

А. КОЛЛИСТ, Я. ПАРИС, Т. ПЮССА

ВЫДЕЛЕНИЕ, ХАРАКТЕРИСТИКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ АГАРОНОСНЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

3. Сравнение свойств промышленных и лабораторных агаров

Представлена О. Эйзенем

Показано, что качество лабораторных агаров, полученных фракционным экстрагированием из водорослей *Ahnfeltia tobuchiensis* и *Gracilaria verrucosa*, превышает качество промышленных агаров, полученных из тех же и других водорослей. Самые прочные студни агаров дают средние фракции *Gracilaria verrucosa*, за ней следует *Ahnfeltia tobuchiensis*. Эти же водоросли наиболее перспективны для получения агарозной электронейтральной желелирующей фракции.

Одна из задач настоящей серии исследований [1,2] — изучение ряда качественных показателей агаров, могущих служить критерием при выборе агароносной водоросли (или нескольких водорослей) морей СССР для выделения электронейтральной агаровой фракции типа агарозы, обладающей наиболее высокой прочностью студня. В этом смысле перспективны в первую очередь водоросли, принадлежащие к агарофитам и дающие полигалактан типа агара [2]. Однако имеются лишь отрывочные сведения [3] о фракционном составе водорослей, из которых выделяются агароподобные вещества, поэтому мы считали целесообразным их изучение методом фракционного экстрагирования. При экстрагировании, очистке и характеристике всех агаров мы пользовались единой методикой [1].

В настоящей работе приводятся данные, характеризующие свойства чистых агаров (проба 4 [1]), полученных фракционным экстрагированием красных водорослей. Этими же показателями охарактеризован ряд промышленных агаров.

Экспериментальная часть

Методом фракционного экстрагирования изучались водоросли морей СССР (их перечень и принятые сокращения их названий см. в [1]).

Для экстрагирования фракций использовалась щелочная варка при 115 °С; затем следовали очистка, концентрирование и сушка продукта [1]. Фракции отбирались после 2, 5, 7, 9, 18 и 18 ч варки соответственно. Фракции агаров анализировались по следующим показателям: 1) содержание воды * (%); 2) зольность (%); 3) прочность

* Приготовление студней и растворов, а также все расчеты проводились с учетом содержания воды в образце.

1%-ного студня** (е); 4) температура застудневания 1%-ного раствора.** Для ряда образцов и для промышленных агаров дополнительно были определены: 5) содержание серы (%) и 6) склонность 1%-ного студня к электроэндоосмосу (мм). Более подробно методика определения названных показателей изложена в [2].

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены качественные характеристики агаров, полученных из изученных водорослей фракционным экстрагированием. Это средние данные нескольких опытов, и они характеризуют свойства чистых агаров (проба 4 [1]), выделенных из разных фракций (см. табл. 1, [2]). В табл. 2 даны аналогичные показатели, дополненные величинами электроэндоосмоса и содержания серы (данные одного характерного эксперимента). Для сравнения в табл. 2 помещены также соответствующие лабораторные измерения для ряда импортных и советских промышленных агаров.

1. В большинстве случаев зависимость величины прочности студня от номера фракции описывается кривой, проходящей через максимум (рис. 1). При этом выделение каждой фракции с максимальной прочностью студня обусловлено типом водоросли. Хорошо выражен максимум в случае *A. t. I* и *P. n.*, менее отчетливо — для *G. v.* и *F. f.* Случай *A. t. II* прослеживается по плоскому максимуму, соответствующему фракциям III—V. Для *A. p.* самым прочным является студень из последней V фракции. Последнее интересно только в теоретическом смысле, поскольку, по данным [1], выход этой фракции составляет лишь 0,9% от общего выхода агара из *A. p.* Высота максимума зависит также от типа изучаемой водоросли. Самый прочный студень получен из *G. v.* (фракция IV) и *A. t. I* (также фракция IV). Нескольким ниже максимум для агара из *A. t. II* (фракции III—V). Самые слабые студни дают агары из *A. t.*, *P. n.* и *F. f.* (для *P. n.* использовались 2,5%-ные студни). (Для *A. t. I, II* аналогичные зависимости прочности студня от номера фракции получены и авторами [4].)

На наш взгляд, зависимость прочности студня чистого агара от номера фракции можно объяснить так: в начале варки (первые фракции) выходят более растворимые в горячей воде (рН 9) молекулы полисахарида. Растворимость молекул полисахарида повышается при повышении концентрации заряженных функциональных группировок и при уменьшении молекулярной массы полимера. В случае *A. t. I* концентрация заряженных групп (выраженная как сдвиг полосы полиэтиленгликоля) действительно самая высокая для первых фракций агара (табл. 2). Низкомолекулярный и сильнозаряженный агар должен, по нашему мнению, давать очень слабый гель, что подтверждается результатами эксперимента. При продолжении варки начинают экстрагироваться менее заряженные и более высокомолекулярные фракции агара и прочность студня повышается. Это повышение, однако, сопровождается уменьшением прочности студня последних фракций. Последнее, по нашему мнению, связано главным образом с гидролитическим расщеплением молекул агара при экстрагировании. В пользу этого свидетельствуют полученные нами данные (неопубликованы) о молекулярных массах разных фракций агара.

Приняв прочность студня агара в 100 г за 100% и выход 100 г агара

** Для агаров из *P. n.* использовались 2,5%-ные студни.

Таблица 1

Свойства чистых агаров, полученных фракционным экстрагированием красных водорослей

Номер фракции	Прочность студня, г	Температура плавления, °С	Температура застудневания, °С	Зольность, %
<i>Phyllophora nervosa</i>				
I	97	62	23,0	17,3
II	1122	62	23,5	15,3
III	1732	62,5	24,5	18,5
IV	1842	63,5	25,0	17,2
V	1192	60	24,0	18,8
<i>Furcellaria fastigiata</i>				
I	314	53	33,5	17,9
II	362	58	34	20,4
III	235	60	35	19,6
IV	153	—	—	17,8
<i>Ahnfeltia plicata</i>				
I	102	64	32	3,8
II	171	69	33	3,9
III	239	73	33,5	5,3
IV	165	74	33,5	7,3
V	532	75	34	2,1
<i>Gracilaria verrucosa</i>				
I	164	67	38	4,2
II	244	70	37	4,3
III	665	83	39	2,6
IV	1102	89	37	1,0
V	1044	85	37	1,7
<i>Ahnfeltia tobuchiensis I</i>				
I	229	74	34	3,4
II	628	81,5	36	2,0
III	906	83	36,5	1,4
IV	1044	85	37	1,1
V	574	77,5	35	1,5
VI	266	73	33	3,1
<i>Ahnfeltia tobuchiensis II</i>				
I	217	76	33	1,8
II	503	82	35	2,7
III	726	82,5	35	2,1
IV	637	81	35	2,0
V	658	82,5	35	1,5
VI	504	79	34,5	1,4

тоже за 100% и перемножив эти величины, получим условную единицу «выгодности», равную 10^4 . Идентичны в этом смысле, например, либо фракция с выходом 10 г и прочностью 1000 г, либо фракция с выходом 1000 г и условной прочностью студня 10 г. Величина «выгодности» важна, когда нас интересует выделение агара с высокой прочностью студня в препаративном масштабе. Если, например, данная фракция

Свойства промышленных и лабораторных агаров

Агары	Прочность, г	Температура застудневания, °С	Температура плавления, °С	Электроэндоосмос, мм	Зольность, %	Содержание серы, %
Промышленные агары						
Бактоагар «Дифко»	340	36	67,5	4	1,6	0,31
Бактоагар «Ферак»	220	34,5	78	9,5	3,4	0,73
Корсаковский агар (Сахалин) из курильской анфельции	350	35	77,5	8	3,3	0,46
Агар Южно-Морского завода (из анфельции залива Петра Великого)	330	34	77,5	7,5	1,7	0,24
Агар особой очистки Южно-Морского завода (сырье то же)	750	35	83	4	0,78	0,21
Архангельский агар (из балтийской фурцеллярии)	72	—	—	—	6,6	4,3
Эстагар (из балтийской фурцеллярии)	1%-ный не желир.				14,7	5,3
Одесский агаронд (из филофоры)	"	"			16,2	
То же, по новой технологии	"	"			21,5	
Агар опытного завода Института химии АН ЭССР	952	35	84	—	2,2	0,06
(из анфельции залива Петра Великого)	667	35	68	—	2,88	0,05
Лабораторные агары						
Агары из <i>Ahnfeltia tobuchiensis</i> I, опыт 1						
фракция I	180	35,5	76	6,5	3,4	—
II	570	35,5	82	7	2,5	0,34
III	900	35	92	5,5	1,3	0,2
IV	998	35,5	85	2	1,1	0,38?
V	812	34,5	83	2,5	2,1	0,16
VI	220	33	79	—	1,2	0,17
То же, опыт 2						
фракция III	1109	35	79,5	3	0,7	—
IV	1309	35,5	83	—	0,95	—
Агар из <i>Ahnfeltia tobuchiensis</i> II, опыт 1						
фракция III	712	35	83		1,5	0,16
IV	569	34,5	80		1,3	0,023?
V	463	34	78	3	1,6	0,10
То же, опыт 2						
фракция III	717	35	89	2,5	1,0	0,30
IV	726	35	89	2	0,8	0,06
Агар из <i>Gracilaria verrucosa</i> , опыт 1						
фракция III	1011	41,5	91	2,5	2,6	0,22
То же, опыт 2						
фракция IV	1073	35,5	88	1,5	1,2	0,10
То же, опыт 3						
фракция IV	1438	39	90	—	0,86	0,72
Агар из <i>Ahnfeltia plicata</i>						
фракция I	90	32	54		3,8	
II	181	33,5	55	—	4,1	0,50
III	286	34	72	8	3,9	0,42
IV	196	34	74	6,5	3,9	—
Агар из <i>Furcellaria fastigiata</i>						
фракция II	404	36,5	56	16	20,7	5,30
III	491	38	62		26,3	

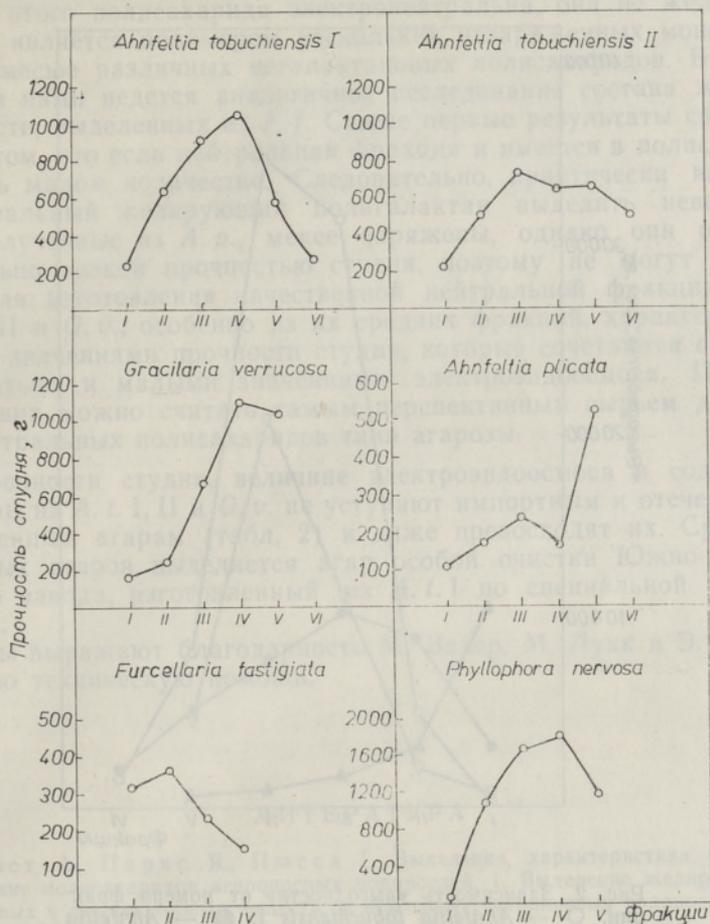


Рис. 1. Зависимость величины прочности студня чистого агаре от номера фракции.

имеет высокую прочность студня, но ее вес ничтожен (случай IV фракции из *A. p.*), то агар этой фракции явно практического значения не имеет.

На рис. 2 приведена зависимость величин «выгодности» от номера фракции для водорослей *A. p.*, *G. v.*, *A. t.* I, II. Для трех водорослей эта зависимость описывается кривой с максимумом (ср. рис. 1). Для *A. t.* I и *G. v.* самой «выгодной» является IV фракция, для *A. t.* II — III и для *A. p.* — I фракции соответственно. Общей «выгодностью» можно считать сумму «выгодностей» всех фракций конкретной водоросли. Самой «выгодной» в этом аспекте будет *A. t.* I, особенно по сравнению с *A. t.* II. Агарофит *G. v.* в этом смысле занимает промежуточное положение между *A. t.* I и *A. t.* II.

2. Величины температуры застудневания и зольности мало (или случайно) зависят от номера фракции, но в значительной степени зависят от типа водоросли, из которой выварен данный полисахарид.

Величина температуры плавления для *P. n.* и *F. f.* у всех фракций почти постоянна. Для других водорослей эта величина находится в сильной зависимости от номера фракции. Интересно, что изменение

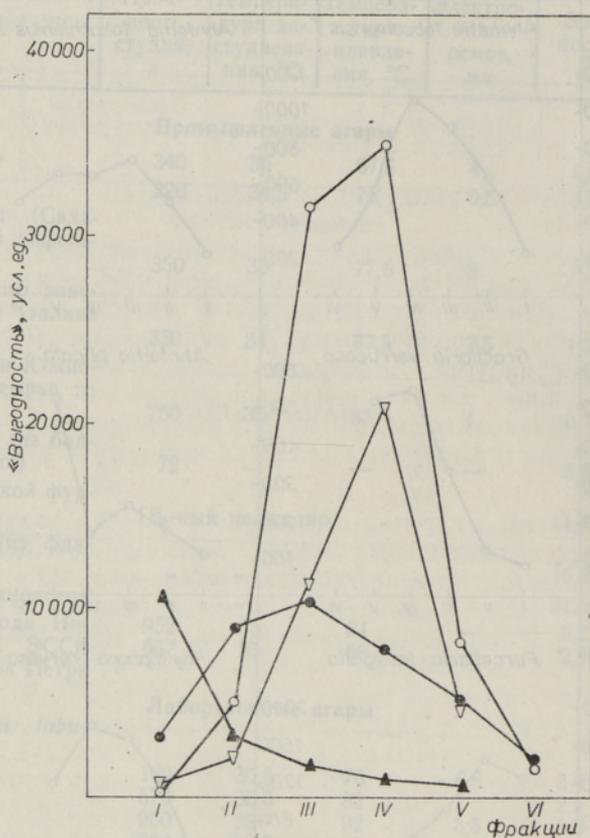


Рис. 2. Зависимость «выгодности» от номера фракции. ○ — *Ahnfeltia tobuchiensis* I; ● — *Ahnfeltia tobuchiensis* II; ▽ — *Gracilaria verrucosa*; ▲ — *Ahnfeltia plicata*.

температуры плавления в процессе экстрагирования сходно с изменением прочности студня от номера фракции: например, для *A. t.* II на кривой зависимости температуры плавления от номера фракции максимум также плоский.

3. Склонность к электроэндоосмосу для агаров из *A. t.* I уменьшается по мере повышения номера фракции (табл. 2). Содержание серы имеет такую же тенденцию. Для других водорослей сведений о данных свойствах агаров намного меньше.

4. Для выделения электронейтральной желирующей агаровой фракции наиболее перспективны те водоросли и те фракции, в которых высокая прочность студня сочетается с как можно низким содержанием заряженных группировок. Притом все это должно сочетаться с довольно высокой «выгодностью».

Все фракции агара из *F. f.* и *P. n.* имеют высокие содержания серы и золы и высокие значения электроэндоосмоса (табл. 2), т. е. они не являются настоящими агарами.

По данным [3], полисахарид, экстрагированный из *P. n.* на 90%, состоит из сильнозаряженного желирующего полигалактана. Осталь-

ная часть этого полисахарида электронейтральна, она не желируется, поскольку является полимером нескольких незаряженных моносахаридов или смесью различных негалактановых полисахаридов. В настоящее время нами ведется аналогичное исследование состава желирующих веществ, выделенных из *F. f.* Самые первые результаты свидетельствуют о том, что если нейтральная фракция и имеется в полисахариде, то в очень малом количестве. Следовательно, практически из *P. n.* и *F. f.* нейтральный желирующий полигалактан выделить невозможно. Агары, полученные из *A. p.*, менее заряжены, однако они обладают сравнительно низкой прочностью студня, поэтому не могут служить сырьем для изготовления качественной нейтральной фракции. Агары из *A. t.* I, II и *G. v.*, особенно из их средних фракций, характеризуются высокими значениями прочности студня, которые сочетаются с высокой «выгодностью» и малыми значениями электроэндоосмоса. Полисахариды из них можно считать самым перспективным сырьем для получения нейтральных полисахаридов типа агарозы.

5. По прочности студня, величине электроэндоосмоса и содержанию серы агары из *A. t.* I, II и *G. v.* не уступают импортным и отечественным промышленным агарам (табл. 2) и даже превосходят их. Среди промышленных агаров выделяется агар особой очистки Южно-Морского агарового завода, изготовленный из *A. t.* I по специальной методике (табл. 2).

Авторы выражают благодарность М. Вахер, М. Лукк и Э. Устав за оказанную техническую помощь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коллист А., Парис Я., Пюсса Т. Выделение, характеристика и использование полисахаридов агароносных водорослей. 1. Выделение желирующих агаровых и агароподобных веществ из некоторых агароносных водорослей. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, № 2, с. 123—132.
2. Коллист А., Парис Я., Пюсса Т. Выделение, характеристика и использование полисахаридов агароносных водорослей. 2. Изменение свойств агаров в ходе очистки и концентрирования экстракта. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, № 2, с. 133—142.
3. Воронова Ю. Г., Усов А. И., Рехина Н. И. К разработке метода количественного определения студнеобразующего вещества в агароиде. — Тр. Всес. н.-и. ин-та рыб. х-ва и океанологии, 1977, т. 124, с. 90—93.
4. Маслюкова Н. П., Шмелькова Л. П. Фракционное извлечение агара из анцефалии. — В кн.: Исследования по технологии рыбных продуктов. Вып. 7. Владивосток, 1977, с. 63—66.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
24/X 1979

Тартуский
государственный университет

A. KOLLIST, J. PARIS, T. PUSSA

AGARIVETIKATEST ERALDATUD POLÜSAHHARIIDIDE UURIMINE JA KASUTAMINE

3. Kaubanduslike ja laboratoorsete agarite omaduste võrdlus

On esitatud seitsmest NSV Liidu meredes kasvavast agarivetikast fraktsiooniti ekstraheerimisel saadud agarite ja mõningate (peamiselt NSV Liidus valmistatud) tööstuslike agarite võrdlemise tulemused. Laboratoorse agari kvaliteet sõltub fraktsiooni järjekorranumbrist (sisuliselt ekstraheerimisajast). Näiteks kujutab agari geeli tugevuse sõltuvus ekstraheerimisajast enamiku uuritud vetikate korral endast maksimumiga kõverjoont (joon. 1). Seejuures vastab geeli maksimaalne tugevus (sõltuvalt vetikast) 3.—5. fraktsioonile. Fraktsiooni numbrist sõltuvad ka saadud agarite muud omadused.

Kõige tugevama ja suhteliselt väikese polüetüleenglükooli elektroendosmootilise liukuvusega geeli saab vetikatest *Ahnfeltia tobuchiensis* ja *Gracilaria verrucosa*. Need geelistuvad ained, eriti vetikate ekstraheerimisel saadud 3.—5. fraktsioon, kujutavad endast agareid, mille omadused on paremad kui tööstuslikel agareil ja mis võiksid kõne alla tulla agarooši toorainena.

A. KOLLIST, J. PARIS, T. PUSSA

CHARACTERIZATION AND UTILIZATION OF POLYSACCHARIDES ISOLATED FROM AGAR-CONTAINING ALGAE

3. Comparison of qualities of commercial and laboratory agars

The main characteristics of agars obtained by fractional extraction from seven red algae species growing in the seas of the USSR have been compared with the characteristics of several commercial agars, the latter being mainly produced by agar factories of the USSR. The quality of laboratory agar strongly depends on the succession number of the extracted fraction (actually on the time of extraction). For example, the gel strength of agar in case of most algae studied has a curve-lined dependence on the number of fraction (Fig. 2) which is maximum for fractions 3 to 5 (depending on the given alga). The reason for such a dependence has been discussed. The other characteristics depend likewise on the fraction number. Agars with the highest gel strength and satisfactory electroendosmotic properties, which may become a raw material for obtaining high-quality electroneutral gelling agarose-type fraction of agar, can be isolated from algae *Ahnfeltia tobuchiensis* (I and II) and *Gracilaria verrucosa* (2nd group of agarophytes) by the 3rd to 5th extraction. These agars have properties that substantially surpass the corresponding qualities of all commercial agars. Small amounts of agar of superior quality have been produced according to our methods on the pilot equipment of the Experimental Factory of the Institute of Chemistry of the Estonian Academy of Sciences from the red alga *Ahnfeltia tobuchiensis* (A.t. I).