εύρος 50 – 25.000 Hz, το ηλεκτρικό πεδίο έντασης 1-1000 V/cm, η θερμοκρασία, ο χρόνος διάρκειας της εφαρμογής, το είδος και η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού (δείγματος), με εύρος 0.01 to 10 S/m. Πλεονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν η ευκολία εφαρμογής σε μεγάλη κλίμακα, η διατήρηση της ακεραιότητας των εκχυλιζόμενων χρωστικών ο σύντομος χρόνος εκχύλισης και η υψηλή απόδοση. Οι εφαρμογές της ΟΗ στα φύκια είναι περιορισμένες και τα κύρια μειονεκτήματα της μεθόδου, περιλαμβάνουν της διάβρωση των ηλεκτροδίων, την διαρροή μετάλλων στο μέσο και τον κίνδυνο ηλεκτρόλυσης, λόγω χαμηλών συχνοτήτων.[28,15]

## Ενότητα 4 – Υπερμελάγχρωση και ρυτίδωση

### 4.1. Ανατομία δέρματος

Το δέρμα αποτελεί το μεγαλύτερο όργανο του ανθρώπινου οργανισμού, αναλογώντας στο 15% του συνολικού βάρους του. Πραγματοποιεί πολλές κομβικές λειτουργίες, όπως είναι η προστασία από τα εξωτερικά βιολογικά, φυσικά ή χημικά ερεθίσματα, η πρόληψη της περίσσειας απώλειας ύδατος, ενώ έχει και θερμορρυθμιστικό ρόλο. Το δέρμα διαχωρίζεται σε τρεις κύριες στιβάδες, την επιδερμίδα, το χόριο και τον υποδόριο ιστό. Το πάχος της κάθε στιβάδας διαφοροποιείται ανάλογα με την περιοχή του σώματος. Για παράδειγμα η λεπτότερη επιδερμική στιβάδα βρίσκεται στα βλέφαρα (0.1 mm), ενώ η παχύτερη υποδόρια στιβάδα, βρίσκεται στις παλάμες και τα πέλματα και το παχύτερο χόριο, βρίσκεται στην πλάτη(1.5 mm). Στην Εικ. 18 απεικονίζονται σε εγκάρσια διατομή του δέρματος, οι τρεις στιβάδες, τα αγγεία και τα εξαρτήματά του.[36]



**Εικόνα 18:** Οι βασικές στιβάδες του δέρματος (επιδερμίδα – χόριο – υπόδερμα)[36]

#### 4.1.1. Επιδερμίδα "epidermis"

Η Επιδερμίδα αποτελεί στρωματοποιημένο, επίπεδο, πολυστιβαδικό επιθήλιο. Κατασκευάζεται κυρίως από δύο τύπους κυττάρων: τα κερατινοκύτταρα και τα δενδριτικά κύτταρα. Σε μεγαλύτερο ποσοστό βρίσκονται τα κερατινοκύτταρα και σε μικρότερο τα μελανοκύτταρα, τα κύτταρα Langerhans και τα κύτταρα Merkel. Η επιδερμίδα χωρίζεται σε 5 στιβάδες, ανάλογα με την μορφολογία και θέση των κερατινοκυττάρων, τα οποία μεταβάλλονται, καθώς αυτά διαφοροποιούνται. Οι στιβάδες αυτές είναι με τη σειρά από μέσα προς τα έξω, η βασική (stratum basale), η ακανθωτή (stratum spinosum), η κοκκιώδης (stratum granulosum) η διαυγή (stratum lucidum), που βρίσκεται μόνο σε παλάμες και πέλμα και η κεράτινη (stratum corneum). Η διαδικασία διαφοροποίησης, ονομάζεται κερατινοποίηση και περιλαμβάνει την μετανάστευση των κερατινοκυττάρων από την βασική στιβάδα στην επιφάνεια του δέρματος. Στους ανθρώπινους οργανισμούς το σύνολο των διεργασιών, από την έναρξη του πολλαπλασιασμού των βασικών κυττάρων, έως την απόπτωση τους από την κεράτινη στιβάδα, ονομάζεται διάρκεια ωρίμανση των κυττάρων κερατινοκυττάρων και υπολογίζεται γύρω στις 28 μέρες, ενώ εξαρτάται και από την τοποθεσία.

Η βασική στιβάδα είναι η βαθύτερη υποστιβάδα της επιδερμίδας και βρίσκεται στο όριο του χόριου και της επιδερμίδας. Αποτελείται από ένα στοίχο κυλινδρικών επιθηλιακών κυττάρων, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με τονοϊνίδια (πρωτοπλασματικές γέφυρες), που σχηματίζονται από δεσμοσωμάτια. Τα βασικά κύτταρα περιέχουν ωοειδή η επιμήκη πυρήνα και βασεόφιλο πρωτόπλασμα, το οποίο εκβάλλει ψευδοπόδια, που εξυπηρετούν την μετακίνηση τους προς τις ανώτερες στιβάδες. Η βασική στιβάδα έχει πάχος κατά μέσο όρο 2μm, χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη μελανίνης και περιέχει περίπου το 8% του συνολικού νερού, που βρίσκεται στην επιδερμίδα. Τα βασικά κύτταρα διαιρούνται μιτωτικά και μετακινούνται προς τις ανώτερες υποστιβάδες, έτσι παράγονται από αυτήν όλες οι άλλες στιβάδες της επιδερμίδας. Κατά τη γήρανση, γίνεται όλο και λεπτότερη και χάνει την ικανότητα της να συγκρατεί νερό.

Η ακανθωτή, η αλλιώς μαλπιγιανή στιβάδα βρίσκεται πάνω από την βασική και αποτελεί την παχύτερη υποστιβάδα του δέρματος, με 5-15 στοιχείους κυττάρων. Έχει πάχος 50 – 150

μη και περιλαμβάνει ποικιλία κυττάρων, τα οποία διαφέρουν σε σχήμα, δομή και κυτταρικές ιδιότητες, ανάλογα με την τοποθεσία τους. Τα κύτταρα πιο κοντά στην βασική στιβάδα είναι πολυεδρικά σε σχήμα και έχουν στρογγυλούς πυρήνες, ενώ εκείνα που βρίσκονται πιο κοντά στην επόμενη υποστιβάδα έχουν γενικά μεγαλύτερο μέγεθος και γίνονται πιο πεπλατυσμένα καθώς πλησιάζουμε την επιφάνεια του δέρματος. Ακόμα περιέχουν τα "lamellar granules", τα οποία είναι οργανίδια προσδεμένα στην εξωτερική μεμβράνη των κυττάρων, που περιλαμβάνουν γλυκοπρωτεΐνες, γλυκολιπίδια, φωσφολιπίδια, ελεύθερες στερόλες και πολλές υδρολάσες οξέων, όπως είναι οι λιπάσες, οι πρωτεάσες, και οι γλυκοσιδάσες. Ο μεσοκυττάριος χώρος πληρείται από μεσοκυττάρια ουσία και δεσμοσωμάτια, τα οποία συνδέουν τα επιδερμικά κύτταρα. Η αλλοίωση της μεσοκυττάριας ουσίας οδηγεί σε απώλεια της συνάφειας των ανακθωτών κυττάρων.

Η κοκκιώδης στιβάδα βρίσκεται πάνω από την ακανθωτή και χαρακτηρίζεται από μικρά, ευδιάκριτα, βασεόφιλα, ενδοκυτταροπλασματικά κοκκία, τα οποία βρίσκονται στο πρωτόπλασμα των κυττάρων της. Τα κύτταρα αυτά, έχουν ρομβοειδή σχήμα και οργανώνονται σε 1-4 στίχους. Το πάχος της στιβάδας είναι συνήθως γύρω στα 3μm, ενώ εξαρτάται από το πάχος της κεράτινης στιβάδας, το οποίο εξαρτάται με τη σειρά του, από την περιοχή του σώματος. Για παράδειγμα είναι παχύτερη στα πέλματα. Η κοκκιώδης στιβάδα χαρακτηρίζεται ως η κερατογόνος ζώνη της επιδερμίδας, καθώς σε αυτήν πραγματοποιείται η προετοιμασία για την διάλυση του πυρήνα και των υπόλοιπων οργανιδίων, των κυττάρων, με τη βοήθεια λυσοσωματικών ενζύμων. Κατά την κερατινοποίηση τους αυξάνεται η ποσότητα των ινών κερατίνης, μειώνεται η υγρασία μέσα σε αυτά και το σχήμα τους γίνεται πιο πεπλατυσμένο. Τέλος η υποστιβάδα αυτή δεν βρίσκεται στους φυσιολογικούς βλενογόνους και σε πολλές παθολογικές καταστάσεις, όπως είναι ο ομαλός λειχήνας.

Η διαυγής στιβάδα, ή αλλιώς διαυγές στρώμα, όπως αναφέρεται παραπάνω, βρίσκεται μόνο στις παλάμες και τα πέλματα, ανάμεσα στην κοκκιώδη και την κεράτινη στιβάδα. Τα κύτταρα της οργανώνονται σε 1-3 στοίχους και περιέχουν διαφανές πρωτόπλασμα. Η στιβάδα αυτή έχει μεγάλη διαθλαστική ικανότητα και εξυπηρετεί την επιπλέον προστασία από εξωτερικά μηχανικά ερεθίσματα. [44, 42]

Η κεράτινη στιβάδα αποτελεί την εξωτερική στιβάδα της επιδερμίδας και απαρτίζεται από κεράτινα πετάλια. Τα πετάλια αυτά προκύπτουν από την διαδοχική κερατινοποίηση των βασικών κυττάρων και τελικά είναι οξεόφιλα, ομοιογενή που δεν φέρουν πυρήνα, αλλά αποβάλλονται συνεχώς. Παράλληλα αντικαθίστανται μέσω του διαρκούς πολλαπλασιασμού και της προοδευτικής διαφοροποίησης των κυττάρων της βασικής στιβάδας. Συντίθενται από σύμπλεγμα κερατίνης το οποίο προσδίδει στην στιβάδα υψηλή σκληρότητα και αντοχή. Έτσι η κεράτινη στιβάδα δρα ως προστασία κατά μηχανικών ερεθισμάτων. Τα κερατινοκύτταρα συνδέονται μεταξύ τους με δεσμοσωμάτια, τα οποία επίσης περιέχουν κερατίνη. Η κεράτινη στιβάδα δεν βρίσκεται στους φυσιολογικούς βλεννογόνους και το πάχος της διαφέρει ανάλογα με την θέση, πάνω στο σώμα, με εύρος 8-15μm. Περιέχει γύρω στο 10-15% του συνολικού νερού της επιδερμίδας και συνεισφέρει σημαντικά στην διατήρηση της υγρασίας του δέρματος, χάρη στον φυσικό ενυδατικό παράγοντα της επιδερμίδας (NMF), ο οποίος συγκροτείται από φωσφολιπίδια, λιπαρά οξέα, γλυκερόλη, νατριούχο PCA, χοληστερόλη, σφιγγολιπίδια, κεραμίδια και σκουαλένιο.

Τα μελανοκύτταρα, όπως αναφέρεται παραπάνω, βρίσκονται μόνο στην βασική στιβάδα. Είναι δενδριτικά κύτταρα και περιέχουν κοκκία, στα οποία βρίσκεται η μελανίνη. Ρόλος της μελανίνης είναι η χρώση του δέρματος και η προστασία του από την υπεριώδη ακτινοβολία. Το τελικό χρώμα του δέρματος εξαρτάται από τον συνολικό αριθμό, την κατανομή και το μέγεθος των κοκκίων της μελανίνης, το οποίο είναι συνήθως γύρω στα 400nm. Τα κύτταρα Langerhans είναι επίσης δενδριτικά κύτταρα, τα οποία βρίσκονται σε όλες τις υποστιβάδες της επιδερμίδας, πέραν της βασικής, αλλά και στο χόριο. Οι δενδριτικές προεκβολές τους εκτείνονται από την κοκκιώδη στιβάδα έως τον δερμοεπιδερμικό φραγμό, ο οποίος διαχωρίζει την επιδερμίδα από το χόριο. Τυπικά έχουν λοβωτό πυρήνα και διαυγές κυτταρόπλασμα. Τα κύτταρα Merkel είναι μη κερατινοποιημένα κύτταρα που βρίσκονται στην επιδερμίδα των θηλαστικών. Πιο συγκεκριμένα βρίσκονται στην βασική στιβάδα, αλλά και στο χόριο. Σχετίζονται με την λειτουργία των τριχικών θυλάκων και με τις ενδοεπιδερμικές νευρικές απολήξεις. Συνδέονται με γειτονικά κερατινοκύτταρα μέσω δεσμοσωματίων. Φέρουν λοβιώδη

πυρήνα, διαυγές κυτταρόπλασμα, ειδικά κοκκία και νεύρωση, η οποία σχετίζεται με την αίσθηση της αφής. [43,45]

#### 4.1.2. Χόριο “dermis”

Το χόριο, ή αλλιώς κυρίως δέρμα βρίσκεται κάτω από την επιδερμίδα και πάνω από τον υποδόριο ιστό. Έχει πολύ μεγαλύτερο πάχος από την επιδερμίδα, με εύρος 1-4mm. Αποτελείται από συνδετικό ιστό, ενδιάμεση θεμέλια ουσία αιμοφόρα και λεμφοφόρα αγγεία. Οι ίνες του συνδετικού ιστού παράγονται από τους ινοβλάστες και διακρίνονται σε ίνες ελαστίνης και κολλαγόνου, ενώ διατάσσονται και στις δύο περιπτώσεις σε δεσμίδες. Το χόριο χωρίζεται σε δύο στρώματα τα οποία δεν διαχωρίζονται ξεκάθαρα μεταξύ τους. Αυτά είναι το θηλώδες χόριο και το δικτυωτό χόριο.

Το θηλώδες “Papillary layer” βρίσκεται κυρίως στους βλεννογόνους και αποτελεί την ανώτερη στιβάδα του χορίου. Οι δεσμίδες των ινών κολλαγόνου και ελαστίνης είναι λεπτότερες και πιο αραιές, σε σύγκριση με εκείνες του δικτυωτού χορίου. Γενικά χαρακτηρίζεται από μεγάλο βαθμό προσαρμοστικότητας και συμβιώνει και αλληλεπιδρά διαρκώς με την επιδερμίδα. Ακόμα περιέχει μεγάλη ποσότητα θεμελιώδης ουσίας και σε αυτό βρίσκονται πολλές νευρικές απολήξεις, οι τριχοειδικές αγκύλες του υποθηλώδους αγγειακού πλέγματος και αυτόχθονα κύτταρα. Το δικτυωτό χόριο “Reticular layer” είναι παχύτερο από το θηλώδες και βρίσκεται βαθύτερα από αυτό, εκτείνοντας ως το όριο μεταξύ χορίου και υποδέρματος. Οι ίνες κολλαγόνου του είναι διατεταγμένες σε κυματοειδή σχηματισμό ενώ οι ίνες ελαστίνης του, είναι λεπτότερες και βρίσκονται ενδιάμεσα των κολλαγόνων ιστών. Επιπλέον σε αυτόν βρίσκονται τριχοθύλακες, εκκριτικοί και τριχοφυείς αδένες.

Το κολλαγόνο σχηματίζεται μέσα στα ριβοσώματα των ινοβλαστών με μονομερές το τροποκολλαγόνο το οποίο απαρτίζεται από τρεις πεπτιδικές αλυσίδες ελικοειδούς σχήματος. Η δομική σταθερότητα του χορίου στηρίζεται στην ύπαρξη κολλαγόνου, χάρη στις ενδομοριακές και διαμοριακές συνδέσεις των αλυσίδων του μορίου αυτού. Χαρακτηριστικά περιέχει τα αμινοξέα υδροξυπρολίνη και υδροξυλυσίνη. Διακρίνεται σε 10 διαφορετικούς τύπους ανάλογα την μορφολογία, την σύνθεση των αμινοξέων και τις

φυσικές ιδιότητες. Οι ελαστικές ίνες είναι στενά συνδεδεμένες με το κολλαγόνο και παράγονται επίσης, από τους ινοβλάστες. Είναι παχύτερες στο δικτυωτό χόριο απ' ό τι στο θηλώδες και σε αυτές οφείλεται η ελαστικότητα του δέρματος. [42,43]

#### 4.1.3. Υποδόριος ιστός "subcutaneous tissue"

Ο υποδόριος ιστός η αλλιώς υπόδερμα (subcutaneous tissue), βρίσκεται κάτω από το χόριο και έχει πάχος 2-30 mm. Περιλαμβάνει συνδετικό ιστό, λιπώδη ιστό, ίνες κολλαγόνου και ίνες ελαστίνης. Το μέγεθος του λιπώδους ιστού διαφοροποιείται από άτομο σε άτομο και ανάλογα το σημείο του σώματος. Σε μεγαλύτερο ποσοστό βρίσκεται στους μαστούς, στην κοιλιά, στους γλουτούς και στα πέλματα και σε μικρότερο ποσοστό βρίσκεται στα βλέφαρα, στα χείλη και στη μύτη. Ακόμα είναι μεγαλύτερο στους ενήλικες απ' ό τι στους ηλικιωμένους και στα κορίτσια απ' ό τι στα αγόρια. Μέσα στο υπόδερμα βρίσκονται επιπλέον νευρικές απολήξεις, ιδρωτοποιοί αδένες, τριχοσμηγματογόνοι θύλακες και τα αγγεία και νεύρα του δέρματος. Το υπόδερμα λειτουργεί απορροφώντας τους κραδασμούς και προστατεύοντας έτσι τα αιμοφόρα αγγεία. [42]

#### 4.2. Υπερμελάγχρωση

Όπως αναφέρεται παραπάνω, το χρώμα του δέρματος εξαρτάται από την παρουσία μελανίνης. Η υπερμελάγχρωση αφορά παθήσεις οι οποίες σχετίζονται με την αύξηση της ποσότητας της μελανίνης. Η αύξηση αυτή μπορεί να οφείλεται στην επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας, είτε σε αυξημένη παραγωγή ορμονών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι ορμόνες διέγερσης των μελανοκυττάρων, γνωστές ως μελανοτροπίνες  $\alpha$ - , $\beta$ - , $\gamma$ - . Η μελανίνη συντίθεται με τη σειρά, από τις ακόλουθες μετατροπές πρόδρομων μορίων της:

- Φαινυλαλανίνη -> Τυροσίνη (καταλύεται από την υδροξυλάση της φαινυλαλανίνης)
- Τυροσίνη -> δι-υδρόξυ-φαινυλαλανίνη(DOPA) (καταλύεται από τυροσινάση)
- Δι-υδρόξυ-φαινυλαλανίνη -> Ντοπακινόνη
- Ντοπακινόνη -> Ευ/Φαιομελανίνη

Η υπερμελάγχρωση μπορεί να οφείλεται σε διάφορες παθολογικές καταστάσεις οι οποίες μπορούν να διακριθούν σε πρωτοπαθείς και δευτεροπαθείς διαταραχές της μελάγχρωσης. Στις πρωτοπαθείς ανήκουν:

α) Οι **εφηλίδες**, γνωστές και ως φακίδες, οι οποίες οφείλονται είτε σε κληρονομικούς γεννητικούς παράγοντες, είτε στην διέγερση της παραγωγής της μελανίνης από την έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία(UV). [39]

β) Οι **ηλιακές υπερχρώσεις**, οι οποίες παρουσιάζονται έπειτα από ηλιακό έγκαυμα ή ως εκδηλώσεις φωτογήρανσης στους ηλικιωμένους. [39]

γ) Στην περίπτωση των ηλικιωμένων μπορεί να συναντήσουμε συχνά και **σκούρες κηλίδες**, οι οποίες προέρχονται από υπερτροφικά μελανοκύτταρα, τα οποία δηλαδή παράγουν αυξημένες ποσότητες μελανίνης. Είναι ιδιαίτερα επίμονες, επίπεδες, ακανόνιστου σχήματος και βρίσκονται κυρίως στα χέρια το πρόσωπο και τα πόδια. Αποτελούν καλοήθεις βλάβες και οφείλονται κυρίως στην ηλιακή ακτινοβολία και την γήρανση. Στην Εικ. 19 φαίνεται χέρι ηλικιωμένου ατόμου με σκούρες κηλίδες.[43]

δ) Το **μέλασμα** αποτελεί πολύ συχνή περίπτωση επίκτητης μελάγχρωσης του δέρματος, το οποίο οφείλεται σε αυξημένη παραγωγή μελανίνης. Σχετίζεται με γενετικούς παράγοντες και με την αυξημένη στην υπεριώδη ακτινοβολία. Εκδηλώνεται με καφουειδής κηλίδες μη ομαλού σχήματος στις φωτοεκτεθειμένες περιοχές του σώματος. [49]

Στις δευτεροπαθείς διαταραχές της μελάγχρωσης ανήκουν εκείνες που εμφανίζονται έπειτα από οποιαδήποτε βλάβη του δέρματος, η οποία μπορεί να οφείλεται σε αλλεργίες, ερεθισμούς, εκδορές, εγκαύματα, λοιμώξεις, ή δερματολογικές επεμβάσεις. Στις δευτερογενείς παθήσεις μελάγχρωσης ανήκουν:

α) Η **μεταφλεγμονώδης υπερμελάγχρωση**, η οποία ακολουθεί δερματολογικές παθήσεις, όπως είναι η ακμή, ή τραύματα, εκδορές και επιφανειακή δερματοξέση. Ακόμα μπορεί να την συναντήσουμε μετά από δερματικά νοσήματα, όπως είναι ο ερυθθηματώδης λύκος.[43]



β) Η **υπερμελάγχρωση Berloque** αποτελεί ένα είδος δερματίτιδας, που χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση σκουρόχρωμων κηλίδων. Οι κηλίδες οφείλονται στην αύξηση της μελανινογένεσης, η οποία προκαλείται λόγω φωτοτοξικής αντίδρασης. Η αντίδραση αυτή συμβαίνει όταν ένα μέρος του σώματος εκτεθεί στην ηλιακή ακτινοβολία, μετά από τοπική εφαρμογή αιθερίου ελαίου περγαμόντου. Το έλαιο αυτό βρίσκεται σε πολλά κοσμητολογικά προϊόντα, όπως αρώματα, κρέμες σώματος, λοσιόν aftershave, ακόμα και αντιηλιακά.[43,49]



**Εικόνα 19:** Χέρι ηλικιωμένου ατόμου με υπερμελάγχρωση [39]

#### 4.2.1. Αντιμετώπιση υπερμελάγχρωσης με βιοδραστικά μόρια άλγεων

Πολλά από τα βιοδραστικά συστατικά που βρίσκονται στις άλγεις εμφανίζουν αντι-μελανογεννησιακές ιδιότητες, όπως αναλύεται στην ενότητα 2. Ο κύριος μηχανισμός μέσω του οποίου δρουν κατά της μελανινογένεσης είναι μέσω του περιορισμού της τυροσινάσης "tyrosinase inhibitors". Όπως φαίνεται στην παραπάνω, η τυροσινάση είναι ένζυμο απαραίτητο για την σύνθεση της μελανίνης. Την ιδιότητα αυτή φέρουν κυρίως οι καφέ άλγεις οι οποίες είναι πλούσιες σε "phloroglucinol", το οποίο δρώντας ως χηλική ένωση, δεσμεύει τον χαλκό και καταστρέφει το ένζυμο της τυροσινάσης. Ιδιαίτερα δραστικές είναι οι φλωροταννίνες των καφέ άλγεων και πιο συγκεκριμένα οι "phloroglucinol", "eckol", "dieckol", "diphlorethohydroxycarmalol" και "octaphlorethol A", ως αναστολείς της τυροσινάσης. Βρίσκονται κυρίως στην κόκκινη άλγη "Schizymenia dubygi" (IC50 9.08 µg/mL) και στις καφέ άλγεις "Endarachne binghamiae" (IC50 27.16 µg/mL), "Sargassum siliquastrum" (IC50 19.85 µg/mL) και "E. cava"

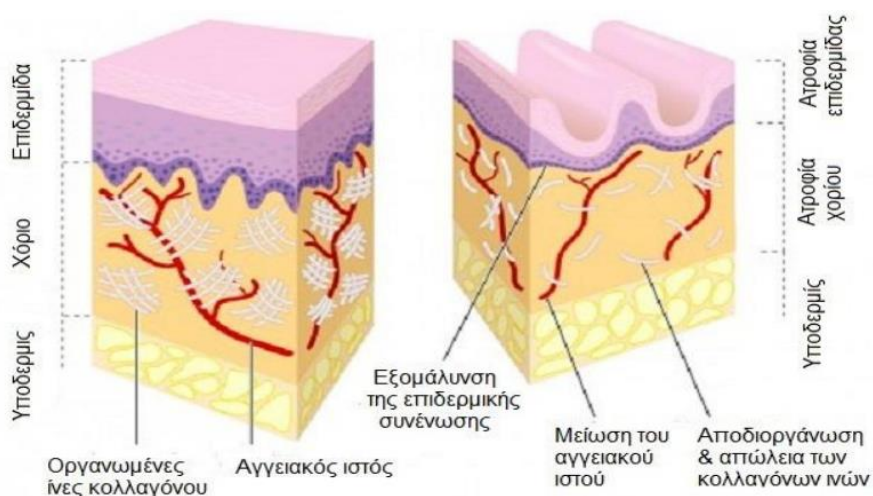
Αποκλειστικά στις καφέ άλγεις βρίσκονται και οι φουκοξανθίνες, οι οποίες επίσης περιορίζουν την δράση της τυροσινάσης και την **μελανινογένεση**, δρώντας σε ορισμένους υποδοχείς. Παραδείγματα αποτελούν η ζεαξανθίνη, που λαμβάνεται από την άλγη “Nannochloropsis oculata” και η φουκοξανθίνη, που εκχυλίζεται από την άλγη “Laminaria japonica”, η οποία περιορίζει την έκφραση του mRNA γονιδίου της τυροσινάσης, αλλά και της “tyrosinase-related protein 1” (TRP1). Αντίστοιχα δρουν και τα φουκοειδή. Άλλες άλγεις που φέρουν αντιμελανογενησιακές ιδιότητες είναι οι “Fucus vesiculosus”, “Hizikia fusiformis”, “Ishige foliacea”, “Petalonia binghamiae”, “Sargassum polycystum”, “Schizymenia dubyi” και “Undaria pinnatifida”. Στον Πίν. 4.2.1 φαίνονται οι πιο γνωστές άλγεις που χρησιμοποιούνται κατά της μελανινογένεσης, τα σχετικά βιοδραστικά/εκχύλισματά τους και ο μηχανισμός δράσης τους. [38,37,41]

**Πίνακας 4.2.1:** είδη άλγεων, τα βιοδραστικά συστατικά/εκχύλισματά τους και ο μηχανισμός δράσης τους. [37]

Είδος άλγης	Βιοδραστικό συστατικό/Εκχύλισμα	Μηχανισμός Δράσης
<b>Καφέ άλγεις</b>		
Ecklonia cava	Φλωροταννίνες	αναστολή παραγωγής μελανίνης
Fucus vesiculosus	Φουκοειδίνη	αναστολή μελανίνης και τυροσινάσης
Hizikia fusiformis	εκχύλισμα “Ethyl acetate”	αναστολή μελανίνης και τυροσινάσης
Ishige foliacea	Φλωροταννίνες	περιορισμός σύνθεσης μελανίνης και τυροσινάσης
Laminaria japonica	Φουκοξανθίνη	αναστολή δράσης της τυροσινάσης
Petalonia binghamiae	εκχύλισμα αιθανόλης	αναστολή μελανίνης και τυροσινάσης
Sargassum polycystum	εκχύλισμα αιθανόλης	αναστολή παραγωγής μελανίνης και τυροσινάσης
Sargassum serratifolium	“sargachromenol”	αναστολή μεταγραφής γονιδίου τυροσινάσης
Undaria pinnatifida	εκχύλισμα “Ethyl acetate”	περιορισμός μελανίνης και αναστολή τυροσινάσης
<b>Κόκκινες άλγεις</b>		
Schizymenia dubyi	Φαινόλες	αναστολή δράσης τυροσινάσης
Nannochloropsis oculata	Ζεαξανθίνη	αναστολή τυροσινάσης

### 4.3. Ρυτίδωση

Ρυτίδες ονομάζονται οι πτυχές που σχηματίζονται στο δέρμα με την πάροδο του χρόνου, από τις συσπάσεις των υποκείμενων ιστών. Εμφανίζονται σε νεαρά άτομα και καθώς αυτά γερνάνε γίνονται περισσότερες και πιο βαθιές. Καθώς οι άνθρωποι ενηλικιώνονται αναστέλλονται οι κυτταρικές λειτουργίες τους και γίνεται πιο λεπτό το δέρμα τους. Οι ρυτίδες οφείλονται στην έλλειψη της ελαστικότητας του δέρματος, που προκαλείται από εσωτερικούς και εξωτερικούς παράγοντες. Αρχικά τα κύτταρα και ειδικότερα οι ίνες κολλαγόνου και ελαστίνης, φθείρονται με αποτέλεσμα να περιορίζεται ο πολλαπλασιασμός τους με την πάροδο του χρόνου. Ακόμα η επίδραση ελευθέρων ριζών προκαλεί την γήρανση οργανισμού και συνεπώς την δημιουργία ρυτίδων. Ο σχηματισμός αυτός εντείνεται και λόγω ορισμένων τοξικών για τον οργανισμό συνηθειών, όπως είναι το κάπνισμα, η κατανάλωση αλκοόλ, η υπερκόπωση και ψυχολογικοί παράγοντες. Επιπλέον η μείωση της ελαστικότητας μπορεί να οφείλεται στην έλλειψη της ενυδάτωσης, ενώ ρυτίδες σχηματίζονται και από απότομες μεταβολές βάρους. Τέλος εξωτερικοί περιβαλλοντικοί παράγοντες που μπορεί να προκαλέσουν την εμφάνιση ρυτίδων, είναι η ξηρή ατμόσφαιρα, το κρύο και η ατμοσφαιρική πίεση καθώς προκαλούν αφυδάτωση του δέρματος. Στην Εικ. 20 παρουσιάζεται ιστολογικά η διαφορά ανάμεσα στο νεανικό και στο γηρασμένο δέρμα.



**Εικόνα 20:** Αριστερά: νεανικό δέρμα, Δεξιά: γηρασμένο δέρμα[40]

Ένα από τα πεδία εφαρμογής της επιστήμης της αισθητικής είναι η αντιμετώπιση των ρυτίδων του προσώπου, οι οποίες διακρίνονται ανάλογα με την τοπολογία τους:

- Ανάμεσα στα φρύδια
- Στο μέτωπο (οριζόντιες)
- Κάτω από το πιγούνι
- Γύρω από τα χείλια
- Στους κροτάφους
- Στο λαιμό μαζί με χαλάρωση (βαθιές)
- Χαλάρωση σε ζυγωματικά[40,50,51]

#### 4.3.1. Αντιμετώπιση ρυτίδωσης με βιοδραστικά από άλγεις

Οι ρυτίδες προκαλούνται και ενισχύονται λόγω της γήρανσης και της φωτογήρανσης. Και στις δύο περιπτώσεις οι όροι αυτοί περιγράφουν την οξειδωση των κυττάρων του οργανισμού, στην πρώτη περίπτωση λόγω της παρόδου του χρόνου και στην δεύτερη λόγω της έκθεσης στην υπεριώδη ακτινοβολία. Η οξειδωση αυτή εκδηλώνεται με την δημιουργία και αλυσιδωτή αντίδραση ελευθέρων ριζών, κυρίως οξυγόνου (ROS). Μια οξειδωτική δράση των ROS και των ελευθέρων ριζών, είναι η αποικοδόμηση των λιπιδίων της κυτταρικής μεμβράνης. Ένας τρόπος παρακολούθησης του ποσοστού οξειδωσης των λιπιδίων της μεμβράνης γίνεται με την προσθήκη του αντιδραστηρίου DPPH. Συνεπώς αντιρυτιδικά δρουν εκείνα τα βιοδραστικά που φέρουν αντιοξειδωτικές και φωτοπροστατευτικές ιδιότητες. Ωστόσο τα κύτταρα του οργανισμού συνθέτουν στα μιτοχόνδρια τους, αντιοξειδωτικά ένζυμα, όπως είναι τα "catalase", "superoxide dismutase", "glutathione reductase", "glutathione peroxidase", "thioredoxin oxidase" και "peroxiredoxin", τα οποία έχουν προστατευτικό ρόλο κατά της αλυσιδωτής αντίδρασης ελευθέρων ριζών.

Βιοδραστικές ουσίες των άλγεων που δρουν αντιοξειδωτικά είναι τα καροτενοειδή τα οποία προστατεύουν το δέρμα από τα συμπτώματα της γήρανσης και από την υπεριώδη ακτινοβολία. Για παράδειγμα, οι μικροάλγεις "Dunaliella salina" και "Spirulina platensis" και οι άλγεις της οικογένειας "Porphyridium", μπορούν να περιορίσουν τον σχηματισμό

των ελευθέρων ριζών χάρη στο πλούσιο εκχύλισμα τους σε β-καροτένιο, αλλά και στα υψηλά ποσοστά θειούχων πολυσακχαριτών, που περιέχουν. Οι θειούχοι πολυσακχαρίτες μπορούν επιπλέον να περιορίσουν και την υπεροξειδωση των λιπιδίων. Αντιοξειδωτική δράση έχουν και οι δευτερογενείς μεταβολίτες της καφέ άλγης "*Macrocystis pyrifera*", οι οποίοι είναι κυρίως φλωροταννίνες, αλλά και της καφέ άλγης "*Turbinaria conoides*", οι οποίοι είναι κυρίως η λαμαρίνη "*Laminarin*", οι φουκοειδίνες, και οι αλγινάτες. Ακόμα η κόκκινη άλγη "*Porphyra umbilicalis*" περιέχει MAA, τα οποία προστατεύουν από τις βλάβες της υπεριώδους ακτινοβολίας, απορροφώντας την, ενώ αναστέλλουν και ένζυμα που αποδομούν το κολλαγόνο, όπως είναι το "*collagenase*". Φυσικά φίλτρα UV βρίσκονται και στις άλγεις "*Porphyra umbilicalis*" και "*Codium fragile*", οι οποίες προστατεύουν αντίστοιχα από την βλάβη του DNA, λόγω UV και από την οξείδωση ελευθέρων ριζών, λόγω UVB. Τέλος άλλες άλγεις με αντιοξειδωτικά βιοδραστικά είναι οι "*Laminaria ochroleuca*", "*Porphyra haitanensis*", "*Ulva pertusa*", "*Enteromorpha linza*", "*Bryopsis plumose*" και "*Laminaria ochroleuca*"

Ένας άλλος παράγοντας εμφάνισης των ρυτίδων είναι η φθορά του κολλαγόνου και των ελαστικών ινών, τα οποία προσδίδουν στο δέρμα αντίστοιχα την σταθερότητα και την ελαστικότητα του. Το ένζυμο MMP σχετίζεται με την αποδόμηση του κολλαγόνου. Πιο συγκεκριμένα παράγεται από κερατινοκύτταρα, μακροφάγα, φιβροβλάστες, ουδετερόφιλα και μαστοκύτταρα. Οι δραστικές ομάδες του μορίου του εμπλέκονται στην αποικοδόμηση όλων των τύπων κολλαγόνου. Ακόμα το ένζυμο ελαστάση "*elastase*" σχετίζεται με την αποικοδόμηση των ελαστικών ινών. Συνεπώς αντιρυτιδικά θεωρούνται και βιοδραστικά μόρια τα οποία αναστέλλουν την δράση των ενζύμων MMP, "*hyaluronidase*" και ελαστάση, αλλά και όσα αναδομούν το κολλαγόνο και τις ελαστικές ίνες.

Τα εκχυλίσματα των άλγεων "*Meristotheca dakarensis*" και "*Jania rubens*" σχετίζονται με την σύνθεση κολλαγόνου τύπου I και III. Η άλγη "*Pyropia yezoensis*", χάρη στην περιεκτικότητά της στο πεπτίδιο PYP1-5, έχει την ιδιότητα να διεγείρει την σύνθεση του κολλαγόνου και της ελαστίνης και περιορίζει την έκφραση της MMP-1 πρωτεΐνης. Ακόμα το εκχύλισμα μεθανόλης της άλγης "*Macrocystis pyrifera*", περιέχει υαλουρονικό οξύ και

προωθεί την παραγωγή της δομικής εξωκυτταρικής πρωτεΐνης “syndecan-4”, έχοντας έτσι αντιγηραντική δράση. Άλλα παραδείγματα άλγεων σε αυτήν την κατηγορία αποτελούν οι “Fucus vesiculosus”, “Hizikia fusiformis”, “Sargassum muticum”, “Chlorella vulgaris”, “Haematococcus pluvialis” και “Undaria pinnatifida”. Σύμφωνα με έρευνες η άλγη “Ecklonia stolonifera”, παρουσιάζει υψηλότερη ανασταλτική επιρροή στον παράγοντα “factor-kappa B” (NF-κβ) και στην πρωτεΐνη “activator protein-1” (AP-1), τα οποία αποτελούν μεταγραφικούς παράγοντες του ενζύμου MMP-1, συγκριτικά με άλλα εκχυλίσματα φυκιών. Επιπλέον το εκχύλισμα μεθανόλης της άλγης “Corallina pilulifera”, είναι πλούσιο σε φλωροταννίνες, οι οποίες δρουν ως MMP αναστολείς και έτσι περιορίζουν την οξειδωση των ελευθέρων ριζών οξυγόνου (ROS) αναστέλλοντας την αποσύνθεση του κολλαγόνου. Την έκφραση του MMP περιορίζει και το εκχύλισμα της άλγης “Sargassum horneri”, το οποίο είναι πλούσιο σε “sargachromanol E”. Τέλος το βιοδραστικό “sargachromanol E” αναστέλλει τον σχηματισμό ελευθέρων ριζών οι οποίες επάγουν την υπεροξειδωση των λιπιδίων. Στον Πίν. 4.3.1 παρατίθενται οι άλγεις που έχουν αντιρυτιδικές ιδιότητες σύμφωνα με την βιβλιογραφία, τα χαρακτηριστικά βιοδραστικά/εκχυλίσματα τους, και ο μηχανισμός δράσης αυτών.[37, 43, 44, 48]

**Πίνακας 4.3.1:** είδη άλγεων, τα βιοδραστικά συστατικά/εκχυλίσματα τους και ο μηχανισμός δράσης τους.[37]

Είδος άλγης	Βιοδραστικό συστατικό/Εκχύλισμα	Μηχανισμός Δράσης
Καφέ άλγεις		
Bifurcaria bifurcata	“eleganonal”	δέσμευση ROS
Cystoseira barbata	λιποδιαλυτές βιταμίνες και καροτενοειδή	Αντιοξειδωτικά
Cystoseira foeniculacea	Πολυφαινόλες	δέσμευση ROS
Cystoseira hakodatensis	φαινόλη και φουκοξανθίνη	Αντιοξειδωτικά
Ecklonia cava	Φλωροταννίνες	δέσμευση ROS
Ecklonia Stolonifera	Φλωροταννίνες	αναστολή έκφρασης MMP
Fucus vesiculosus	Φουκοειδή	διέγερση παραγωγής κολλαγόνου
Fucus vesiculosus	Φουκοξανθίνη	πρόληψη οξειδωσης
Hizikia fusiformis	Φουκοστερόλη	αναστολή έκφρασης MMP
Hizikia fusiformis	Φουκοξανθίνη	δέσμευση ROS

<i>Laminaria ochroleuca</i>	Πολυφαινόλες	Αντιοξειδωτικά
<i>Macrocystis pyrifera</i>	Φλωροταννίνες	δέσμευση ROS
<i>Macrocystis pyrifera</i>	υαλουρονικό οξύ	αύξηση παραγωγής "syndecan-4"
<i>Saccharina latissimi</i>	Φαινόλες	δέσμευση ROS
<i>Sargassum fulvellum</i>	Φουκοξανθίνη	δέσμευση ROS
<i>Sargassum furcatum</i>	εκχύλισμα μεθανόλης	δέσμευση ROS
<i>Sargassum horneri</i>	"sargachromanol.E"	αναστολή έκφρασης MMP
<i>Sargassum muticum</i>	"tetraprenyltoluquinol chromane" μεροτερπενοειδές	δέσμευση ROS
<i>Sargassum siliquastrum</i>	Φουκοξανθίνη	μείωση παραγωγής ROS, που έχουν προκληθεί από έκθεση σε UVB
<i>Sargassum thunbergi</i>	"thunbergols"	δέσμευση ROS
<i>Sargassum vulgare</i>	εκχύλισμα μεθανόλης	αντιοξειδωτικό β-καροτένιο
<i>Turbinaria conoides</i>	λαμαρίνη, φουκοειδίνη, αλγινάτες	δέσμευση ROS
<i>Turbinaria ornate</i>	Φουκοξανθίνη	αναστολή έκφρασης MMP
<i>Undaria pinnatifida</i>	Φουκοξανθίνη	αναστολή έκφρασης MMP, αναστολή DPPH
Κόκκινες άλγεις		
<i>Bangia</i>	Εκχύλισμα	μείωση οξειδωτικού στρες
<i>Bryothamnion triquetrum</i>	εκχύλισμα μεθανόλης	δέσμευση ROS
<i>Chondrus canaliculatus</i>	πολυσακχαρίτες	δέσμευση ROS
<i>Corallina pilulifera</i>	εκχύλισμα μεθανόλης	περιορισμός οξείδωσης ελευθέρων ριζών
<i>Gelidium crinale</i>	λιποδιαλυτές βιταμίνες και καροτενοειδή	Αντιοξειδωτικά
<i>Gracilaria gracilis</i>	Φαινόλες	δέσμευση ROS
<i>Gracilariopsis lemaneiformis</i>	θειούχοι πολυσακχαρίτες	δέσμευση ROS
<i>Gracilaria Salicornia</i>	"2H- chromenyl"	δέσμευση ROS
<i>Jania rubens</i>	"glycosaminoglycan"	σύνθεση κολλαγόνου
<i>Laurencia caspica</i>	Φαινόλες	δέσμευση ROS
<i>Laurencia obtuse</i>	Πολυσακχαρίτες	δέσμευση ROS
<i>Meristotheca dakarensis</i>	"glycosaminoglycan"	σύνθεση κολλαγόνου
<i>Osmundaria obtusilo</i>	εκχύλισμα μεθανόλης	δέσμευση ROS
<i>Palmaria palmate</i>	MAA	αναστολή "collagenase"
<i>Porphyra haitanensis</i>	θειούχοι πολυσακχαρίτες	δέσμευση ROS
<i>Porphyra umbilicalis</i>	MAA	περιορισμός έκφρασης MMP
<i>Porphyra sp.</i>	MAA	αναστολή "collagenase"
<i>Pyropia Columbia</i>	Φαινόλες	δέσμευση ROS
<i>Pyropia yezoensis</i>	Πολυσακχαρίτες	προώθηση σύνθεσης κολλαγόνου

Rhodomela confervoides	Βρωμοφαινόλες	δέσμευση ROS
<b>Πειραματικό Μέρος</b>		

### Ενότητα 5 – Παραγωγή δερμοκαλλυντικών με βιοδραστικά συστατικά από φύκια

Στα πλαίσια της πρακτικής μου άσκησης εργάστηκα σε μια βιοτεχνία αρωμάτων στο τμήμα των εφαρμογών. Τον τελευταίο μήνα της πρακτικής μου και σε συνεργασία με την υπεύθυνη του τμήματος ασχολήθηκα με ορισμένες πρότυπες φόρμουλες καλλυντικών οι οποίες μου ανατέθηκαν να τις παρασκευάσω. Σκοπός μας ήταν να μελετήσουμε την συμβατότητα ορισμένων βιοδραστικών συστατικών από φύκια με διαφορετικές καλλυντικοτεχνικές μορφές. Τα προϊόντα σώματος που επιλέξαμε ήταν μια μάσκα, ένα απολεπιστικό σώματος, μια κρέμα και ένα λάδι. Τα εκχύλισματά άλγης που χρησιμοποιήθηκαν είχαν όλα αδυνατιστικές ιδιότητες. Τα δραστικά αυτά ήταν το εκχύλισμα της άλγης *Macrocystis Pyrifera*, το εκχύλισμα της άλγης *Ascophyllum nodosum*, η γλυκοξανθίνη, το μείγμα των *Laminaria Digitata*, *Lithothamnium*, *Calcareum*, *Fucus Vesiculosus* με καολίνη, το εκχύλισμα της άλγης *Fucus Vesiculosus* με *Caprylic/Capric* τριγλυκερίδια και το μείγμα πλανκτόν με *Caprylic/Capric* τριγλυκερίδια και τοκοφερόλη. Οι συνθέσεις και διαδικασίες παραγωγής των προϊόντων αναλύονται παρακάτω.

#### 5.1. Slimming Body Wrap Mask

**Πίνακας 5.1:** Πρωτότυπη κοσμητολογική συνταγή για την μάσκα

Συστατικά	Ιδιότητα	% w/w
Απιονισμένο νερό	Διαλύτης	64.7
Polyacrylate Crosspolymer	Πηκτικό	0.2
Glycerin	Υγροσκοπικό	5.0
Aloe Vera Juice	Ενυδατικό δραστικό	1%
Pentylene Glycol	Υγροσκοπικό	3.0
Disodium EDTA	χημική ένωση	0.1
Ascophyllum Nodosum Powder	Δραστικό	7.0
Mix: Laminaria Digitata, Lithothamnium, Calcareum, Fucus Vesiculosus, Kaolin	Δραστικό	18.0
Phenoxyethanol+Ethylhexylglycerin	Συντηρητικό	1.0



Το προϊόν αυτό είναι μια πολική μάσκα σώματος και περιέχει βιοδραστικά συστατικά από φύκια με αδυνατιστικές ιδιότητες. Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ένας αναλυτικός ζυγός, ένας ομογενοποιητής και ένας μαγνητικός αναδευτήρας.

### **Πορεία εργασίας**

Σε ένα ποτήρι ζέσεως βάζουμε το νερό με τον πηκτοματοποιητή και το αφήνουμε για ένα χρονικό διάστημα στον μαγνητικό αναδευτήρα μέχρι να ενυδατωθεί το πολυμερές. Στην συνέχεια μεταφέρεται για λίγα λεπτά στον ομογενοποιητή και το αφήνεται μετά ξανά στην πλάκα. Ακολούθως προστίθεται με τη σειρά η γλυκερίνη, ο χυμός αλόης, ο διαλύτης και η χηλική ένωση. Στη συνέχεια ρίχνουμε τα δύο δραστικά, τα οποία είναι σε μορφή σκόνης και αναδύουμε καλά με μεταλλική ράβδο. Τέλος προσθέτουμε το συντηρητικό.

### 5.2. Slimming Whipped Butter Scrub

**Πίνακας 5.2:** Πρωτότυπη κοσμητολογική συνταγή για το προϊόν απολέπισης

<b>Συστατικά</b>	<b>Ιδιότητα</b>	<b>% w/w</b>
Caprylic/Capric Triglycerides	Μαλακτικό	17.0
Vegetable Silicone	Μαλακτικό	6.0
Isopropyl myristate	Μαλακτικό	6.0
Cetearyl Glucoside	Γαλακτωματοποιητής	8.0
Cetearyl Alcohol	Γαλακτωματοποιητής	6.0
Shea Butter	Μαλακτικό	20.0
Cocoa Butter	Μαλακτικό	20.0
Polysorbate 20	Διαλύτης	12.0
Tocopherol	Αντιοξειδωτικό	1.0
Algae Extract: Caprylic/Capric Triglycerides, Fucus Vesiculous extract	Δραστικό	1.0

Mix: Caprylic/Capric Triglycerides + Plankton + Tocopherol	Δραστικό	3.0
--	----------	-----

Το προϊόν αυτό είναι ένα λιπαρό μείγμα αναμιγμένο με κόκκους αλατιού, οι οποίοι του δίνουν την λειτουργία δερμοαπόξεσης. Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ένας ομογενοποιητής, ένας αναλυτικός ζυγός και ένας θερμαινόμενος ηλεκτρικός αναδευτήρας.

### **Πορεία εργασίας**

Σε ένα ποτήρι ζέσεως προσθέτουμε τα Caprylic/Capric Triglycerides, Vegetable Silicone, Isopropyl myristate, Cetearyl Glucoside, Cetearyl Alcohol, Shea Butter και Cocoa Butter, ενώ αυτό βρίσκεται στον αναδευτήρα. Απαιτείται υψηλή θέρμανση ώστε να τακούν τα συστατικά (Cetearyl Glucoside, Cetearyl Alcohol). Στη συνέχεια το μεταφέρουμε στον ομογενοποιητή και το χτυπάμε αρκετές φορές, για λίγα δευτερόλεπτα, ενώ το αφήνουμε να κρυώσει σε RT μετά από κάθε φορά. Αφού πέσει η θερμοκρασία του προσθέτουμε τον διαλύτη και χτυπάμε ξανά στον ομογενοποιητή. Τέλος προσθέτουμε το αντιοξειδωτικό και τα δραστικά και ανακατεύουμε με ράβδο.

### 5.3. Slimming Dry oil

**Πίνακας 5.3:** Πρωτότυπη κοσμητολογική συνταγή για το λάδι

Συστατικά	Ιδιότητα	% w/w
Undecane + Tridecene	Μαλακτικό	39
Coconut oil	Μαλακτικό	15
Vegetable Silicone	Μαλακτικό	5
Isopropyl myristate	Μαλακτικό	10
Dicaprylyl Carbonate	Μαλακτικό	10
Dicaprylyl ether	Μαλακτικό	10
Argania spinosa kernel oil	Μαλακτικό	5

Mix: Caprylic/Capric Triglycerides + Plankton + Tocopherol	Δραστικό	3
Tocopherol	Αντιοξειδωτικό	1
Vitamin E	Αντιοξειδωτικό	1
Algae Extract: Caprylic/Capric Triglycerides, Fucus Vesiculous extract	Δραστικό	1

Το προϊόν αυτό είναι ένα λάδι. Για την παρασκευή του χρειάστηκαν ένας αναλυτικός ζυγός και ένας θερμαινόμενος ηλεκτρικός αναδευτήρας.

#### Πορεία εργασίας

Τοποθετούμε ένα ποτήρι ζέσεως πάνω στον θερμαινόμενο αναδευτήρα και τον θέτουμε σε υψηλή θέρμανση. Προσθέτουμε τα συστατικά διαδοχικά με την σειρά που φαίνονται στον πίνακα. Πρώτα τα μαλακτικά συστατικά " Undecane + Tridecene", "Coconut oil", "Vegetable Silicone", "Isopropyl myristate", "Dicaprylyl Carbonate" και "Dicaprylyl ether" και "Argania spinosa kernel oil", έπειτα τα δραστικά και τέλος τα αντιοξειδωτικά τοκοφερόλη και βιταμίνη E.

#### 5.4 Slimming Body Cream

**Πίνακας 5.4:** Πρωτότυπη κοσμητολογική συνταγή για την κρέμα

	Συστατικά	Ιδιότητα	%w/w
Υδατική Φάση	Απιονισμένο νερό	Διαλύτης	56,3
	Tetrasodium EDTA	χηλικός παράγοντας	0,1
	Glycerin	υγροσκοπική ουσία	3,0
	Xanthan Gum	Πηκτικό	0,5
Λιπαρή Φάση	Isopropyl myristate	Μαλακτικό	4,0
	Paraffinum liquidum	Μαλακτικό	4,0

	Caprylic/Capric Triglycerides	Μαλακτικό	4,0
	Dimethicone	Μαλακτικό	0,5
	Cetearyl Glucoside+ Sorbitan Olivat+ Cetearyl Alcohol	Γαλακτωματοποιητής	4,0
	Behenyl Alcohol	πηκτικό(Viscosity builder)	2,0
	Theobroma Cacao (Cocoa) Seed Butter	Μαλακτικό	1,0
	Sodium Polyacrylate	Πηκτικό	0,6
	Macrocystis Pyrifera extract	Δραστικό	10,0
	Ascophyllum nodosum extract	Δραστικό	3,0
	Glycoxanthine	Δραστικό	5,0
	Phenoxyethanol + Ethylhexylglycerin	Αντιοξειδωτικό	1,0
	Citric acid/Sodium Hydroxide	ρύθμιση pH	1,0

Το προϊόν αυτό είναι ένα ο/w γαλάκτωμα. Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ένας αναλυτικός ζυγός, ένας ομογενοποιητής και δύο θερμαινόμενοι μαγνητικοί αναδευτήρες.

#### **Πορεία εργασίας**

Παίρνουμε δύο ποτήρια ζέσεως και τοποθετούμε ένα στον κάθε θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα, αφού ζυγίσουμε το απόβαρο του ποτηριού στο οποίο θα πραγματοποιήσουμε την γαλακτωματοποίηση (υγρή φάση). Στο ένα προσθέτουμε

διαδοχικά τα συστατικά της λιπαρής και στο άλλο της υδατικής φάσης. Η σειρά είναι εκείνη με την οποία παρατίθενται στον παραπάνω πίνακα. Εξαίρεση αποτελούν η γλυκερίνη και το Xanthan gum, τα οποία αναδεύουμε πρώτα μεταξύ τους σε ένα ξεχωριστό ποτήρι και έπειτα τα προσθέτουμε στην υδατική φάση. Οι δύο φάσεις θερμαίνονται έως τους 80 °C περίπου και αφού βεβαιωθούμε πως βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασίας μεταφέρουμε τα ποτήρια στον ομογενοποιητή. Ρίχνουμε με σταθερό ρυθμό την λιπαρή φάση μέσα στην υδατική και αναδεύουμε για αρκετή ώρα μέχρι να ολοκληρωθεί η γαλακτωματοποίηση. Ο ομογενοποιητής ρυθμίζεται στις 3700 στροφές. Αφήνουμε το γαλάκτωμα να πήξει σε θερμοκρασία δωματίου και όταν φτάσει σε RT προσθέτουμε τα δραστικά συστατικά και το συντηρητικό (Phenoxyethanol + Ethylhexylglycerin). Στη συνέχεια μετράμε το pH, το οποίο πρέπει να βρίσκεται μεταξύ 5,5-6,5 και προσθέτουμε κιτρικό οξύ ή Sodium Hydroxide, ανάλογα με το αν χρειάζεται να μειωθεί ή αυξηθεί αντίστοιχα. Τέλος ζυγίζουμε το γαλάκτωμα και αφαιρούμε από αυτήν την τιμή το απόβαρο του ποτηριού, υπολογίζοντας έτσι την ποσότητα νερού που εξατμίστηκε κατά την θέρμανση, την οποία και προσθέτουμε.

#### 5.5. Συμπεράσματα

Έπειτα από την παρασκευή τους τοποθετήθηκαν δείγματα από το κάθε προϊόν σε συνθήκες RT (θερμοκρασία δωματίου), 37°C, 45°C, 0°C και υπό φως. Στις συνθήκες αυτές αφήθηκαν για 40 μέρες, ενώ πραγματοποιήθηκε και accelerated test διάρκειας ενός μήνα. Το accelerated test περιλαμβάνει την συνεχή αλλαγή των συνθηκών στις οποίες βρίσκονται τα δείγματα, ώστε να παρατηρηθεί η σταθερότητα τους στις πιο αντίξωες καταστάσεις. Αν ένα προϊόν έχει καλά αποτελέσματα μετά και από τον τρίτο μήνα του accelerated test, μπορεί να θεωρηθεί πως θα είναι σταθερό, σε οποιοσδήποτε συνθήκες και αν βρεθεί, μέχρι να φτάσει στον καταναλωτή. Πιο συγκεκριμένα τα δείγματα εναλλάσσονται ανά μια εβδομάδα, μεταξύ 45 °C και 0 °C. Έπειτα από την ολοκλήρωση του ενός μήνα λαμβάνονται μετρήσεις για το ιξώδες(η), το pH, στην περίπτωση των υδατικών προϊόντων και παρατηρούνται ακόμα το χρώμα η οσμή και η σύσταση των προϊόντων. Στην περίπτωση της κρέμας πραγματοποιήθηκε και φυγοκέντρηση.

- Slimming Body Wrap Mask

Οι αρχικές μετρήσεις που λήφθηκαν ήταν οι εξής: n = 218400 για ταχύτητα 2,5 RPM, 90% με spindle 64 / pH 7,78 / χρώμα και οσμή όπως του χύματος / σύσταση σαν πάστα.

Έπειτα από ένα μήνα: το προϊόν είναι πολύ πηκτό και δεν μπορεί να τοποθετηθεί ομοιογενώς σε δοχείο, χωρίς φυσαλίδες αέρα ενδιάμεσα, συνεπώς δεν μπορεί να ληφθεί μέτρηση του ιξώδους / pH 7,83 / οσμή λιγότερο έντονη / χρώμα αρκετά πιο σκούρο καφέ.

- Slimming Whipped Butter Scrub

Οι αρχικές μετρήσεις που λήφθηκαν ήταν οι εξής: n = 367100 για ταχύτητα 0,3 RPM, 91,8% με spindle 63 / χρώμα υποκίτρινο / έντονη μυρωδιά αχιβάδας / σύσταση σαν βούτυρο.

Έπειτα από ένα μήνα: το προϊόν είναι πολύ πηκτό και δεν μπορεί να τοποθετηθεί ομοιογενώς σε δοχείο, χωρίς αέρα ενδιάμεσα, συνεπώς δεν μπορεί να ληφθεί μέτρηση του ιξώδους / οσμή λιγότερο έντονη / χρώμα ίδιο.

- Slimming Dry oil

Οι αρχικές παρατηρήσεις ήταν οι εξής: χρώμα όπως του ελαιόλαδου / μυρωδιά αχιβάδας / σύσταση όπως διαυγές λάδι

Έπειτα από ένα μήνα: χρώμα γίνεται πιο σκούρο πορτοκαλί / μυρωδιά και σύσταση σταθερά

- Slimming Body Cream

Οι αρχικές μετρήσεις που λήφθηκαν ήταν οι εξής: n = 195200 για ταχύτητα 6 RPM, 97,3% με spindle 63 / pH 5,51 / χρώμα off - white / μυρωδιά αλδεΐδης / σύσταση κρέμας που ρέει.

Έπειτα από ένα μήνα n = 28940 για ταχύτητα 4 RPM, 95,7% με spindle 63 / pH 5,04 / χρώμα ροή και σύσταση σταθερά / η φυγοκέντρηση έδωσε ομοιογενές σταθερό γαλάκτωμα

## 5.6. Αρωματισμός

Κοινό χαρακτηριστικό των δραστικών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η δυσάρεστη και έντονη οσμή τους, η οποία μεταφέρεται και στο τελικό προϊόν, κυρίως στην περίπτωση της μάσκας και του απολεπιστικού. Το γεγονός αυτό ενδέχεται να επηρεάσει την επιτυχία των προϊόντων στην αγορά, καθώς οι καταναλωτές θα προτιμήσουν ένα αντίστοιχο προϊόν με καλύτερη οσμή. Για αυτό το λόγο παρασκευάστηκαν επιπλέον δείγματα των προϊόντων στα οποία έγιναν προσπάθειες αρωματισμού. Στην περίπτωση της κρέμας η οσμή καλύφθηκε ικανοποιητικά με την εφαρμογή αρώματος 0,5% w/w. Στην περίπτωση του λαδιού η οσμή καλύφθηκε ικανοποιητικά με την εφαρμογή αρώματος 1% w/w. Για την μάσκα και το απολεπιστικό έγιναν δοκιμές αρωματισμού μέχρι και σε ποσοστό 5%, που είναι το επιτρεπτό όριο, αλλά τα αποτελέσματα δεν ήταν ικανοποιητικά. Για αυτό τον λόγο ήταν απαραίτητη η χρήση ενός odour absorber(OD.AB.). Για την μάσκα χρειάστηκαν OD.AB. 2,5% w/w και άρωμα 2% w/w για να καλυφθεί η οσμή ικανοποιητικά και για το απολεπιστικό χρειάστηκαν OD.AB. 1,5% και άρωμα 2% w/w.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. C.VAN DEN HOEK; D.G.MANN; H.M.JAHNS. Algae: an introduction to phycology. *Cambridge University Press*, 9-16.(1995).
2. E. Romera; F. González; A. Ballester; M.L. Blázquez; J.A. Muñoz. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresource Technology*, 98(17), 3344-3353. (2007). Madrid, Spain.
3. ΖΑΧΟΥ ΔΗΜΗΤΡΑ. ΤΑ ΦΥΚΙΑ ΣΤΟΝ ΤΟΜΕΑ ΤΗΣ ΑΙΣΘΗΤΙΚΗΣ -ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ. ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ, ΣΧΟΛΗ ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΩΝ ΥΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΝΟΙΑΣ, ΤΜΗΜΑ ΑΙΣΘΗΤΙΚΗΣ – ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑΣ.(2007). Θεσσαλονίκη.
4. Graham, L. E.; Graham, J. M. & Wilcox, L. W. Algae (Second). San Francisco: Benjamin Cummings. (2009).
5. Surabhi Joshi; Roshani Kumari; Vivek N. Upasani (2018). Applications of Algae in Cosmetics: An Overview. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 7(2). (2018). India.
6. Charles D. Amsler. Algal Chemical Ecology. Birmingham. University of Alabama. Springer. (2008).
7. Maryam Anis; Salman Ahmed; Mohtasheem Hasan. Algae as nutrition, medicine and cosmetic: The forgotten history, present status and future trends. *WORLD JOURNAL OF PHARMACY AND PHARMACEUTICAL SCIENCES*, 6(6), 1934-1959. (2017). Pakistan.
8. Farid Mena; Udari Wijesinghe; Gobika Thiripuranathar; Norah A. Althobaiti; Aishah E. Albalawi; Barkat Ali Khan; Bouzid Mena. *Marine Algae-Derived Bioactive Compounds: A New Wave of Nanodrugs*. (2021).
9. Liu, L.; Heinrich, M.; Myers, S. & Dworjanyn, S. A. Towards a better understanding of medicinal uses of the brown seaweed Sargassum in Traditional Chinese Medicine: A phytochemical and pharmacological review. *Journal of Ethnopharmacology*, 142(3), 591–619. (2012). doi:10.1016/j.jep.2012.05.046
10. Cotas, J.; Leandro, A.; Monteiro, P.; Pacheco, D.; Figueirinha, A.; Gonçalves, A. M. M.; Pereira, L. Seaweed Phenolics: From Extraction to Applications. *Marine Drugs*, 18(8), 384. (2020). doi:10.3390/md18080384



11. Saewan, N. & Jimtaisong, A. Natural products as photoprotection. *Journal of Cosmetic Dermatology*, 14(1), 47–63. (2015). doi:10.1111/jocd.12123
12. Pallela, R.; Na-Young, Y. & Kim, S.-K. Anti-photoaging and Photoprotective Compounds Derived from Marine Organisms. *Marine Drugs*, 8(4), 1189–1202. (2010). doi:10.3390/md8041189
13. Hermund, D. B.; Torsteinsen, H.; Vega, J.; Figueroa, F. L. & Jacobsen, C. Screening for New Cosmeceuticals from Brown Algae *Fucus vesiculosus* with Antioxidant and Photo-Protecting Properties. *Marine drugs*, 20(11), 687. (2022). <https://doi.org/10.3390/md20110687>
14. Aziz, E.; Batool, R.; Khan, M. U.; Rauf, A.; Akhtar, W.; Heydari, M.; Rehman, S.; Shahzad, T.; Malik, A.; Mosavat, S. H.; Plygun, S. & Shariati, M. A. An overview on red algae bioactive compounds and their pharmaceutical applications. *Journal of complementary & integrative medicine*. (2020). <https://doi.org/10.1515/jcim-2019-0203>
15. Gupta, A. K.; Seth, K.; Maheshwari, K.; Baroliya, P. K.; Meena, M.; Kumar, A.; Vinayak, V. & Harish. Biosynthesis and extraction of high-value carotenoid from algae. *Frontiers in bioscience (Landmark edition)*, 26(6), 171–190. (2021). <https://doi.org/10.52586/4932>
16. Maliki, I. M.; Misson, M.; Teoh, P. L.; Rodrigues, K. F. & Yong, W. T. L. Production of Lectins from Marine Algae: Current Status, Challenges, and Opportunities for Non-Destructive Extraction. *Marine drugs*, 20(2), 102. (2022). <https://doi.org/10.3390/md20020102>
17. Morales-Rodríguez, A.; Pérez-López, M.; Puigpelat, E.; Sahuquillo, À.; Barrón, D. & López-Sánchez, J. F. Arsenosugar extracted from algae: Isolation by anionic exchange solid-phase extraction. *Journal of chromatography, A*, 1684. (2022). <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463549>
18. Kadam, S. U.; Tiwari, B. K. & O'Donnell, C. P. Application of novel extraction technologies for bioactives from marine algae. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(20), 4667–4675. (2013). <https://doi.org/10.1021/jf400819p>

19. Carreira-Casais, A.; Otero, P.; Garcia-Perez, P.; Garcia-Oliveira, P.; Pereira, A. G.; Carpena, M.; Soria-Lopez, A.; Simal-Gandara, J. & Prieto, M. A.. Benefits and Drawbacks of Ultrasound-Assisted Extraction for the Recovery of Bioactive Compounds from Marine Algae. *International journal of environmental research and public health*, 18(17), 9153. (2021). <https://doi.org/10.3390/ijerph18179153>
20. Generalić Mekinić, I.; Skroza, D.; Šimat, V.; Hamed, I.; Čagalj, M. & Popović Perković, Z. Phenolic Content of Brown Algae (Pheophyceae) Species: Extraction, Identification, and Quantification. *Biomolecules*, 9(6), 244. (2019). <https://doi.org/10.3390/biom9060244>
21. Romera, E.; González, F.; Ballester, A.; Blázquez, M. L. & Muñoz, J. A. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresource Technology*, 98(17), 3344–3353. (2007). doi:10.1016/j.biortech.2006.09.02
22. Wijesinghe W.A.J.P.; Jeon, YJ. Biological activities and potential cosmeceutical applications of bioactive components from brown seaweeds: a review. *Phytochem Rev* **10**, 431–443 (2011). <https://doi.org/10.1007/s11101-011-9214-4>
23. Ponce, N. M. A.; Pujol, C. A.; Damonte, E. B.; Flores, M. L. & Stortz, C. A. Fucoidans from the brown seaweed *Adenocystis utricularis*: extraction methods, antiviral activity and structural studies. *Carbohydrate Research*, 338(2), 153–165. (2003) doi:10.1016/s0008-6215(02)00403-2
24. Al-Dulaimi, Omar; Mostafa E. Rateb; Andrew S. Hursthouse; Gary Thomson; Mohammed Yaseen. The Brown Seaweeds of Scotland, Their Importance and Applications. *Environments*, 8(6), 59. (2021). <https://doi.org/10.3390/environments8060059>
25. Wang, Lei; Thilina U. Jayawardena; Hye-Won Yang; Hyo-Geun Lee; You-Jin Jeon. The Potential of Sulfated Polysaccharides Isolated from the Brown Seaweed *Ecklonia maxima* in Cosmetics: Antioxidant, Anti-melanogenesis, and Photoprotective Activities *Antioxidants*, 9(8), 724. (2020). <https://doi.org/10.3390/antiox9080724>
26. Susano, Patrícia; Joana Silva; Celso Alves; Alice Martins; Helena Gaspar; Susete Pinteus; Teresa Mouga; Márcia Ines Goetttert; Željko Petrovski; Luís B. Branco. Unravelling the Dermatological Potential of the Brown Seaweed *Carpomitra costata*. *Marine Drugs*, 19(3), 135. (2021). <https://doi.org/10.3390/md19030135>

27. Simpi, C. C.; Nagathan, C. V.; Karajgi, S. R. & Kalyane, N. V. Evaluation of marine brown algae *Sargassum ilicifolium* extract for analgesic and anti-inflammatory activity. *Pharmacognosy research*, 5(3), 146–149. (2013). <https://doi.org/10.4103/0974-8490.112413>
28. Matos, Gabriela S.; Sara G. Pereira; Zlatina A. Genisheva; Ana Maria Gomes; José A. Teixeira; Cristina M. R. Rocha. Advances in Extraction Methods to Recover Added-Value Compounds from Seaweeds: Sustainability and Functionality. *Foods* 10(3), 516. (2021). <https://doi.org/10.3390/foods10030516>
29. Ale, Marcel Tutor; Jørn D. Mikkelsen; Anne S. Meyer. Important Determinants for Fucoidan Bioactivity: A Critical Review of Structure-Function Relations and Extraction Methods for Fucose-Containing Sulfated Polysaccharides from Brown Seaweeds. *Marine Drugs*, 9(10), 2106-2130. (2011). <https://doi.org/10.3390/md9102106>
30. Chuan-Fa Chang; Jia-Fu Pan; Chun-Nan Lin; I-Lin Wu; Chi-Huey Wong; Chun-Hung Lin. Rapid characterization of sugar-binding specificity by in-solution proximity binding with photosensitizers". *Glycobiology*, 21(7), 895–902, (2011).
31. Gilles Bedoux; Kevin Hardouin; Anne Sophie Burlot; Nathalie Bourgougnon. Bioactive Components from Seaweeds: Cosmetic Applications and Future Development. *Advances in Botanical Research*, vol 71, ISSN 0065-2296. (2014).
32. HJoanna Fabrowska; Bogusława Łęska; Grzegorz Schroeder; Beata Messyasz; Marta Pikosz. Biomass and Extracts of Algae as Material for Cosmetics. *Marine Algae Extracts: Processes, Products, and Applications*, First Edition. (2015).
33. Sparr Eskilsson, C. & Björklund, E. Analytical-scale microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography A*, 902(1), 227–250. (2000). doi:10.1016/s0021-9673(00)00921-3
34. Gharekhani, Mehdi; Ghorbani, Mohammad & RASOULNEJAD, N. Microwave-assisted extraction of phenolic and flavonoid compounds from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn leaves as compared with ultrasound-assisted extraction. *Latin American applied research*, vol 42, 305-310. (2012).
35. Alvarez-Rivera, G.; Bueno, M.; Ballesteros-Vivas, D.; Mendiola, J. A. & Ibañez, E. Pressurized Liquid Extraction. *Liquid-Phase Extraction*, 375–398. (2020). doi:10.1016/b978-0-12-816911-7.00013-x

36. Kolarsick, P. A. J.; Kolarsick, M. A. & Goodwin, C. Anatomy and Physiology of the Skin. *Journal of the Dermatology Nurses' Association*, 3(4), 203–213. (2011). doi:10.1097/jdn.0b013e3182274a98
37. Krishnapriya Thiagarasaiyar; Bey-Hing Goh; You-Jin Jeon; Yoon-Yen Yow 1. Algae Metabolites in Cosmeceutical: An Overview of Current Applications and Challenges. *Marine Drugs*, 18, 323. (2020). doi:10.3390/md18060323
38. Mohammed Shariful Azam; Jinkyung Choi; Min-Sup Lee; Hyeung-Rak Kim. Hypopigmenting Effects of Brown Algae-Derived Phytochemicals: A Review on Molecular Mechanisms. *Marine Drugs*, 15, 297.(2017). doi:10.3390/md15100297
39. Δήμητρα Παρίση. ΔΙΑΤΑΡΑΧΕΣ ΤΗΣ ΜΕΛΑΓΧΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΔΕΡΜΑΤΟΣ – ΦΩΤΟΠΡΟΣΤΑΣΙΑ. ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΣΧΟΛΗ ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΩΝ ΥΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΝΟΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΑΙΣΘΗΤΙΚΗΣ – ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑΣ. Θεσσαλονίκη, 2009.
40. ΒΑΣΙΛΕΙΑΔΗΣ ΜΙΧΑΛΗΣ. ΑΝΑΤΟΜΙΑ ΤΟΥ ΔΕΡΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΑΛΛΑΓΕΣ ΠΟΥ ΥΦΙΣΤΑΤΑΙ ΑΥΤΟ ΣΤΗΝ ΤΡΙΤΗ ΗΛΙΚΙΑ. ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΣΧΟΛΗ ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΩΝ ΥΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΝΟΙΑΣ ΤΜΗΜΑ ΑΙΣΘΗΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑΣ. ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, 2014.
41. Panzella L, Napolitano A. Natural and Bioinspired Phenolic Compounds as Tyrosinase Inhibitors for the Treatment of Skin Hyperpigmentation: Recent Advances. *Cosmetics*, 6(4),57. (2019) <https://doi.org/10.3390/cosmetics6040057>
42. Ευαγγελία Ε. Πρωτόπαπα. ΦΥΣΙΟΠΑΘΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΘΕΡΑΠΕΥΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΡΑΧΩΝ ΤΗΣ ΤΡΙΧΟΦΥΙΑΣ, 31-38. (2004)
43. Anthony Du Vivier. Κλινική Δερματολογία, 447 – 756. (2012).
44. R. Rox Anderson John A. Parrish. The optics of human skin. *The journal of Investigative Dermatology*, 77, 13-19. (1981).
45. Takanori Igarashi; Ko Nishino; Shree K. Nayar. The Appearance of Human Skin. Technical Report: CUCS-024-05, Department of Computer Science, Columbia University, New York, USA. (2005). June.
46. C. Couteau; L. Coiffard. Seaweed Application in Cosmetics. *Seaweed in Health and Disease Prevention*, chapter 14, 423-439. (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-802772-1.00014-2> 423 C

47. Kordjazi, M.; Etemadian, Y.; Shabanpour, B.; Pourashouri, P. Chemical composition antioxidant and antimicrobial activities of fucoidan extracted from two species of brown seaweeds (*Sargassum ilicifolium* and *Sargassum angustifolium*) around Qeshm Island. *Iranian Journal of Fisheries Sciences*, 18(3), 457-475. (2019) DOI: 10.22092/IJFS.2018.115491
48. Marcel Tutor Ale; Anne S. Meyer. Fucoidans from brown seaweeds: an update on structures, extraction techniques and use of enzymes as tools for structural elucidation. *The Royal Society of Chemistry*. (2013). <https://doi.org/10.1039/C3RA23373A>
49. Amit G. Pandya, MD; Ian L. Guevara, MD. DISORDERS OF HYPERPIGMENTATION. *DERMATOLOGIC CLINICS*, 18(1). (2000)
50. J. Regan Thomas; Tatiana K. Dixon; Tapan K. Bhattacharyya. Effects of Topicals on the Aging Skin Process. *Facial Plast Surg Clin*, 55-60. (2013). <https://doi.org/10.1016/j.fsc.2012.11.009>
51. D. A. DANIELSON. WRINKLING OF THE HUMAN SKIN. *J. Biomechanics*, vol 10, 201-204. (1977).
52. Does a microwave resonantly excite the rotational levels when cooking? <https://physics.stackexchange.com/questions/38251/does-a-microwave-resonantly-excite-the-rotational-levels-when-cooking>
53. W. Lindsey Zemke-White; Ohno, M. World seaweed utilisation: An end-of-century summary. *Journal of Applied Phycology*, 11(4), 369–376. (1999). doi:10.1023/a:1008197610793

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

- Εικόνα 1: Διαφορετικά σωματότυπα άλγερων [4]  
<https://archive.org/details/algae0000grah/page/n22/mode/1up?view=theater>
- Εικόνα 2 : Ο κύκλος ζωής του γένους "Porphyra tenera" [1]  
<https://archive.org/details/algaeintroductio0000hoek/page/n1/mode/1up?view=theater>
- Εικόνα 3: Ο κύκλος ζωής του γένους "Dictyota dichotoma" [1]  
<https://archive.org/details/algaeintroductio0000hoek/page/n1/mode/1up?view=theater>
- Εικόνα 4: Το γένος "Merismopedia", των κυανοβακτηριδίων [4]  
<https://archive.org/details/algae0000grah/page/n22/mode/1up?view=theater>
- Εικόνα 5: Το γένος "Emiliana", των Απτόφυτων. [4]  
<https://archive.org/details/algae0000grah/page/n22/mode/1up?view=theater>
- Εικόνα 6: Χαρακτηριστική Χημεία των "Rhodophyta" [6]  
<https://archive.org/details/algalchemicaleco0000unse/page/n12/mode/1up?view=theater>
- Εικόνα 7: Χαρακτηριστική Χημεία των "Phaeophyta"[6]  
<https://archive.org/details/algalchemicaleco0000unse/page/n12/mode/1up?view=theater>
- Εικόνα 8: Χημικές δομές Φλωροταννινών [10]  
<https://www.mdpi.com/1660-3397/18/8/384>
- Εικόνα 9: Χημικές δομές Βρωμοφαινολών [10]  
<https://www.mdpi.com/1660-3397/18/8/384>
- Εικόνα 10: Βασικές δομές φλαβονοειδών ενώσεων που βρίσκονται στις άλγεις [10]  
<https://www.mdpi.com/1660-3397/18/8/384>
- Εικόνα 11: Βασικές τάξεις φαινολικών τερπενοειδών στις άλγεις [10]  
<https://www.mdpi.com/1660-3397/18/8/384>
- Εικόνα 12: Βασικές δομές ΜΑΑ: [10]  
<https://www.mdpi.com/1660-3397/18/8/384>
- Εικόνα 13: Απεικόνιση ηλεκτρομαγνητικού μικροκύματος [52]  
<https://physics.stackexchange.com/questions/38251/does-a-microwave-resonantly-excite-the-rotational-levels-when-cooking>
- Εικόνα 14: Ο εξοπλισμός της "Microwave – Assisted Extraction" (MAE) [34]  
[https://www.researchgate.net/publication/259452213\\_Microwave-](https://www.researchgate.net/publication/259452213_Microwave-)

assisted extraction of phenolic and flavonoid compounds from Eucalyptus camaldulens is Dehn leaves as compared with ultrasound-assisted extraction

- Εικόνα 15: Σχηματικό διάγραμμα του εξοπλισμού της Ultraside-Assisted Extraction (UAE)  
[18] <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23634989/>
- Εικόνα 16: Σχηματικό διάγραμμα του εξοπλισμού της Υπερκρίσιμης εκχύλισης (SFE)  
[18]  
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23634989/>
- Εικόνα 17: Σχηματική απεικόνιση του εξοπλισμού του “Pressurized Liquid Extraction” (PLE) [35]  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B978012816911700013X>
- Εικόνα 18: Οι βασικές στιβάδες του δέρματος (επιδερμίδα – χόριο – υπόδερμα)[36]  
<https://www.semanticscholar.org/paper/Anatomy-and-Physiology-of-the-Skin-Kolarsick-Kolarsick/e438ad9b53321bc162acd89e0d057a8db0f4d67d>
- Εικόνα 19: Χέρι ηλικιωμένου ατόμου με υπερμελάγχρωση [39]  
[http://www.eureka.teithe.gr/jspui/bitstream/123456789/7092/2/Parisi\\_Dimitra.pdf](http://www.eureka.teithe.gr/jspui/bitstream/123456789/7092/2/Parisi_Dimitra.pdf)
- Εικόνα 20: Αριστερά: νεανικό δέρμα, Δεξιά: γηρασμένο δέρμα[40]  
[http://eureka.teithe.gr/jspui/bitstream/123456789/7203/1/Vasileiadis\\_Mixalis.pdf](http://eureka.teithe.gr/jspui/bitstream/123456789/7203/1/Vasileiadis_Mixalis.pdf)

#### ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

- Πίνακας 1.2: Τα φωτοαπορροφητικά πιγμέντα των άλγεων[1]
- Πίνακας 1.4.1: Διαφορετικά είδη άλγεων, η οικογένεια στην οποία ανήκουν και το πρωτεϊνικό τους περιεχόμενο (DMB)
- Πίνακας 1.4.2: Γένη κόκκινων φυκιών, η οικογένεια στην οποία ανήκουν και οι χαρακτηριστικοί δευτερογενείς μεταβολίτες τους.[6]
- Πίνακας 1.4.3: Γένη καφέ άλγεων, η κύρια κατηγορία μεταβολιτών και οι χαρακτηριστικοί δευτερογενείς μεταβολίτες [6]
- Πίνακας 2.1: Οι βασικές κατηγορίες πολυσακχαριτών των άλγεων, οι κύριες-άλγεις στις οποίες βρίσκονται και οι εφαρμογές του.[32]

- Πίνακας 2.2.2: Χαρακτηριστικά είδη άλγεων, οι λεκτίνες τους, η Η/С δομική εξειδίκευση τους, και οι σημειωμένες εφαρμογές τους. [16]
- Πίνακας 2.3.7: Οι βασικές κατηγορίες φαινολών, που βρίσκονται στις άλγεις και οι βιοδραστικές ιδιότητες τους. [10]
- Πίνακας 2.4: Οι βασικές κατηγορίες λιπιδίων των άλγεων, οι κύριες άλγεις στις οποίες περιλαμβάνονται και οι κοσμητολογικές εφαρμογές τους.[32]
- Πίνακας 2.5: Οι βασικές κατηγορίες πιγμέντων των άλγεων, οι κύριες άλγεις στις οποίες υπάρχουν και οι εφαρμογές τους.
- Πίνακας 3.1: Οι ιδανικές συνθήκες рН και θερμοκρασίας για κάποια χαρακτηριστικά ένζυμα της ΕΑΕ.[18]
- Πίνακας 4.2.1: είδη άλγεων, τα βιοδραστικά συστατικά/εκχυλίσματα τους και ο μηχανισμός δράσης τους. [37]Πίνακας 4.3.1: είδη άλγεων, τα βιοδραστικά συστατικά/εκχυλίσματα τους και ο μηχανισμός δράσης τους.[37]
- Πίνακας 5.1: Πρωτότυπη κοσμητολογική συνταγή για την μάσκα
- Πίνακας 5.2: Πρωτότυπη κοσμητολογική συνταγή για το προιόν απολέπισης
- Πίνακας 5.3: Πρωτότυπη κοσμητολογική συνταγή για το λάδι
- Πίνακας 5.4: Πρωτότυπη κοσμητολογική συνταγή για την κρέμα