

УДК 668.393.51:582.273

**Оптимальные условия предварительной обработки
биомассы и экстракции агара из вьетнамских красных
водорослей *Gracilaria tenuistipitata* и *Gracilariaopsis bailiniae****T.A. Игнатова*

Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии (ФГБНУ «ВНИРО», г. Москва)
e-mail: ignatovavniro@yandex.ru

Известно, что вьетнамские красные водоросли являются перспективным сырьем для производства агара. Предварительные исследования показали значительное различие в степени экстрагирования природного агара из этих видов водорослей, что свидетельствует о необходимости дифференциального подхода при разработке технологии выделения полисахарида. В данной работе были проведены исследования по разработке оптимальных условий предварительной обработки биомассы и экстракции агара из вьетнамских красных водорослей *Gracilaria tenuistipitata* и *Gracilariaopsis bailiniae*. Установлено влияние pH среды предобработки водорослей *Gr. bailiniae* и *G. tenuistipitata* на выход полисахарида и качественные показатели агара, на основании чего определены оптимальные условия этого процесса: pH — 4, продолжительность — $1\pm0,1$ час, температура — $22\pm3^{\circ}\text{C}$, гидромодуль — 1:30. В результате проведённых исследований показано, что изменение pH экстрагирования агара из исследуемых водорослей оказывает большее влияние на выход агара и прочность его геля, чем на прозрачность, цвет геля и содержание золы в полисахариде. Установлены зависимости изменения выхода агара при извлечении его из красных водорослей *Gr. bailiniae* и *G. tenuistipitata* от значений гидромодуля и продолжительности экстрагирования. Показано, что экстрагирование агара из красных водорослей *Gr. bailiniae* и *G. tenuistipitata* возможно проводить при одинаковых условиях процесса (ГМ, pH среды, температуре и продолжительности). Оптимальными условиями экстрагирования агара из *Gr. bailiniae* и *G. tenuistipitata* являются: pH — $6\pm0,5$, температура — $97\pm2^{\circ}\text{C}$, продолжительность — $1,0\pm0,5$ ч, гидромодуль — 1:40. Разработанные оптимальные условия предобработки водорослей *Gr. bailiniae* и *G. tenuistipitata* и извлечения агара из них способствуют увеличению степени экстрагирования полисахарида на 52–58% с сохранением природной прочности его гелей и получению агара пищевого, отвечающего требованиям по показателям безопасности и ГОСТ 16280.

Ключевые слова: *Gracilaria*, *Gracilariaopsis*, природный агар, экстракция агара.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из самых распространённых источников агара в мире являются красные водоросли рода *Gracilaria* [Bixler, Porse, 2011]. В технологии получения агара из *Gracilaria* применяют щелочную предобработку водоро-

слей с целью повышения регулярности строения полисахаридной цепочки [Игнатова, Подкорытова, 2010]. Ранее было показано, что для повышения качества агара и увеличения его выхода необходимо экстрагировать природный полисахарид из водорослей, а затем

модифицировать его структуру, обрабатывая щелочью непосредственно в экстракте [Игнатьева, 2011; Подкорытова и др., 2011; Игнатьева, Подкорытова, 2012].

Степень экстрагирования природного агара на примере видов *G. tenuistipitata* и *Gr. bailiniae*, которые дают наиболее богатый урожай во Вьетнаме, значительно разнится и составляет, соответственно, 17,9–18,5 и 52,3–88,3% от общего содержания агара в водорослях, что зависит от вида, места и времени их сбора [Игнатьева и др., 2009].

Для повышения степени экстрагирования агара из водорослей можно использовать подходы, применяемые для гетерогенных систем, состоящих из твёрдой и жидкой фаз (увеличение продолжительности, температуры и кратности экстрагирования; механическое измельчение твёрдой фазы; использование химических реагентов для разрушения структуры твёрдой фазы) [Кизеветтер, 1952; Гельперин, 1981; Дытнерский, 1995]. Увеличение продолжительности и температуры экстрагирования приводит к увеличению себестоимости конечного продукта, что связано с повышением затрат на энергоносители, а применение механического измельчения приводит к необходимости использовать специальное оборудование для очистки агарового экстракта [Игнатьева, Подкорытова и др., 2011].

Установлено, что при обработке агара раствором кислоты снижение прочности наблюдается при повышении температуры, продолжительности обработки и концентрации реагентов [Matsuhashi, 1977 а; Matsuhashi, 1977 б] с одновременным увеличением выхода полисахарида [Кизеветтер, 1952].

В связи с вышесказанным была поставлена цель разработать оптимальные условия предварительной обработки биомассы раствором кислоты и экстракции агара из вьетнамских красных водорослей *G. tenuistipitata* и *Gr. bailiniae*.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

В качестве объектов исследований были использованы водоросли *Gracilaria tenuistipitata* (Huds.) Chang et Xia. и *Gracilariaopsis bailiniae* (Huds.) Zhang et Xia., заготовленные в Социалистической Республике Вьетнам в 2010 г.

Образцы водорослей были заготовлены сотрудниками ФГБНУ «ВНИРО» и Ньянчангского института исследований и применения технологий Вьетнамской академии науки и технологий.

Для оценки химического состава (содержание воды, золы, йода) агара, а также прочности, температуры плавления и гелеобразования, прозрачности и цвета гелей агара использовали стандартные методы — ГОСТ 26185.

За содержание агара в водорослях принимали сумму содержания галактозы и 3,6-андидрогалактозы, определяемые с помощью количественной ГЖХ (газожидкостная хроматография) на хроматографе Hewlett-Packard 5890А после восстановительного гидролиза образцов биомассы, с учётом поправочного коэффициента, найденного при построении калибровочного графика для заведомого бактогира Дифко. Восстановительный гидролиз образцов биомассы водорослей проводили по методу [Усов, Элашвили, 1991].

Качественные показатели полученных образцов агара сравнивали с ГОСТ 16280 «Агар пищевой».

Значения гигиенических показателей и нормативов безопасности экспериментального агара сравнивали с допустимыми уровнями согласно «Единым санитарно-эпидемиологическим и гигиеническим требованиям к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю)».

Показатели КМАФАнМ (количество мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов) определяли по ГОСТ 10444.15, БГКП (бактерии группы кишечной палочки) (coliформы) — по ГОСТ 31747, патогенные микроорганизмы, в т. ч. *Salmonella*, — по ГОСТ 31659 и плесени — по ГОСТ 10444.12. Массовую долю свинца определяли по ГОСТ 30178, мышьяка — по ГОСТ 26930.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение влияния условий предобработки водорослей на качественные показатели агара. Для оценки степени деструкции агара кислотой проводили предобработку водорослей в диапазоне pH от 2 до 7 в течение 0,5 и 1 ч при комнатной температуре (22 ± 3 °C).

В связи с тем, что экстрагирование агара возможно проводить при температуре 97 ± 2 °С и под избыточным давлением (130 ± 2 °С (0,2 МПа)) [Кизеветтер, 1952], в ходе исследований нами были применены два способа извлечения полисахарида из водорослей.

1. Экстрагирование агара при температуре 97 ± 2 °С. Предобработку водорослей проводили при $\rho\text{H} 2\text{--}6$ (во всех экспериментальных исследованиях доведение ρH раствора до требуемого значения осуществляли добавлением 0,1н растворов серной кислоты или гидроксида натрия), ГМ (гидромодуль) 1:30 в течение 0,5 ч, 1 ч при температуре 22 ± 3 °С, далее промывали водой при температуре 22 ± 3 °С до $\rho\text{H} 7$. Экстрагирование агара при температуре 97 ± 2 °С в течение 2 ч (соотношение водоросль: вода — 1:40). Полученные экстракты фильтровали через капроновую ткань и охлаждали при температуре 22 ± 3 °С в течение 5 ч. Полученные гели нарезали кусочками и замораживали при температуре минус 20 ± 2 °С. Спустя 24 ч гели размораживали. В каждой пробе коагеля определяли концентрацию сухих веществ гравиметрически [ГОСТ 26185]. Выход агара вычисляли по формуле:

$$\eta = \frac{m_{\text{коа}} \times X_{\text{сух}}}{m_{\text{вод}}}, \quad (1)$$

где η — выход агара, %; $m_{\text{коа}}$ — масса коагеля, г; $m_{\text{вод}}$ — масса водоросли, взятая для выделения агара, г; $X_{\text{сух}}$ — содержание сухих веществ в коагеле, %.

После определения выхода агара коагель высушивали в сублимационной сушилке в течение 96 ч при температуре минус 40 ± 2 °С. Из высшенного коагеля приготавливали гели агара и определяли их прочность, прозрачность и цвет. Массовая доля сухого агара в геле при определении прочности — 1,5%. Для определения прозрачности и цвета геля агара использовали раствор полисахарида с массовой долей 0,85%. Для каждого образца агара определяли содержание золы.

2. Экстрагирование агара при температуре 130 ± 2 °С (0,2 МПа). Водоросли замачивали при $\rho\text{H} 4\text{--}7$, ГМ 1:30 в течение 1

ч при температуре 22 ± 3 °С, далее промывали водой при температуре 22 ± 3 °С до $\rho\text{H} 7$ и проводили экстрагирование при температуре 130 ± 2 °С (0,2 МПа) в течение 1 ч (соотношение водоросль: вода — 1:40). Фильтрацию, очистку экстракта агара, выход и определение качественных показателей агара проводили по первой методике.

Изучение влияния условий экстрагирования полисахарида на качественные показатели агара. Экстрагирование агара проводили при температуре 97 ± 2 °С в течение 2 ч и $\rho\text{H} 5\text{--}7$ (соотношение водоросль: вода — 1:40), а также при температуре 130 ± 2 °С в течение 1 ч и $\rho\text{H} 5\text{--}7$ (соотношение водоросль: вода — 1:30) при установленных ранее оптимальных условиях предобработки водорослей (ГМ — 1:30, температура — 22 ± 3 °С, $\rho\text{H} — 4$, продолжительность — 1 ч). Фильтрацию, очистку экстракта агара, выход и определение качественных показателей агара проводили, как при изучении влияния условий предобработки водорослей на качественные показатели агара.

Определение оптимального гидромодуля экстрагирования агара из водорослей. Экстрагирование агара проводили при $\rho\text{H} 6\pm0,5$, температуре 97 ± 2 °С в течение 3,5 ч и соотношении водоросль: вода 1:30, 1:40, 1:50, при установленных ранее оптимальных условиях предобработки водорослей (ГМ - 1:30, температура — 22 ± 3 °С, $\rho\text{H} — 4$, продолжительность — 1 ч). Фильтрацию, очистку экстракта агара и его выход проводили, как при изучении влияния условий предобработки водорослей на качественные показатели агара.

Экстрагирование агара в воде. Сухие водоросли заливали водой с температурой 22 ± 3 °С в соотношении водоросль: вода 1:30, выдерживали 1 ч, затем промывали проточной водой. Экстракцию агара проводили дистиллированной водой при температуре 97 ± 2 °С в течение 3 ч, соотношение водоросли: экстрагент — 1:40. Фильтрацию, очистку экстракта агара, определение выхода и прочности геля агара проводили, как при изучении влияния условий предобработки водорослей на качественные показатели агара.

Расчёт степени экстрагирования агара из водорослей проводили по формуле:

$$\chi = \frac{\eta \times 100}{A_{\text{гжх}}}, \quad (2)$$

где χ — степень экстрагирования агара, %; η — выход агара, %; $A_{\text{гжх}}$ — содержание агара в водорослях, %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлена зависимость выхода полисахарида от pH и продолжительности предобработки водорослей *G. tenuistipitata* и *Gr. bailiniae*. При снижении pH предобработки водорослей от 6 до 2 наблюдается постепенное увеличение выхода полисахарида в процессе экстрагирования. Продолжительность предобработки водоросли на выход агара существенного влияния не оказывает. Максимальный выход полисахарида получен при температуре экстрагирования 132 ± 2 °C, что, вероятно, связано с переходом в экстракт высокометилированных фракций агара, которые растворяются при более высоких температурах (рис. 1, кривые 5, 6).

Для сохранения природной прочности геля агара и снижения гидролизующего действия кислоты проведены исследования влияния pH и продолжительности предобработки водорослей на прочность геля полисахарида, которые показали, что максимальное значение прочности

получено после предобработки водоросли при pH 7 ($T_{\text{экст.}} = 132 \pm 2$ °C) для обоих видов водорослей, pH 4 (0,5 ч) для *Gr. bailiniae* ($T_{\text{экст.}} = 97 \pm 2$ °C) и pH 3 (0,5 ч) и pH 4 (1 ч) для *G. tenuistipitata* ($T_{\text{экст.}} = 97 \pm 2$ °C) (рис. 2).

Использование среды с pH 7 для предобработки водоросли не позволяет полностью экстрагировать агар при $T_{\text{экст.}} = 132 \pm 2$ °C, что подтверждается низкими значениями выхода полисахарида (рис. 1 и 2).

Таким образом, снижение pH предобработки приводит к увеличению выхода полисахарида и снижению прочности геля агара, а при увеличении pH среды происходит неполное экстрагирование агара из водорослей (рис. 1 и 2).

Оптимальные условия предобработки водорослей определяются получением максимально возможного выхода агара и прочности его геля. Такими условиями предобработки водорослей при температуре экстрагирования 97 ± 2 °C для *G. tenuistipitata* являются pH 3, 0,5 ч (точки A¹₂ и B¹₂ рис. 1 и 2), pH 4, 1 ч (точки A²₂ и B²₂ рис. 1 и 2) и для *Gr. bailiniae* pH 4, 0,5 и 1 ч (точки A¹₁ и B¹₁, A²₁ и B²₁ рис. 1 и 2). При температуре экстрагирования 132 ± 2 °C оптимальными условиями для *G. tenuistipitata* и *Gr. bailiniae* является pH среды 6, продолжительность 1 ч (точки A³₁ и B³₁, A³₂ и B³₂ рис. 1 и 2).

Изменение pH предобработки водорослей оказывает влияние на прозрачность геля полисахарида, одну из главных качественных ха-

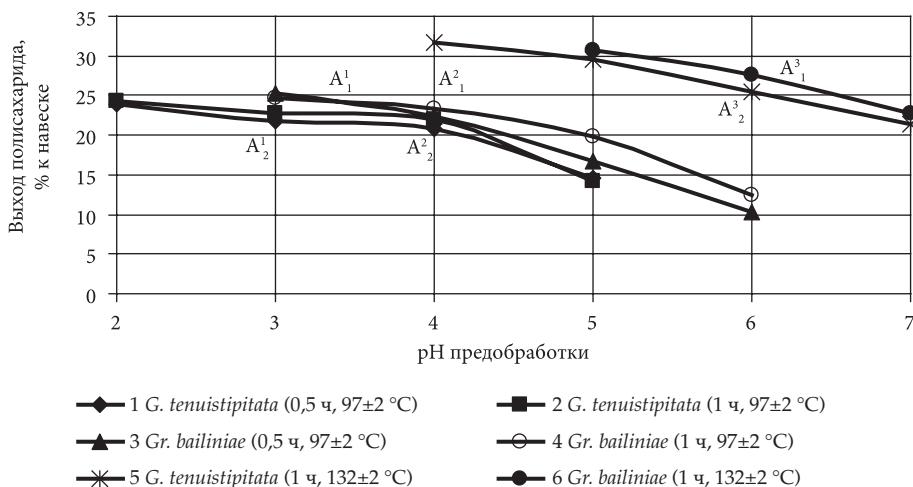


Рис. 1. Изменение выхода полисахарида в зависимости от pH, продолжительности предобработки водорослей и температуры экстрагирования

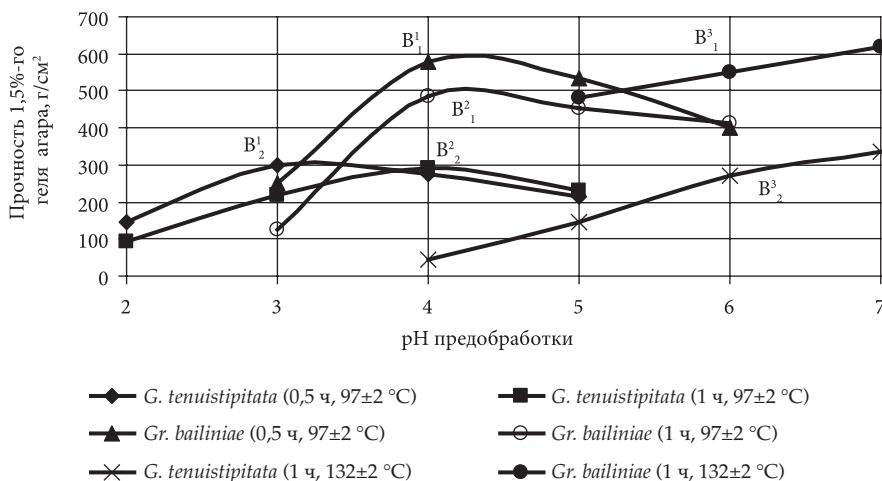


Рис. 2. Изменение прочности геля агара в зависимости от pH, продолжительности предобработки водорослей и температуры экстрагирования

рактеристик микробиологического агара и агарозы (рис. 3).

Для этих двух видов водорослей наблюдается снижение прозрачности геля агара при предобработке их раствором с pH 5–7 и экстрагировании полисахарида при температуре 132±2 °C. Максимальная прозрачность геля агара из *Gr. bailiniae* получена при предобработке водорослей раствором с pH 4 и практически не зависит от продолжительности процесса. Для *G. tenuistipitata* увеличение прозрачности геля агара наблюдается при pH предобработки 2 (0,5 и 1 ч), 4 (0,5 ч) и 5 (1 ч). Значительное повышение прозрачности геля агара из *G. tenuistipitata* после предобра-

ботки при pH 2 объясняется, вероятно, выходом низкомолекулярной фракции агара, которая лучше очищается от примесей в процессе замораживания—оттаивания. Аналогичные зависимости были получены при исследовании изменения цвета геля агара от pH и продолжительности предобработки водоросли (рис. 4).

Применение растворов кислоты (pH <7) приводит к удалению минеральных веществ из талломов водорослей, что способствует уменьшению содержания золы в агеле (рис. 5).

Таким образом, учитывая основные показатели качества агара (прочность, цвет, прозрачность, содержание золы) и выход полисахари-

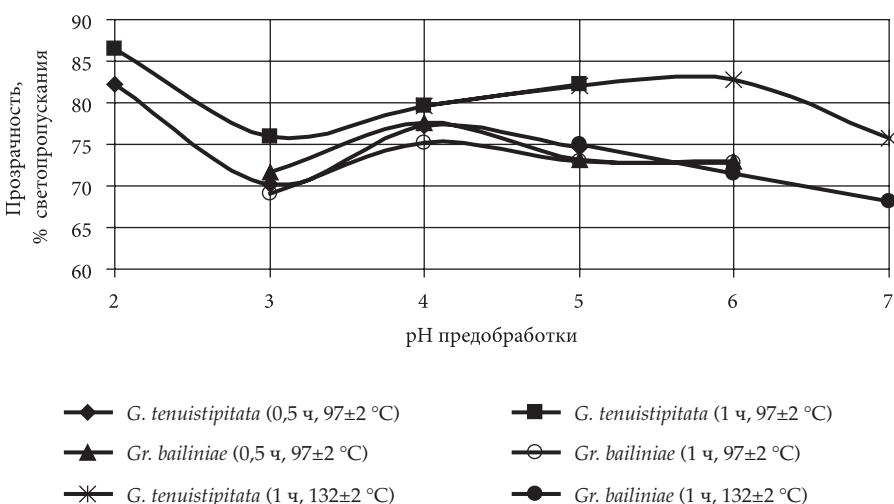


Рис. 3. Изменение прозрачности геля агара в зависимости от pH, продолжительности предобработки водорослей и температуры экстракции

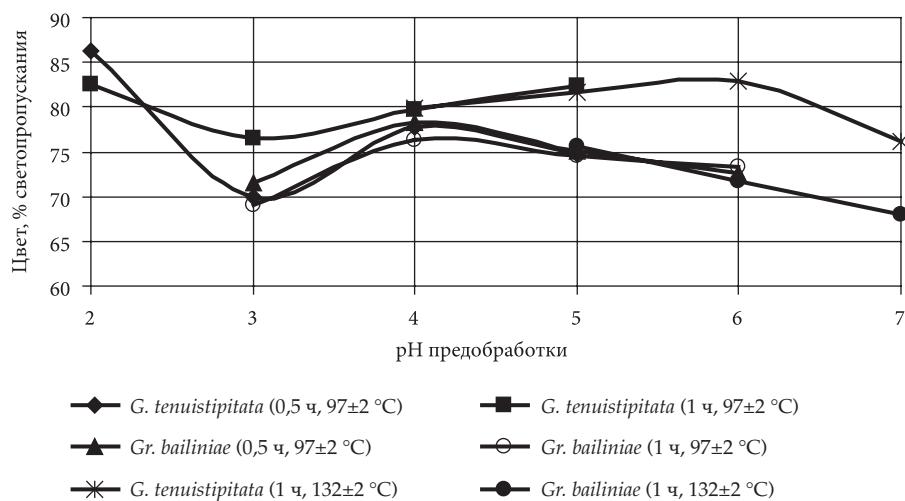


Рис. 4. Изменение цвета геля агара в зависимости от pH, продолжительности предобработки водорослей и температуры экстракции

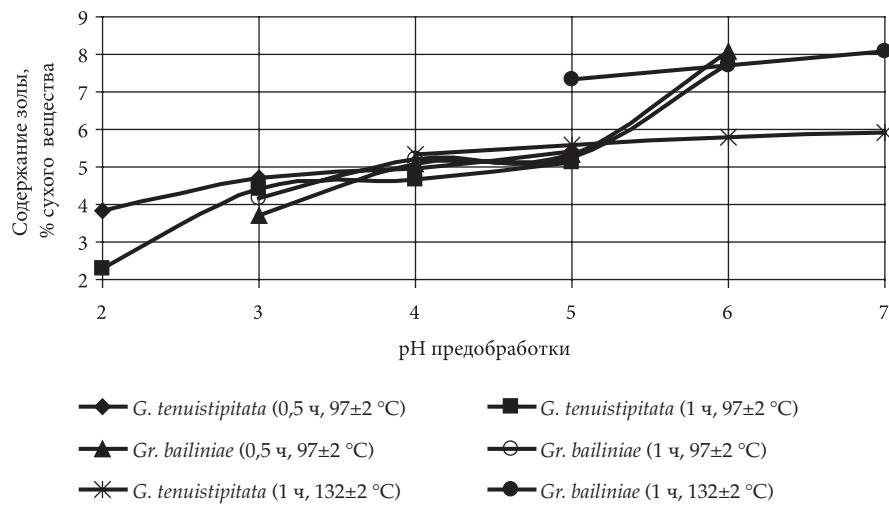


Рис. 5. Изменение содержание золы в агаре в зависимости от pH, продолжительности предобработки водорослей и температуры экстракции

да оптимальными условиями предобработки водорослей являются pH среды 4, температура 22 ± 3 °C и продолжительность 0,5 ч для Gr. bailiniae и 1 ч для G. tenuistipitata при $T_{экст.}=97\pm2$ °C. При $T_{экст.}=132\pm2$ °C оптимальные условия предобработки для Gr. bailiniae и G. tenuistipitata аналогичны (pH среды — 6, продолжительность — 1 ч, температура — 22 ± 3 °C) (рис. 1–5).

Условия технологического процесса предобработки водорослей из Gr. bailiniae и G. tenuistipitata различаются только продолжительностью предобработки водорослей при $T_{экст.}=97\pm2$ °C. Данные рисунков 1 и 2 показывают возможность использования среды

с pH 4 для предобработки при сохранении одинаковой продолжительности обработки водорослей (1 ч). В связи с этим оптимальными условиями предобработки водорослей являются pH среды 4, температура 22 ± 3 °C и продолжительность 1 ч при $T_{экст.}=97\pm2$ °C.

Благодаря применению разработанных условий предобработки водорослей при получении природного агара, удалось повысить выход полисахарида на 16–17%, а степень экстрагирования на 49–53%.

При использовании обоснованных оптимальных условий предобработки водорослей, путём изменения условий стадии экстрагирования агара можно добиться дополнительного

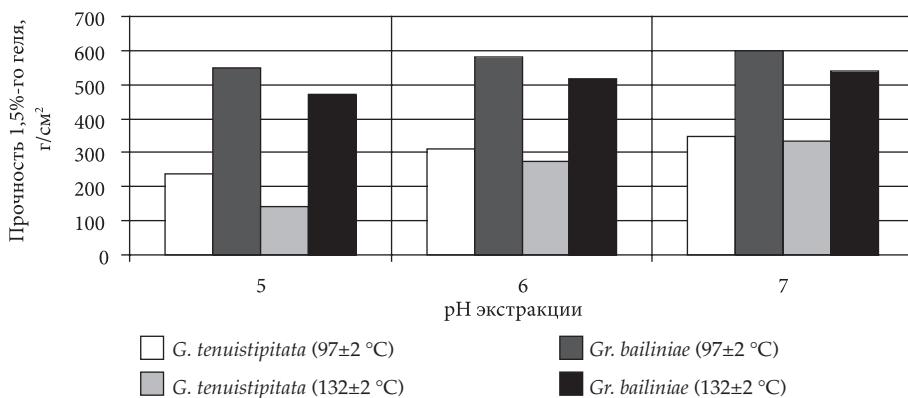


Рис. 6. Изменение прочности геля агара в зависимости от рН и температуры экстракции

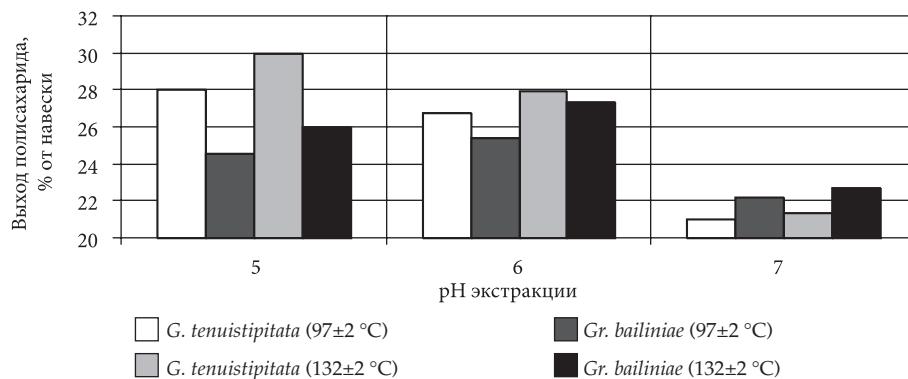


Рис. 7. Изменение выхода полисахарида в зависимости от рН и температуры экстракции

увеличения выхода полисахарида и степени его извлечения. В связи с этим для определения оптимальных условий экстрагирования агара процесс проводили в интервале рН 5–7 при установленных оптимальных условиях предобработки водорослей.

В результате проведённых исследований по изучению влияния условий экстрагирования агара на его качественные показатели установлено, что при снижении рН экстрагирования агара от 7 до 5 из *G. tenuistipitata* и *Gr. bailiniae* при $T_{экст.}=97\pm2$ °C прочность геля агара снизилась на 32 и 8%, а при $T_{экст.}=132\pm2$ °C на 57 и 13% соответственно (рис. 6).

Одновременно с этим снижение рН экстрагирования от 7 до 5 приводит к повышению выхода полисахарида *G. tenuistipitata* на 7–8% и для *Gr. bailiniae* на 2–3% (рис. 7).

Снижение рН экстрагирования также приводит к повышению прозрачности и снижению цветности геля агара. Для агара из *G. tenuistipitata* прозрачность его геля увеличи-

лась на 10% при $T_{экст.}=132\pm2$ °C, цветность снизилась на 9,6%, при $T_{экст.}=97\pm2$ °C на 4,2 и 4,3% соответственно (рис. 8 и 9).

Для агара из *Gr. bailiniae* прозрачность геля увеличилась на 23%, цветность снизилась на 17,2% при $T_{экст.}=97\pm2$ °C и на 8 и 8,4% при $T_{экст.}=132\pm2$ °C соответственно (рис. 8 и 9).

Снижение содержания золы при изменении рН экстрагирования составило в среднем 0,2–1,7% (рис. 10).

Экстрагирование агара при $T_{экст.}=132\pm2$ °C приводит к получению более загрязнённых экстрактов по сравнению с $T_{экст.}=97\pm2$ °C, что подтверждается низкими значениями светопропускания геля агара и содержания в нём золы (рис. 8 и 10).

Для сохранения природной прочности агара (как основного показателя качества агара) и увеличения его выхода необходимо проводить экстрагирование полисахарида при рН 6±0,5 и температуре 97±2 °C для обоих видов водорослей (рис. 6 и 7).

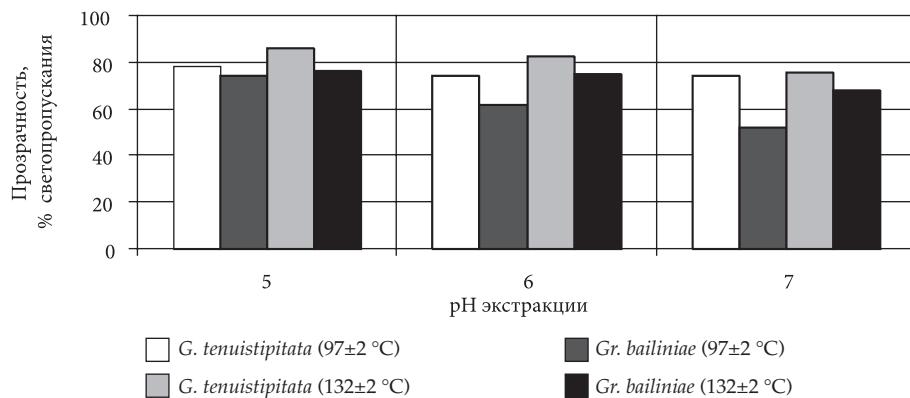


Рис. 8. Изменение прозрачности геля агара в зависимости от рН и температуры экстракции

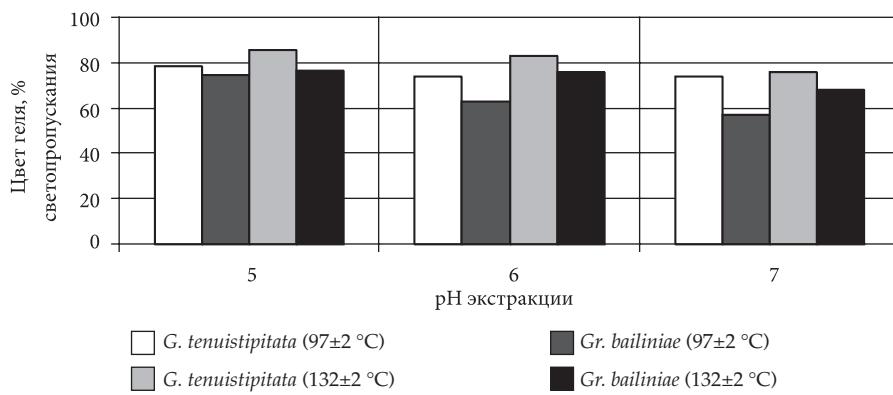


Рис. 9. Изменение цвета геля агара в зависимости от рН и температуры экстракции

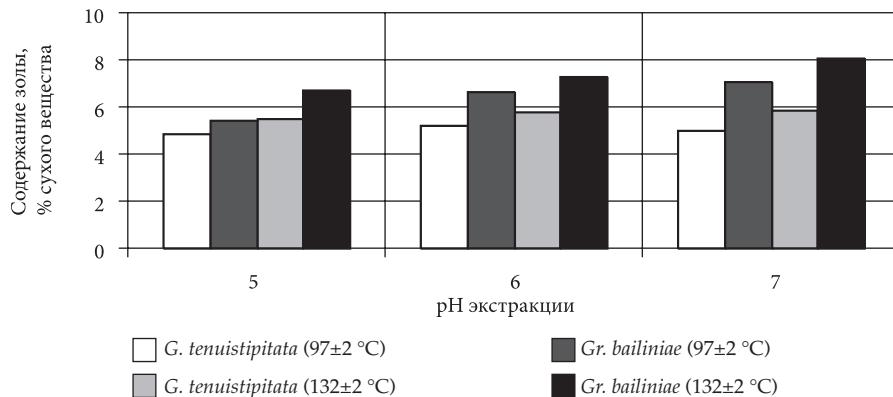


Рис. 10. Изменение содержания золы в агаре в зависимости от рН и температуры экстракции

Для определения оптимального гидромодуля и продолжительности процесса экстрагирования были исследованы зависимости выхода полисахарида от значений гидромодулей и времени экстрагирования.

Увеличение соотношения водоросль: вода для *Gr. bailiniae* от 1:30 до 1:50 не приводит

к существенному увеличению выхода полисахарида, в связи с этим в качестве оптимального гидромодуля было принято соотношение водоросль: экстрагент 1:40 (рис. 11).

В течение первого часа экстрагирования концентрация полисахарида в растворе непрерывно возрастает, и увеличивается выход

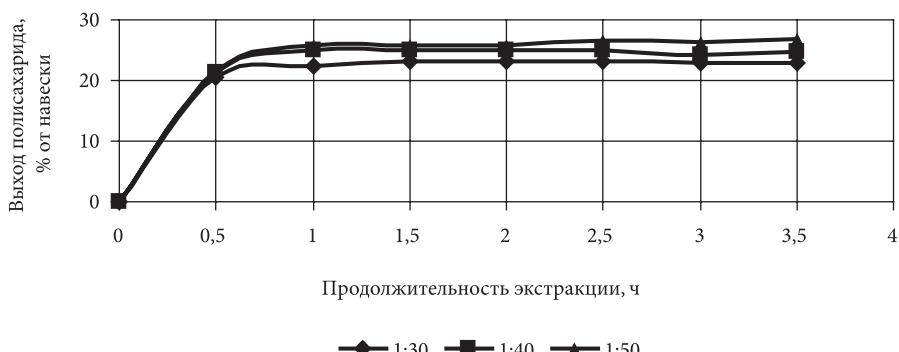


Рис. 11. Изменение выхода полисахарида из *Gr. bailiniae* от продолжительности и гидромодуля экстракции при температуре 97±2 °C

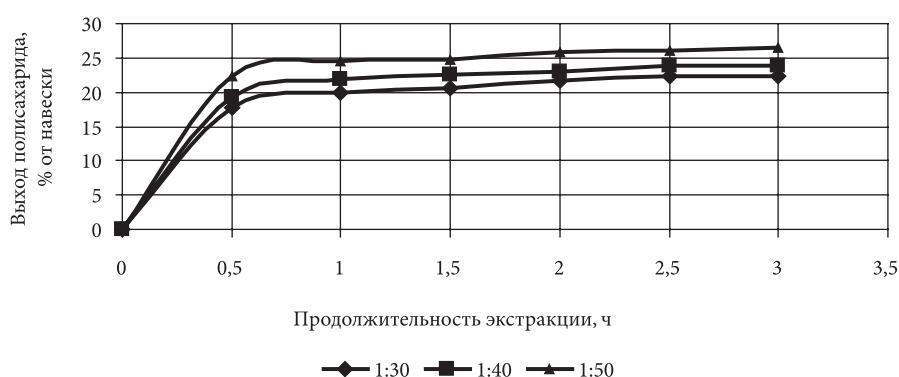


Рис. 12. Изменение выхода полисахарида из *G. tenuistipitata* от продолжительности и гидромодуля экстракции при температуре 97±2 °C

агара. После наступления диффузионного равновесия через 1,0–1,5 ч выход агара практически не меняется при увеличении продолжительности процесса до 3,5 ч. Таким образом, продолжительность экстрагирования агара из *Gr. bailiniae* составляет 1,0±0,5 ч.

Для красной водоросли *G. tenuistipitata* оптимальным гидромодулем является соотношение 1:40, диффузионное равновесие наступает после 1,0±0,5 ч (рис. 12).

Таким образом, изучение влияния условий экстрагирования агара на выход и качественные показатели полисахарида показало, что для разных видов водорослей возможно проведение экстрагирования агара при одинаковых условиях процесса (ГМ, рН среды, температуре и продолжительности).

Оптимальными условиями экстрагирования агара из *Gr. bailiniae* и *G. tenuistipitata* являются: рН — 6±0,5, температура — 97±2 °C, продолжительность — 1,0±0,5 ч, гидромодуль — 1:40.

Данные выхода и степени экстрагирования агара, а также прочности его геля, полученные по разработанной технологии, были сопоставлены с таковыми значениями, полученными после извлечения агара из водорослей без использования химических реагентов (раствора кислоты). Как видно из таблицы 1, разработанные условия позволили произвести извлечение агара из водорослей более полно, о чём свидетельствует увеличение выхода полисахарида и степени его экстрагирования на 17,5–18,8% и 52,1–57,8% соответственно.

Благодаря тому, что во время экстрагирования были извлечены практически все фракции агара, произошло увеличение прочности геля агара на 107–197 г/см² (табл. 1).

Для апробации разработанных оптимальных условий получения агара была получена опытная партия этого полисахарида из *Gr. bailiniae*, физико-химическая характеристика которого представлена в таблице 2. По своим свойствам экспериментальный агар соответ-

Таблица 1. Степень экстрагирования, содержание и выход агара из *G. tenuistipitata* и *Gr. bailiniae*

Наименование образца	Содержание агара в водорослях, %*	Прочность геля агара, г/см ²			Выход агара, %			Степень экстрагирования агара, %		
		Π_1^{**}	Π_2^{***}	$\Delta\Pi$	η_1^{**}	η_2^{***}	$\Delta\eta$	χ_1^{**}	χ_2^{***}	$\Delta\chi$
<i>G. tenuistipitata</i>	32,5	185	292	+107	5,2	24,0	+18,8	16,0	73,8	+57,8
<i>Gr. bailiniae</i>	33,6	382	579	+197	8,5	26,0	+17,5	25,3	77,4	+52,1

Примечания. * — содержание агара в водорослях; ** — экстрагирование агара проводили в воде; *** — предобработку водорослей и экстрагирование агара проводили по разработанным оптимальным условиям.

Таблица 2. Физико-химическая характеристика экспериментального агара

Наименование показателя	Агар пищевой (ГОСТ 16280)			Экспериментальный агар, полученный из <i>Gr. bailiniae</i>	
	сорт				
	высший	первый	второй		
Воды, %, не более	18	18	18	13,5	
Золы, %, не более	4,5	6,0	6,0	4,4	
Йод	Не доп.	Не доп.	Не доп.	Не обнаружен	
Прочность геля с сахаром, г/см ² , не менее	1600	1000	700	2103	
Цвет, % светопропускания, не менее	60	45	45	60	
Температура плавления геля, °C, не ниже	80			82	
Температура гелеобразования геля, °C, не ниже		30		40	

Таблица 3. Содержание токсичных элементов в экспериментальном агаре

Токсичные элементы	Содержание, мг/кг		Экспериментальный агар, полученный из <i>Gr. bailiniae</i>
	ДУ (допустимые уровни) по [Единые санитарно-эпидемиологические..., 2010]	из <i>Gr. bailiniae</i>	
Свинец	5,0		0,14±0,028
Мышьяк	3,0		0,07±0,011

ствует требованиям на агар пищевой высшего сорта по ГОСТ 16280.

В результате определения содержания токсичных элементов в экспериментальном агаре показано отсутствие превышения допустимого уровня по данным показателям в соответствии с требованиями [Единые требования..., 2010] (табл. 3).

Значения микробиологических показателей экспериментального агара, в течении девяти месяцев хранения без резких колебаний тем-

пературы и относительной влажности воздуха не более 80%, изменяются незначительно и не превышают допустимый уровень в соответствии с требованиями [Единые санитарно-эпидемиологические..., 2010] (табл. 4).

В полученном образце экспериментального агара содержание воды, золы, йода, а также прочность, цвет, прозрачность, температура плавления и гелеобразования в течение девяти месяцев хранения не изменились (табл. 5).

Таблица 4. Микробиологические показатели экспериментального агара

Наименование показателя	ДУ по [Единые санитарно-эпидемиологические..., 2010]	Срок хранения, мес.	
		0	9
КМАФАнМ, КОЕ (колониеобразующая единица,)/г, не более	$5,0 \times 10^4$	$1,8 \times 10^2$	$2,0 \times 10^2$
БГКП (coliформы) в 1,0 г	Не допускаются	Не обнаружены	Не обнаружены
Патогенные микроорганизмы, в т.ч. сальмонеллы в 25 г	Не допускаются	Не обнаружены	Не обнаружены
Плесени, КОЕ/г, не более	100	Не обнаружены	Не обнаружены

Таблица 5. Физико-химические характеристики экспериментального агара из *Gr. bailiniae* после девяти месяцев хранения

Наименование показателя	Срок хранения, мес.	
	0	9
Вода, %, не более	13,5	13,0
Зола, %, не более	4,4	4,4
Йод	Не обнаружен	Не обнаружен
Прочность геля с сахаром, г/см ² , не менее	2103	2100
Цвет, % светопропускания, не менее	60	60
Температура плавления геля, °C, не ниже	82	82
Температура гелеобразования геля, °C, не ниже	40	40

На основании проведённых исследований показано, что применение разработанных условий в технологии природного агара из красных водорослей *G. tenuistipitata* и *Gr. bailiniae* позволяет получать агар пищевой, отвечающий требованиям по показателям безопасности и ГОСТ 16280.

Выводы

В результате проведённых исследований установлено влияние pH среды предобработки водорослей на выход полисахарида и качественные показатели агара (прочность, прозрачность, цвет геля агара и содержание в нём золы), что позволило разработать оптимальные условия процесса предобработки водорослей *Gr. bailiniae* и *G. tenuistipitata*: pH — 4, продолжительность — $1 \pm 0,1$ ч, температура — 22 ± 3 °C, гидромодуль — 1:30.

Установлено, что снижение pH экстрагирования агара из водорослей оказывает большее влияние на выход агара и прочность его геля, чем на прозрачность, цвет геля и содержание

золы в полисахариде, на основании чего разработаны оптимальные условия экстрагирования агара из *Gr. bailiniae* и *G. tenuistipitata*: pH — $6 \pm 0,5$, температура — 97 ± 2 °C, продолжительность — $1,5 \pm 0,5$ ч, гидромодуль — 1:40.

Разработанные оптимальные условия предобработки водорослей *Gr. bailiniae* и *G. tenuistipitata* и экстрагирования агара из них способствуют увеличению степени экстрагирования полисахарида на 52–58% с сохранением природной прочности его гелей.

Новизна технического решения подтверждена патентом РФ на изобретение № 2435443 «Универсальный способ получения агара из красных водорослей (агарофитов)».

ЛИТЕРАТУРА

- Гельперин Н. И. 1981. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия. 812 с.
ГОСТ 26185–84. 1984. Водоросли морские, травы морские и продукты их переработки. М.: Стандарт. 54 с.

- ГОСТ 10444.12–2013. 2014. Микробиология пищевых продуктов и кормов для животных. Методы выявления и подсчёта количества дрожжей и плесневых грибов. М.: Стандарт. 12 с.
- ГОСТ 10444.15–94. 1994. Продукты пищевые. Методы определения количества мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов. М.: Стандарт. 8 с.
- ГОСТ 16280–2002. 2003. Агар пищевой. М.: Стандарт. 6 с.
- ГОСТ 26930–86. 1986. Сырьё и продукты пищевые. Методы определения мышьяка. М.: Стандарт. 7 с.
- ГОСТ 30178–96. 1996. Сырьё и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов. М.: Стандарт. 12 с.
- ГОСТ 31659–2012. 2014. Продукты пищевые. Метод выявления бактерий рода *Salmonella*. М.: Стандарт. 24 с.
- ГОСТ 31747–2012. 2013. Продукты пищевые. Методы выявления и определения количества бактерий группы кишечных палочек (килиформных бактерий). М.: Стандарт. 16 с.
- Дытнерский Ю.И. 1995. Процессы и аппараты химической технологии: учебник для вузов. В 2 кн. Часть 2. Массообменные процессы и аппараты. М.: Химия. 368 с.
- Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). 2010. С. 6–448. <http://www.tsouz.ru/db/techregulation/sanmeri/Documents/PishevayaCennost.pdf> (01.03.2016)
- Игнатова Т.А. 2011. Разработка технологии комплексной переработки красных водорослей-агарофитов родов *Gracilaria*, *Gracilariosis*, *Gelidium*. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. М. 24 с.
- Игнатова Т.А., Подкорытова А.В. 2012. Технология получения агара из *Gracilaria*: математическое моделирование процесса модификации структуры агара // Рыбное хозяйство. № 6. С. 103–111.
- Игнатова Т.А., Подкорытова А.В. 2010. Агар: от сырья к продукту // Рыбпром. № 3. С. 58–62.
- Игнатова Т.А., Подкорытова А.В., Чимиров Ю.И., Бочкарев А.И., Сергиенко Е.В. 2011. Технология получения агара из *Gracilariosis* и *Gracilaria*: сравнительная характеристика способов очистки агаровых экстрактов // Хранение и переработка сельхозсырья. № 6. С. 39–44.
- Игнатова Т.А., Подкорытова А.В., Усов А.И., Тран Тхи Тхан Ван. 2009. Красные водоросли родов *Gracilaria* и *Gracilariosis*, культивируемые во Вьетнаме: химический состав биомассы и свойства агара // Материалы третьей Межд. научно-практич. конф. «Морские прибрежные экосистемы. Водоро-
- сли, беспозвоночные и продукты их переработки». Владивосток. С. 193–202.
- Кизеветтер И.В. 1952. Технология дальневосточного агара // Известия ТИНРО. Т. 36. 312 с.
- Подкорытова А.В., Игнатова Т.А., Буй Минь Ли, Тран Тхи Тхан Ван. 2011. Способ модификации агара. Патент № 2435787. Бюл. № 34. 6 с.
- Подкорытова А.В., Игнатова Т.А., Буй Минь Ли, Тран Тхи Тхан Ван. 2011. Универсальный способ получения агара из красных водорослей (агарофитов). Патент 2435443. Бюл. № 34. 6 с.
- Усов А.И., Элашвили М.Я. 1991. Количественное определение 3,6-ангидрогалактозы и специфическое расщепление галактанов красных водорослей в условиях полного восстановительного гидролиза // Биоорганическая химия. Т. 17. № 6. С. 839–848.
- Bixler H.J., Porse H. 2011. A decade of change in the seaweed hydrocolloids industry // J. Appl. Phycol. № 23. Р. 321–335.
- Matsuhashi T. 1977 a. Acid pretreatment of agarophytes provides improvement in agar extraction // J. Food Sci. V. 42. Р. 1396–1400.
- Matsuhashi T. 1977 b. Effect of acid treatment on air dried agar // Bulletin of the Japanese society of scientific fisheries. V. 43. № 7. Р. 831–835.

REFERENCES

- Gel'perin N.I. 1981. Osnovnye protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii [The basic processes and devices of chemical technology]. М.: Khimiya. 812 s.
- GOST 26185–84. 1984. Vodorosli morskie, travy morskie i produkty ih pererabotki [Seaweeds, sea-grasses and its processed products]. М.: Standart. 54 с.
- GOST 10444.12–2013. 2014. Mikrobiologiya pishchevyh produktov i kormov dlya zhivotnyh. Metody vyvavleniya i podscheta kolichestva drozhzhej i plesnevyh gribov [Microbiology of food and animal feeding stuffs. Methods for the detection and colony count of yeasts and moulds]. М.: Standart. 12 с.
- GOST 10444.15–94. 1994. Produkty pishchevye. Metody opredeleniya kolichestva mezofil'nyh aerobnyh i fakul'tativno-anaerobnyh mikroorganizmov [Food products. Methods for quantity determination of mesophilic aerobes and facultative anaerobes]. М.: Standart. 8 с.
- GOST 16280–2002. 2003. Agar pishchevoj [Food grade agar]. М.: Standart. 6 с.
- GOST 26930–86. 1986. Syr'e i produkty pishchevye. Metody opredeleniya mysh'yaka [Raw material and food-stuff. Method for determination of arsenic content]. М.: Standart. 7 с.
- GOST 30178–96. 1996. Syr'e i produkty pishchevye. Atomno-absorbsionnyj metod opredeleniya toksichnyh

- ehlementov [Raw material and food-stuffs. Atomic absorption method for determination of toxic elements]. M.: Standart. 12 s.
- GOST 31659–2012. 2014. Produkty pishchevye. Metod vyyavleniya bakterij roda *Salmonella* [Food products. Methods for the detection of *Salmonella* spp]. M.: Standart. 24 s.
- GOST 31747–2012. 2013. Produkty pishchevye. Metody vyyavleniya i opredeleniya kolichestva bakterij gruppy kishechnyh palochek (koliformnyh bakterij) [Food products. Methods for detection and quantity determination of coliformes]. M.: Standart. 16 s.
- Dytnerskij Yu.I. 1995. Protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii: Uchebnik dlya vuzov. V 2 kn. Chast' 2. Massoobmennye processy i apparaty [Processes and devices of chemical technology: The textbook for high schools. In 2 books. Part 2. Mass-transfer processes and devices]. M.: Khimiya. 368 s.
- Edinye sanitarno-epidemiologicheskie i gigienicheskie trebovaniya k tovaram, podlezhashchim sanitarno-epidemiologicheskemu nadzoru (kontrolyu) [Uniform sanitary and epidemiological and hygienic requirements for the goods subject to sanitary and epidemiological supervision (control)]. 2010. S. 6–448. <http://www.tsouz.ru/db/techregulation/sanmeri/Documents/PishevayaCennost.pdf>
- Ignatova T.A. 2011. Razrabotka tekhnologii kompleksnoj pererabotki krasnyh vodoroslej-agarofitov rodov *Gracilaria*, *Gracilaropsis*, *Gelidium* [Development of technology of complex processing of red algae agar spotlights birth *Gracilaria*, *Gracilaropsis*, *Gelidium*]. Avtoref. diss. ... kand. tekhn. nauk. M. 24 s.
- Ignatova T.A., Podkorytova A.V. 2012. Tekhnologiya polucheniya agara iz *Gracilaria*: matematicheskoe modelirovanie protsessa modifikatsii struktury agara [Agar obtaining technology from *Gracilaria*: mathematical simulation of the agar structure modification] // Rybnoe khozyajstvo. № 6. S. 103–111.
- Ignatova T.A., Podkorytova A.V. 2010. Agar: ot syr'ya k produktu [Agar: from raw material to a product] // Rybeprom. № 3. S. 58–62.
- Ignatova T.A., Podkorytova A.V., Chimirov Yu.I., Bochkarev A.I., Sergienko E.V. 2011. Tekhnologiya polucheniya agara iz *Gracilaropsis* i *Gracilaria*: sravnitel'naya kharakteristika sposobov ochistki agarovyh ekstraktov [The technology of agar from *Gracilaropsis* and *Gracilaria*: Comparative characteristics of methods of purifying extracts of agar] // Khranenie i pererabotka sel'khozsyrya. № 6. S. 39–44.
- Ignatova T.A., Podkorytova A.V., Usov A.I., Tran Thi Tkhan Van. 2009. Krasnye vodorosli rodov *Gracilaria* i *Gracilaropsis*, kul'tiviruemye vo V'etname: khimicheskij sostav biomassy i svojstva agara [Red algae of the genera *Gracilaria* and *Gracilaropsis* cultivated in Vietnam: chemical composition of the biomass and properties of agar] // Materialy tret'ej Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferentsii "Morskie pribrezhnye ekosistemy. Vodorosli, bespozvonochnye i produkty ih pererabotki. Vladivostok. S. 193–202.
- Kizevetter I. V. 1952. Tekhnologiya dal'nevostochnogo agara [Technology of the Far East agar] // Izvestiya TINRO. T. 36. 312 s.
- Podkorytova A.V., Ignatova T.A., Buj Min' Li, Tran Thi Tkhan Van. 2011. Sposob modifikatsii agara [A method of agar modification]. Patent № 2435787. Byul. № 34. 6 s.
- Podkorytova A.V., Ignatova T.A., Buj Min' Li, Tran Tkhan Van. 2011. Universal'nyj sposob polucheniya agara iz krasnyh vodoroslej (agarofitov) [Universal method for producing agar from red algae (agar spotlights)]. Patent № 2435443. Byul. № 34. 6 s.
- Usov A.I., Elashvili M.Ya. 1991. Kolichestvennoe opredelenie 3,6-anhidrogalaktozy i spetsificheskoe rasshcheplenie galaktanov krasnyh vodoroslej v usloviyah polnogo vosstanovitel'nogo gidroliza [Quantitative definition 3,6-anhydrogalactose and particular splitting galactan red algae in conditions of a full regenerative hydrolysis] // Bioorganicheskaya khimiya. T. 17. № 6. S. 839–848.

Поступила в редакцию 11.06.15 г.
Принята после рецензии 19.06.15 г.

Optimal conditions for the biomass pretreatment and the agar extraction from the Vietnamese red algae *Gracilaria tenuistipitata* and *Gracilariaopsis bailiniae*

T.A. Ignatova

Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography (FSBSI "VNIRO", Moscow)

It is known that the Vietnamese red algae are a promising material for the production of agar. Preliminary studies have shown a significant difference in the degree of extraction of natural agar from these types of algae, which demonstrates the need for a differential approach while developing the technology for isolating the polysaccharide. The developing of optimal conditions for the pretreatment of biomass and the extraction of agar from the Vietnamese red algae *G. tenuistipitata* and *Gr. bailiniae* was the study of this work. It was established that pH pretreatment of algae *Gr. bailiniae* and *G. tenuistipitata* has an influence on the yield of polysaccharide and qualitative indicators of agar, on the basis of which the optimal conditions for the process are determined as follows: pH — 4, duration — $1\pm0,1$ h, temperature — 22 ± 3 °C, hydromodule — 1:30. As a result of conducted studies it was established that the change in pH extraction of agar from investigated algae has more influence upon the yield of agar and the strength of its gel than on the transparency, the color of gel and the ash content in the polysaccharide. The dependence of the yield of the agar during its extraction from the red algae *Gr. bailiniae* and *G. tenuistipitata* on the hydromodule values and duration of extraction was observed. It was determined that the extraction of agar from red algae *Gr. bailiniae* and *G. tenuistipitata* is possible to be carried out under the same conditions (HM, pH, temperature and duration). The optimal conditions for the extraction of agar from *Gr. bailiniae* and *G. tenuistipitata* are as follows: pH — $6\pm0,5$, temperature — 97 ± 2 °C, duration — $1,0\pm0,5$ h, hydromodule — 1:40. Developed optimal conditions for the pretreatment of algae *Gr. bailiniae* and *G. tenuistipitata* and the extraction of agar from them help to increase the degree of extraction of the polysaccharide up to 52–58% while maintaining the natural strength of its gels and the production of nutritional agar that meets the requirements in terms of safety and GOST 16280.

Key words: *Gracilaria*, *Gracilariaopsis*, native agar, extraction of agar.