

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

ВЕСТНИК

Санкт-Петербургского
государственного университета
технологии и дизайна



Серия 1

Естественные
и технические науки

№ 3/2022

УДК 678.555

А. Е. Баранова, И. И. Осовская

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
191186 РФ, Санкт-Петербург, Большая Морская, 18

ВЫДЕЛЕНИЕ И СВОЙСТВА АГАР-АГАРА ИЗ КРАСНЫХ МОРСКИХ ВОДОРОСЛЕЙ

© А. Е. Баранова, И. И. Осовская, 2022

Морские водоросли являются уникальными по составу сырьем для получения целого ряда препаратов с широким спектром биологически активных веществ с антимикробной, антивирусной и антибактериальной активностью. Из красных морских водорослей получают важное природное гелеобразующее вещество, загуститель и стабилизатор — агар-агара. В работе агар был выделен из высушенных красных морских водорослей рода *Porphyra*. Выделенный агар имел показатели, соответствующие нормативным требованиям. Показаны реологические и гелеобразующие свойства агара методами вискозиметрии, растворимости и набухания. Получена зависимость влияния концентрации раствора агара на гелеобразующую способность. Выявлен интервал концентраций, при которых происходит образование геля (1,0–10,0%). Обоснован выбор оптимальных условий (концентрации, температуры) для получения пленок. Показано влияние пластификатора на качество пленок. Выявлена прямая зависимость изменения набухания пленки в воде от времени и температуры — объективных характеристик для их использования в практических приложениях. Установлено улучшение свойств текстильных материалов, покрытых раствором агара: снижение сминаемости и улучшение блеска ткани, проявление рисунка кожи. Показаны проблемы, требующие решения при дальнейших исследованиях.

Ключевые слова: красные водоросли, агар, степень набухания, вязкость, студни, гелеобразование, пленкообразование, растворимость.

Введение

Морские водоросли, значимость которых сегодня трудно переоценить, издавна привлекали внимание человека. Помимо антибактериальных свойств, благодаря обогащению серебром они оказывают антимикробное и тонизирующее воздействие на организм человека, а содержащиеся в водорослях аминокислоты, минералы, микроэлементы, полезные жиры и витамины положительно влияют на состояние кожи человека и его здоровье в целом. Изучение морских водорослей является столь изученным, сколь и изучаемым объектом исследования многих ученых как в России, так и за рубежом. Можно отметить множество работ по совершенствованию и удешевлению способов выделения ценных продуктов из бурых, красных, зеленых водорослей, а биологи, медики, пищевики нуждаются в получении еще большего количества биологически активных веществ (БАВ), что возможно при более эффективном освоении морских пространств и создании новых объектов марикультур.

Морские водоросли являются сырьем для получения одного из ценных веществ — агар-агара. Агар —

это высушенный, аморфный, желатиноподобный, незотистый экстракт из красных морских водорослей, представляющий собой линейный сульфат полисахарида галактана [1]–[5]. Основная повторяющаяся единица агара состоит из чередующихся 1,3-связанных β-D-галактопиранозы и 1,4-связанных 3,6-ангидро-α-L-галактопиранозы (рис. 1.).

Сегодня основными поставщиками агара из красных морских водорослей являются Китай и Индия [6]–[10]. Активно ведутся поиски способов извлечения агара из красных водорослей *Ahnfeltia plicata*, произрастающих в Белом море, и *Ahnfeltia tobuchiensis* в дальневосточных морях России [11]. В 2021 году в России после 12-летнего перерыва в Сахалинской области возобновил деятельность завод, выпускающий агар.

Агар широко применяется в медицине. В состав агара входит комплекс важных витаминов и микроэлементов, а также йод, железо и кальций. Агар является источником энергии, используется как средство против воспалений, в качестве асептической повязки, перевязочных средств и гидрогелевых покрытий для лечения ожоговых ран. В микробиологии при приготовлении плотных агаровых гелеобразных сред, применяемых для культивирования и диагностики бактерий. В химии и биохимии в качестве специального носителя для гель-хроматографии и гелевого электрофореза [12]–[13].

Целью данного исследования было выделение агара из красных водорослей, изучение пленкообразующих и гелеобразующих свойств для научно обоснованного его эффективного использования.

В работе определена растворимость высушенных образцов красных морских водорослей. Растворение

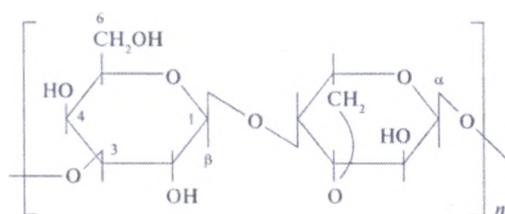


Рис. 1. Структурная формула агара

проводили в термостойких стаканах при постоянном перемешивании. Водоросли массой 1 г заливали 50 мл растворителя. В качестве растворителей были выбраны низшие спирты (этиловый, изопропиловый), гексан, ацетон, 17,5%-ный раствор NaOH, концентрированные H_2SO_4 и HNO_3 , вода. Растворы выдерживали в течение 30 минут при 25 °С, нагревали на водяной бане до 85 °С. Водоросли не растворяются при комнатной температуре в 17,5%-ном растворе NaOH, H_2SO_4 , HNO_3 , H_2O и органических растворителях. При повышенных температурах растворяются в воде, в концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 . В качестве экстрагента для выделения агара выбрана вода.

Агар был выделен из цельной сушено-прессованной морской водоросли рода *Porphyra*. Водоросли промывали водой, для установления слабокислой среды pH=6 добавляли 0,1 N HCl. При более низком значении pH происходит деструкция агара, а при повышении pH начинается процесс модификации агара [14]. Экстрагирование проводили в аппарате Сокслета при температуре 100 °С в течение 3-х часов, осадок отделяли фильтрацией под вакуумом, а горячий экстракт центрифугировали, охлаждали при 25 °С в течение 60 минут. Образовавшийся студень для эффективной промывки водой разрезали на кусочки 30x15 мм и обезвоживали сушкой при 80 °С.

В работе исследовано набухание выделенного агара. Готовили растворы агара с концентрацией 1.0; 2.0; 3.0%. Температура образования студней составляла 25 °С. Из образовавшихся студней вырезали образцы прямоугольной формы, одинаковые по толщине. Время набухания образцов составляло от 15 до 1440 минут. Результаты измерений получены из 3-х параллельных опытов.

Важной характеристикой агара для его использования является вязкость, которую определяли по ГОСТ 9070–75. За условную вязкость полимеров принимают время непрерывного истечения в секундах определенного объема испытуемого раствора через сопло вискозиметра типа ВЗ-246. Вискозиметр устанавливают в горизонтальном положении. Под сопло вискозиметра ставят сосуд. Отверстие сопла закрывают пробкой, заполняют воронку вискозиметра раствором с избытком, чтобы образовался выпуклый мениск над верхним краем вискозиметра. Наполняют вискозиметр медленно, чтобы предотвратить образование пузырьков воздуха. Открывают отверстие сопла и одновременно включают секундомер. В момент первого прерывания струи испытуемого раствора секундомер останавливают и отсчитывают время истечения [15]–[16]. Приготовление растворов для каждого эксперимента происходило при температуре 85 °С и при постоянном перемешивании. Экспериментальные исследования проводились в широком интервале температур. Результаты получены из 3-х параллельных измерений.

Как указано выше, целью данной работы является изучение интервала концентраций гелеобразования агара для научно обоснованного эффективного использования. Была установлена температура растворения агар-агара, которая составила 85 °С. Растворение про-

водили по следующей схеме: навеску полимера массой 1 г помещали в круглодонную термостойкую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой с электрическим приводом IK RW 14 basic. Колбу ставили в водяную баню с датчиками для контроля температуры. Навеску заливали небольшим количеством растворителя (вода) для набухания в течение 30 минут. По истечении заданного времени добавляли остальное количество растворителя, нагревали при температуре 85 °С до полного растворения полимера. Полноту растворения контролировали по отсутствию набухших частиц полимера на стенках колбы при ее наклоне. Полученный раствор извлекали из колбы и охлаждали при температуре 25 °С до образования геля и застудневания.

Для получения пленок 25 мл 1%-ого раствора наливали в специальную емкость из фторопласта. Образующиеся пузырьки воздуха удаляли прокалыванием. Раствор оставляли на воздухе на 48 часов для удаления растворителя и образования пленки.

Для изучения влияния растворов агара в качестве покрытий текстильных материалов, кожи и бумаги измеряли блеск ткани и жиростойкость бумаги. Блеск является визуальным восприятием поверхности покрытия. Принцип определения блеска основан на измерении направленно отраженного пучка света. Интенсивность этого пучка света измеряют в определенном угловом поле, согласно ГОСТ 31975. После настройки блескомера проводят шесть измерений блеска испытуемых покрытий, располагая их в разных положениях, но обязательно параллельно направлению нанесения материала.

Блеск покрытий определяли по ГОСТ 896–69 с помощью фотоблескомера ВУК-60. Минимальные размеры поверхности покрытий для замера блеска — 40x60 мм. Замеры производят на горизонтальной поверхности. Величину блеска образца определяют на различных участках его поверхности. За результат испытания принимают среднее арифметическое значение трех определений, расхождения между которыми не должны превышать 2%. Результаты измерений показали изменение блеска покрытий с 53% для необработанного материала до 77% для материала, обработанного 1%-ным раствором агара.

Влияние раствора агара, нанесенного на поверхность бумаги для улучшения жиростойкости, проводили по ГОСТ 16532–2. Этот метод предназначен для установления уровня жиростойкости путем определения отталкивающей способности поверхности и/или капиллярных свойств бумаги, пропитанных по поверхности раствором агара. Готовят серию растворов, называемых баллами Кита, состоящих из касторового масла и двух растворителей. Различная степень разбавления масла растворителями обеспечивает различную степень «агрессивности» и, следовательно, различный балл Кита для применяемого раствора. Каплю такого раствора наносят на поверхность бумаги или картона и определяют конечную точку, устанавливая, какой из растворов первым вызовет смачивание, выраженное в потемнении поверхности бумаги. Эту процедуру

продолжают, пока не будет определен раствор с самым высоким номером, при котором конечная точка не достигается (т. е. поверхность не темнеет). Номер этого испытательного раствора является баллом Кита для испытуемого образца.

Обсуждение результатов

В работе мы ставили задачу выделить агар из сухих водорослей. Были исследованы основные показатели агара. Полученный после сушки агар имел влажность 14.5%, зольность 5.0%, что соответствовало нормативным документам ГОСТ 17206 для агара микробиологического.

Степень набухания определяли весовым методом, описанным выше. Полученные результаты представлены на рисунке 2. Как видно из кривых, приведенных на рисунке 2, для агара характерно неограниченное набухание, которое типично для большинства белков и полисахаридов, макромолекулы которых легко и быстро переходят в раствор. Как видно из рисунка 2, максимум набухания находится в области от 80 до 105% в зависимости от концентрации раствора при времени набухания 120 минут. При времени более 120 минут превалирует процесс растворения.

В результате проведенных исследований были получены данные по изменению вязкости выделенного агара от температуры. Была найдена максимальная концентрация растворов агара, при которой он обладает текучестью для определения условной вязкости — 1%.

При увеличении концентрации растворов с выше 2% определение условной вязкости при данных условиях (диаметр сопла 6 мм) не представлялось возможным в результате резкого понижения текучести раствора. Согласно этому все последующие измерения проводили при концентрации не выше 1%.

На рисунке 3 представлена зависимость времени гелеобразования растворов агара при различных концентрациях. Как видно из рис. 3, при повышении концентрации растворов агара наблюдается плавное уменьшение времени гелеобразования. На рисунке показаны верхние и нижние концентрации гелеобразования. Образование геля происходит в интервале концентраций агар-агара 1,0–10,0%. При концентрации ниже 1% и выше 10% гелеобразование отсутствует. При концентрации раствора выше 10% наблюдается потеря текучести.

На основании исследований вязкости и гелеобразующей способности агара в широком диапазоне концентраций и температур, был выбран 1%-ный раствор, обеспечивающий устойчивое гелеобразование для получения пленок (рис. 4). Добавление глицерина и/или этиленгликоля в количестве 7% к абсолютно сухой навеске агара приводит к улучшению эластичности пленок (рис. 5). Визуально пленки прозрачные, без видимых повреждений, эластичные.

На рисунке 6 показана зависимость степени набухания пленки в воде при различных температурах. Как видно из рисунка, максимальная степень набухания

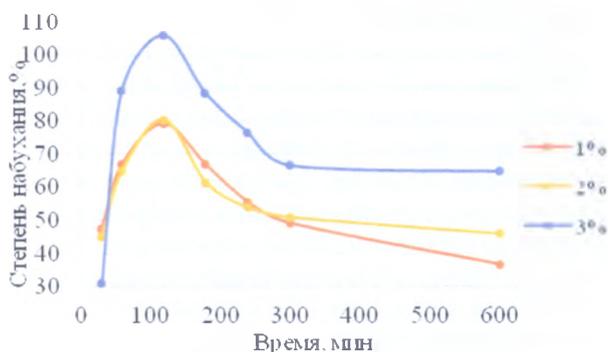


Рис. 2. Зависимость набухания агара от времени при комнатной температуре

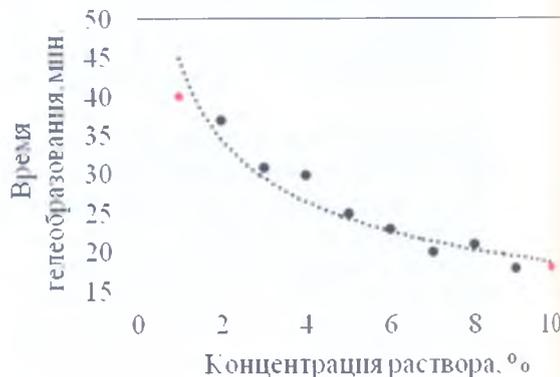


Рис. 3. Зависимость концентрации агара от времени гелеобразования при температуре 25°C



Рис. 4. Пленка из 1%-го раствора агара



Рис. 5. Пленка из 1%-го раствора агара с добавлением пластификатора

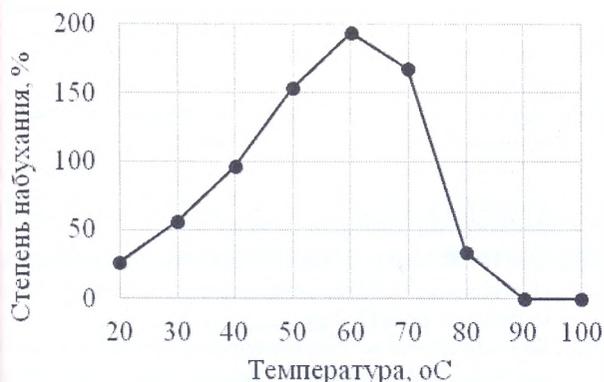


Рис. 6. Зависимость степени набухания пленки от различной температуры

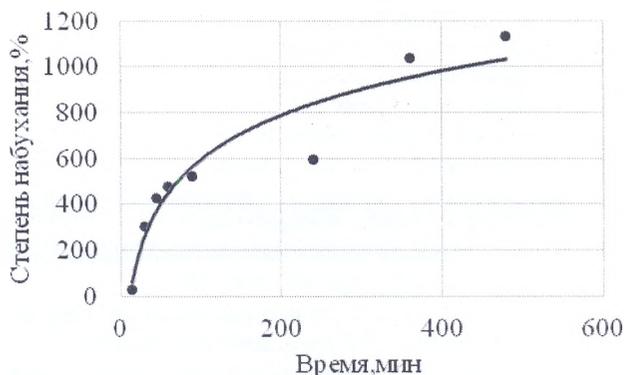
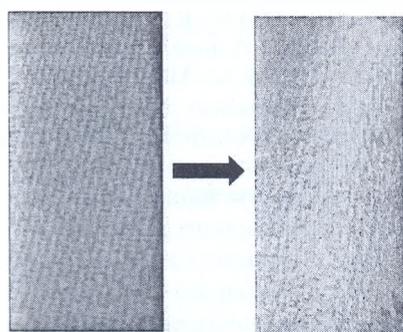
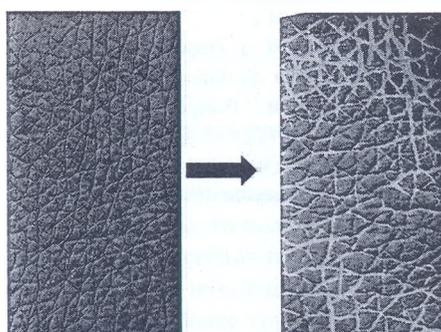


Рис. 7. Зависимость массы пленки 1%-ого агара от времени набухания



а)
Состав ткани :
70% шерсть и
30% полиэстер



б)
Состав кожи:
15% полиэфирное волокно,
60% полиуретан и 25% хлопок

Рис. 8. Изменение свойств поверхности материалов

характерна для агара при 60 °С, и по мере увеличения температуры степень набухания уменьшается. При повышении температуры выше 50-60 °С с увеличением продолжительности процесса наблюдается полное растворение пленки в воде, обусловленное термодеструкцией макромолекул агар-агара. Получены данные по изменению массы пленки в воде от времени набухания, рассчитана степень набухания. Данная зависимость характеризует ограниченное набухание в воде пленки на основе 1%-го агара при температуре 25 °С (рис. 7).

При концентрации 1%, обеспечивающей устойчивое гелеобразование, получали покрытия на поверхности материалов. В качестве материалов использовали искусственную кожу (а), сукно ткани (б) и лист упаковочной бумаги. Покрытые раствором образцы сушились на воздухе в течение 24 часов. Визуально покрытия имели ровную поверхность без трещин и выпятий. На рисунке 8 показаны изменения свойств поверхности материалов исследуемых образцов: снижение сминаемости и улучшение блеска ткани. Причем замачивание ткани в воде не вымывает поверхностный слой агара. При обработке поверхности кожи происходит увеличение яркости и проявление рисунка. В работе испытывали агар для улучшения жиростойкости бумаги. Результаты измерений показали увеличение жиростойкости с 3 баллов для необрабо-

танной бумаги до 9 баллов для бумаги, обработанной 1%-ным раствором агара.

Выводы:

1. Показано, что агар, выделенный из красных морских водорослей рода *Porphyra*, соответствует требованиям ГОСТ 17206 «Агар микробиологический».

2. Установлена минимальная концентрация, при которой происходит образование геля — критическая концентрация гелеобразования (ККГ) — важная характеристика функциональных свойств для практических приложений.

3. Установлено улучшение свойств образцов, покрытых раствором агара: снижение сминаемости и улучшение блеска ткани, проявление рисунка кожи. Измеренный блеск покрытия составил 77%, без покрытия 53%; наблюдается увеличение жиростойкости бумаги.

4. Перспективы дальнейших исследований — в расширении и усовершенствовании покрытий на основе агара; в оптимизации технологий выделения агара из красных морских водорослей.

5. Освоение морских пространств России для извлечения агара и создания новых объектов марикультуры из красных водорослей считаем основной проблемой получения отечественного агара.

Список литературы

1. *Valéry Normand*. New Insight into Agarose Gel Mechanical Properties. *Biomacromolecules*. Washington, DC: American Chemical Society, 2000. pp. 730–738
2. *Matsuhashi T*. Agar. / Harris P. (eds) *Food Gels*. Elsevier Applied Food Science Series. Dordrecht: Springer, 1990
3. *Chapman V. J., Chapman D. J.* Agar-agar / *Seaweeds and their Uses*. Dordrecht: Springer, 1980
4. Пищевые гидроколлоиды: учеб. пособие / Л. В. Донченко [и др.]. Краснодар: КубГАУ, 2012. 237 с.
5. *Stanley N. F.* Agar. *Food polysaccharides and their use*. Boca Raton, FL.: CRC Press, 2006. pp. 186–204.
6. *Перестенко Л. П.* Красные водоросли дальневосточных морей России. СПб: Изд-во «Ольга». 1994. 331 с.
7. *Подкорытова А. В.* Обоснование и разработка технологий ионозависимых полисахаридов при комплексной переработке морских водорослей: дис. ... докт. техн. наук. — Москва, 1996. — 344 с.
8. *Аминина Н. М., Кадникова И. А.* Перспективы использования водорослей и трав дальневосточных морей в пищевой промышленности // *Вопросы рыболовства*. М.: ВНИРО, 2005. Т. 6, № 2 (22). С. 405–412.
9. *Подкорытова А. В.* Водоросли и морские травы морей России: состояние и перспективы // *Рыбная промышленность*. М.: Пищевая промышленность, 2004. № 2. С. 40–43.
10. *Подкорытова А. В.* Морские водоросли-макрофиты и травы. М.: ВНИРО, 2005. 175 с.
11. *Осовская И. И., Приходько А. А.* Морские водоросли. Применение в биотехнологии: учеб. пособие. СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2020. 78 с.
12. *Armisen R.* Agar and Agarose biotechnological applications. *Hydrobiology*, 1991. Kluwer Academic Publishers. Printed in Belgium. pp. 157–166
13. *Severian Dumitriu.* Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility — Second Edition. CRC Press, 2004. p. 1224.
14. Пат. 2435787 Российская Федерация МПК C08B37/12. Способ модификации агара / Подкорытова А. В.; заявитель и патентообладатель ФГУП «ВНИРО». № 2010120013/13; заявл. 20.05.2010; опубл. 10.12.2011.
15. *Зименкова Л. П.* Физико-химия полимеров: Электронное учеб. пособие. М.: МГУП, 2012.
16. *Lapasin R.* Rheology of Industrial Polysaccharides Theory and Applications. Springer Verlag, 2013. 632 p.