ISSN 0023-1118

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

Khimicheskie Volokna

Polymers • Fibres • Textiles • Composits

www.khimvol.su

6

2023

УДК 678.049

СВОЙСТВА АГАРОЗЫ – ПОЛИСАХАРИДА КРАСНЫХ МОРСКИХ ВОДОРОСЛЕЙ

И.И. Осовская, Е.А. Криворотова

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайн; Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург

Красные морские водоросли являются важным сырьем для получения агарозы – природного гелеобразующего вещества, загустителя и стабилизатора. В работе определена вязкость 1%-ного раствора полимера, измерена температура растворения и начала гелеобразования. Получена зависимость степени набухания агарозы от времени и ее пленкообразующая способность. Изучена растворимость агарозы в органических растворителях. Определена зависимость времени растворения агарозы от pH среды.

Морские водоросли являются объектом исследования многих ученых как в России, так и за рубежом. Известно множество работ по совершенствованию и удешевлению способов выделения ценных продуктов из бурых, красных и зеленых водорослей. В последнее время широко разворачиваются работы по извлечению из морских водорослей биологически активных веществ, значимость которых трудно переоценить. Содержащиеся в водорослях аминокислоты, минералы, микроэлементы, полезные жиры и витамины положительно влияют на состояние кожи человека и его здоровье в целом. В фармацевтической практике водоросли нашли применение в технологии лекарств в качестве вспомогательных веществ: пролонгаторов, эмульгаторов, при получении покрытий таблеток, основ для мазей и других традиционных лекарственных форм. Благодаря обогащению серебром, они оказывают антимикробное и тонизирующее воздействие на организм [1-3]. Агароза была выделена из агара – основного продукта морских водорослей. Агароза – это известный термообратимый гелеобразователь [4]. Вследствие неионной природы агароза в виде гидрогеля может использоваться в качестве питательных сред и субстратов для электрофореза в фармацевтической и клеточной инкапсуляции, для иммобилизации клеток и ферментов [5]. Как и агар, этот полисахарид используют в текстильной, бумажной и кожевенной промышленностях. Кожа, бумага, ткань, пропитанные раствором агарозы, становятся прочнее, приобретают приятный блеск и эластичность [6, 7].

Целью данной работы являлось получение важных физико-химических свойств агарозы для расширения теоретических данных и практических приложений. Были поставлены следующие задачи: определить гидрофильные, пленкообразующие и гелеобразующие свойства изучаемого полимера, установить температуру студнеобразования, получить зависимость степени набухания студней от времени, дать сравнительную характеристику свойств агарозы и агара.

Агароза представляет собой линейный полисахарид, построенный из строго чередующихся остатков 3-О-замещенной-β-D-галактопиранозы и 4-О-замещенной 3-6-ангидро-α-L-галактопиранозы (рис. 1).

Объектом исследования является агароза фирмы «AppliChem» (Германия). В России агароза не производится. Сведений о

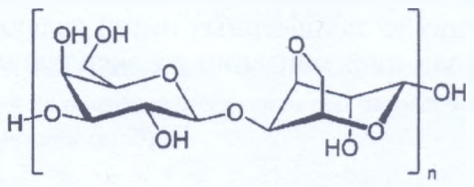


Рис. 1. Фрагмент агарозы.

Email: iraosov@mail.ru

свойствах этого продукта в научной литературе недостаточно.

В работе определяли равновесную сорбцию паров воды, условную вязкость, температуру гелеобразования, степень набухания, растворения в растворителях различного класса.

Способность поглощать пары H_2O оценивали изопиестическим методом. Для определения сорбции навеску агарозы массой 1 г помещали в предварительно взвешенные на аналитических весах бюксы, выдерживали в герметичных емкостях над H_2O и насыщенными растворами солей (NaBr-0.65, KCl-0.84, K_2S0_4-0,975). В течение всего опыта (5-7дней) проводилось систематическое взвешивание образцов. При установлении равновесной влажности полимер извлекали, взвешивали и сушили до абсолютно сухого состояния. Влагопоглощение (A) определяли по формуле

$$A=\frac{m_1-m_2}{m_2}\cdot 100, \qquad (1)$$

где m_1 – масса навески при данной относительной влажности, г; m_2 – масса навески абсолютно сухой агарозы, г.

Была изучена растворимость агарозы в воде и в органических растворителях: изопропиловом спирте, 1,2-дихлорэтане, гексане, о-ксилоле, бензоле, N,N-диметилформамиде, диметилсульфоксиде при комнатной температуре и при нагревании.

Для характеристики физико-химических свойств агарозы использовали pH-метрию. Водородный показатель pH регулировали 5%-ным раствором NaOH и 5%-ным раствором HCl. Значение pH растворов определяли с помощью лабораторного иономера И-160МИ с точностью ±0.01 ед.pH.

Важной характеристикой полимера для использования в производстве является условная вязкость [8]. Готовили раствор агарозы концентрацией 1%. Растворение проводили в колбе при постоянном перемешивании на водяной бане. Температура растворения агарозы составила 80 °С. Измерение условной вязкости полученного 1%-ного раствора агарозы проводили на вискозиметре ВЗ-246 для измерения вязких растворов [9] при размере сопла 0.2 мм. Открывали отверстие сопла и одновременно включали секундомер. Полное истечение раствора фиксировали, записывая время истечения в секундах. За результат испытания принимали среднее арифметическое из трех измерений.

Таблица 1. Равновесная сорбция паров воды при разном относительном давлении (P/P_0)

P/P_0	Сорбция, г H_2O/г	
	агарозы	агара
0.65	0.18	0.12
0.84	0.27	0.20
0.975	0.38	0.32
1.0	0.44	0.37

Была установлена пленкообразующая способность агарозы. Для получения пленок готовили три раствора агарозы концентрацией 1 и 2% без пластификатора и 2% с пластификатором глицерином объемом 0.5 мл. В чашки Петри помещали по 25 мл раствора полимера. и оставляли на воздухе в течение 48 ч для удаления растворителя.

Для получения студней готовили раствор агарозы концентрацией 1%. Растворение проводили при постоянном перемешивании. Полное растворение агарозы, как указано выше, происходит при температуре 80 °С. Полученный раствор охлаждали при 25 °С до образования студня. Из образовавшегося студня вырезали образец прямоугольной формы, который и помещали в стакан с водой. Образец взвешивали каждые 30 минут.

Сорбцию паров воды измеряли при разном относительном давлении (табл. 1), сравнивая полученные результаты с равновесной сорбцией агара, из которого была выделена агароза. Как можно видеть, агароза является более гидрофильным полимером. что объясняется большим числом функциональных групп, способных к взаимодействию с H_2O.

Исследования растворимости агарозы в органических растворителях показали растворимость исследуемого полимера в полярных растворителях N,N-диметилформамиде и диметилсульфоксиде, в которых атом азота и атом серы усиливает электронодонорные свойства этих растворителей (табл. 2).

На практике для применения агарозы необходимо иметь зависимость влияния основности/кислотности раствора в процессе растворения. Щелочную обработку приме-

Таблица 2. Растворимость агарозы в органических растворителях

Растворитель	Растворимость агарозы	Время растворения, мин
Изопропиловый спирт	Нерастворима	–
1,2-дихлорэтан	То же	–
Гексан	–"–	–
О-ксилол	–"–	–
Бензол	–"–	–
N,N-диметилформамид	Растворима при 93 °С	30
Диметилсульфоксид	Растворима при 90 °С	15

няют в медицине для повышения гелеобразующих свойств. Кислотную обработку при высоких температурах используют для получения ферментируемого сахара из агарозы [10]. В работе впервые была получена зависимость продолжительности растворения от pH среды в интервале 2≤pH≤10. Полученные данные приведены в табл. 3.

Как видно из этой таблицы, время растворения в слабокислой среде наибольшее. Уменьшение времени растворения с увеличением кислотности среды связано с известным фактом быстрой растворимости полисахаридов в кислых средах. Увеличение времени растворения агарозы в сильнощелочной среде обусловлено образованием ею комплексов со щелочью, замедляющих ее растворение [11].

Одной из задач данного исследования является определение вязкости – важной характеристики для получения пленок при капсулировании лекарственных средств. Условная вязкость 1%-ного раствора агарозы при диаметре отверстия сопла 0.2 мм составила 63 с, а 2%-ного раствора – 74 с. При этих концентрациях готовили пленки.

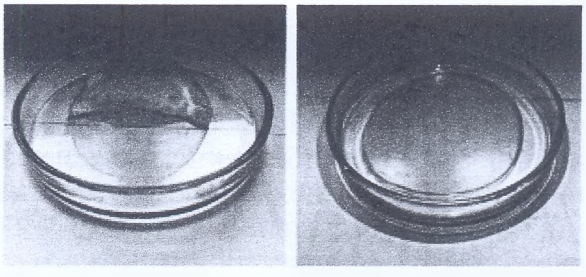
Таблица 3. Продолжительности растворения агарозы в кислой и щелочной средах

Количество капель HCl	pH	Время растворения, мин
2	3.035	37.40
4	2.430	32.11
6	2.397	28.22
8	2.220	24.27
10	1.974	19.25
12	1.902	16.16
Количество капель NaOH	pH	Время растворения, мин
2	7.976	17.23
4	8.531	19.45
6	9.159	23.32
8	9.661	25.45
10	10.052	29.48
12	10.408	34.52

При концентрации полимера 1% пленка излишне тонкая, подверженная деформации. Минимальная концентрация раствора, при которой образуется прозрачная, без видимых дефектов пленка – 2% (рис. 2, *а*). Пластифицирующее действие глицерина в количестве 0.5 мл делает эти пленки гибкими и эластичными (рис. 2, *б*).

Гелеобразование агарозы происходит за счет построения пространственной структуры. Для определения начальной температуры гелеобразования раствор полимера концентрацией 1% охлаждали при комнатной температуре (25 °С). Начальное помутнение раствора, происходящее при 35 °С, соответствует началу гелеобразования. В работах [12, 13] 1%-ный раствор агарозы имел температуру гелеобразования 38 °С. Небольшое расхождение температуры гелеобразования отмечается в публикациях фирм «AppliChem» (Германия), «Condalab» (Испания) и «Servicebio» (Китай).

Для определения начальной концентрации гелеобразования готовили растворы ага-



а *б*

Рис. 2. Пленка, сформованная без глицерина (*а*) и с глицерином (*б*).

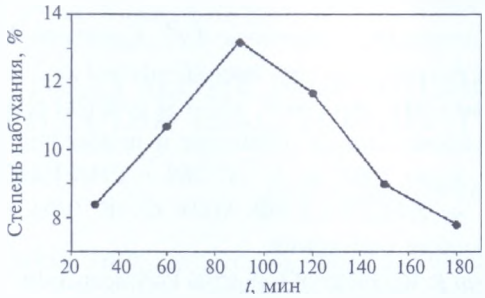


Рис. 3. Зависимость степени набухания студня агарозы от времени.

розы в интервале от 0.2 до 2%. При концентрации 0.2% гель не образуется, так как не возникают устойчивые связи между молекулами агарозы. Повышение концентрации от 0.3% создает условия для более устойчивого межмолекулярного взаимодействия. Следовательно, образование геля происходит при начальной концентрации агарозы 0.3%. Исследования показали способность агарозы образовывать гели при меньшей концентрации, 0.3%, по сравнению с агаром, который образует гели при концентрации 1%. В макромолекуле агарозы могут содержаться незначительные количества звеньев галактопиранозы, которые способствуют гелеобразованию и улучшению ее гидрофильных свойств (табл. 1) [4].

Для количественной характеристики набухания полимера измеряли степень набухания, определяемую количеством поглощенной образцом полимера воды, отнесенным к единице массы полимера по формуле [14]

$$\alpha = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \cdot 100, \qquad (2)$$

где α – степень набухания, %; m – масса набухшего образца, г; m_0 – первоначальная масса образца, г.

Можно отметить, что при концентрации раствора 1% образуется более прочный и плотный гель. Набухание, в частности, выбор времени набухания при использовании 1%-ного раствора важно для создания определенной формы и размеров конечного продукта.

Результаты измерений (рис. 3) характерны для неограниченного набухания, типичного для большинства белков и полисахаридов (агар-агар, желатин). Увеличение набухания происходит в течение 90 мин, достигает максимума и понижается после растворением полимера. Следовательно, при времени набухания >90 мин скорость растворения наибольшая.

Установлено, что агароза является гидрофильным полимером. Впервые определена сорбция паров воды при различном относительном давлении. Дана сравнительная характеристика гидрофильных свойств агарозы и агара и обоснованы полученные результаты.

– Определена растворимость агарозы в органических растворителях. Показана растворимость полисахарида в полярных растворителях N,N-диметилформамиде и диметилсульфоксиде при температуре 93 и 90 °С соответственно. Изучена зависимость времени растворения от pH среды.

– Изучена пленкообразующая способность полимера. Определена минимальная концентрация полимера и пластификатора для образования прозрачной, эластичной, гибкой пленки.

– Найдены начальная температура гелеобразования (35 °С) и начальная концентрация образования геля (0.3%). Агароза способна образовывать гели при меньших концентрациях по сравнению с агаром.

– Впервые получена зависимость степени набухания студней агарозы от времени. Для агарозы характерно неограниченное набухание. Установлена максимальная степень набухания.

Библиографический список

1. *Подкорытова А.В.* // Рыбная пром-сть. 2004. № 2. – С. 40-43.

2. *Подкорытова А.В.* Морские водоросли-макрофиты и травы. – М.: ВНИРО, 2005. – 175 с.

3. *Приходько А.А., Осовская И.И., Баранова А.Е.* //Вестник СПбГУТД. Сер. 1: Естеств. и технич. науки. 2021. № 2. – С. 117-120. DOI: 10.46418/2079-8199_2021_2_19

4. *Груздева А.Е., Урьяш В.Ф. и др.* Вестник Нижегородск. ун-та им. Н.И. Лобачевского. Серия Химия. 2000. № 1. – С. 139-145.

5. *Gu Y., Cheong KL., Du H.* // Chem. Central J. 2017. No. 11. – P. 104.

6. *Сидоренко Т.А.* //Пищевая и перерабатывающая пром-сть. Реф. журн. 2005. № 4. – С. 1437. – EDN

HURFKZ.
7. *Осовская И.И., Баранова А.Е.* //Химия растит. сырья. 2023. № 2. – С. 71-78. DOI: 10.14258/jcprm.20230211723.
8. *Осовская И.И., Антонова В.С.* Вязкость растворов полимеров: учебное пособие. /Изд. 2-е, доп. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2016. – 62 с.
9. ГОСТ 9070–75.
10. *Ким Х.Т., Юн Э.Дж., е. а.* //Bioresour Technol. 2013. May;136:582-7. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.03.038. Epub 2013 16 марта. ПМИД: 23567734
11. *Мукатова М.Д., Бисенова А.Р., Курганова М.В.* // Вестник Астраханск. гос. технич. ун-та. Сер.: Рыбное хозяйство. 2011. № 1. – С. 127-132. – EDN NIZFAD.
12. *Олеханович А.А.* // Пищевая и перерабат. промсть. Реф. журн. 2005. № 1. – С. 269. – EDN HUQOED.
13. Пат. № 2381276 С2 РФ. МПК С12Р 19/04. Агароза и способ ее получения.
14. *Lapasin R.* Rheology of Industrial Polysaccharides Theory and Applications. – Springer Verlag, 2013. – 632 p.