

А. КОЛЛИСТ, Мерике ВАХЕР, Я. ПАРИС, Т. ПЮССА

## ВЫДЕЛЕНИЕ, ХАРАКТЕРИСТИКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ АГАРОНОСНЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

### 4. Зависимость прочности студня некоторых агаров и агароз от их концентрации, температуры измерения и времени выдержки

(Представил О. Эйзен)

Изучена прочность студней агаров из водорослей *Phyllophora nervosa*, *Ahnfeltia tobuchiensis*, *Ahnfeltia plicata* и *Gracilaria verrucosa* и агарозы фирмы «Chemapol» в зависимости от времени выдержки, температуры измерения и концентрации сухого агарового вещества в студне, а также зависимость температуры застудневания от концентрации студня. Найдено, что прочность студня в течение 5—6 ч выдержки возрастает, а затем не изменяется в течение нескольких суток до начала синерезиса.

Одним из важнейших показателей качества агаров и агароз является прочность их студней. Чтобы сравнить студни разных образцов требуются одинаковые условия: концентрация агара, время выдержки студня, температура измерения, скорость увеличения нагрузки на слой студня и др. Как известно, прочность студня зависит от многих факторов, в первую очередь от концентрации агара в растворе [1, 2]. От концентрации агара в растворе зависит также температура плавления студня [3]. Кроме того, известно, что из раствора агара образуется студень при температуре 33,5 °C в течение 0,5 ч [4].

Цель настоящей работы — выяснить в какой мере прочность студней разных агаров и агароз зависит от концентрации, времени выдержки, а также от температуры измерения.

#### Экспериментальная часть

Мы исследовали следующие агаровые вещества: агарозу фирмы «Chemapol» (ЧССР), и агаровые фракции из водорослей *Phyllophora nervosa* (Черное море, филлофоровое море Зернова), *Ahnfeltia plicata* (Белое море, Соловецкий архипелаг), *Ahnfeltia tobuchiensis* и *Gracilaria verrucosa* (залив Петра Великого, Японское море). Агаровые фракции получили из водорослей по методике, опубликованной в [5]. Изученные вещества были растворены в воде путем кратковременной варки. После полного растворения образца полученный раствор охлаждали до комнатной температуры и оставляли на 12 ч. Во всех случаях, кроме опытов, поставленных с целью изучить зависимость прочности студня от концентрации агара, использовались 1%-ные растворы.

Прочность студня определяли на приборе Валенти [6], температуру застудневания — в момент образования геля, который устанавливали визуально, дотрагиваясь стеклянной палочкой к охлаждаемому раствору. Для определения зависимости прочности геля от температуры измерения студень соответствующего образца перед измерением термостатировали в течение 2 ч.

Скорость увеличения нагрузки на слой геля составляла 150—200 г/мин.



### Результаты и их обсуждение

Перед тем как приступить к изучению зависимости прочности студня от концентрации агара или агарозы необходимо определить время, в течение которого следует выдерживать раствор, чтобы образовался прочный студень при температуре измерения (обычно 20°). В работе установлено, что прочность 1%-ных студней у агарозы фирмы «Chemapol» и агара из водоросли *Ahnfeltia tobuchiensis* при температуре выдержки 20° резко возрастает в течение первого часа (рис. 1), затем этот процесс постепенно замедляется и через 5—6 ч выдержки прочность геля достигает плато. Следовательно, пространственная сетка пачек двойных спиралей [7] молекул агарозы образуется не мгновенно, а в течение определенного времени (5—6 ч). Таким образом, измерение прочности студня следует начинать не раньше, чем через 6 ч после начала гелеобразования. Поскольку 1%-ный студень является неравновесной системой, то в результате синерезиса через несколько суток прочность его начинает вновь медленно возрастать.

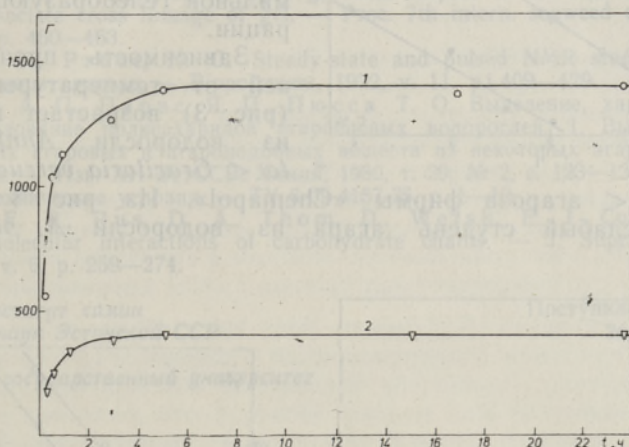


Рис. 1. Зависимость прочности 1%-ных студней разных агаров и агароз от времени выдержки. 1 — агароза фирмы «Chemapol», 2 — агар из *Ahnfeltia tobuchiensis*.

Как видно из рис. 2, у изученных образцов агаровых веществ наблюдается линейная зависимость между прочностью студня и концентрацией агара в растворе. На рис. 2 точка пересечения кривой с осью абсцисс соответствует самой низкой концентрации раствора, которая еще способна образовать студень. Интересно отметить, что для агарозы фирмы «Chemapol» этой концентрацией является 0,15%, для агара из водоросли *Ahnfeltia tobuchiensis* — 0,25%, а для агара из водоросли *Phyllophora nervosa* — 1,85%. С увеличением концентрации на 1% наблюдается рост прочности студня: у агарозы на 1725, у агаров из водорослей *Ahnfeltia tobuchiensis* и *Phyllophora nervosa* на 675 и 550 г соответственно. Для сравнения приведем аналогичные данные из литературы [1]: у специально очищенной агарозы (specially purified HGT agarose) — 1500, у агарозы Си Кем (Sea Kem agarose) — 1150 и у бактериологически чистого агара (bacteriological grade agar) — 520 г. Из приведенных данных видно, что у агаров прочность студня примерно в два раза менее чувствительна к увеличению концентрации, чем у агароз.



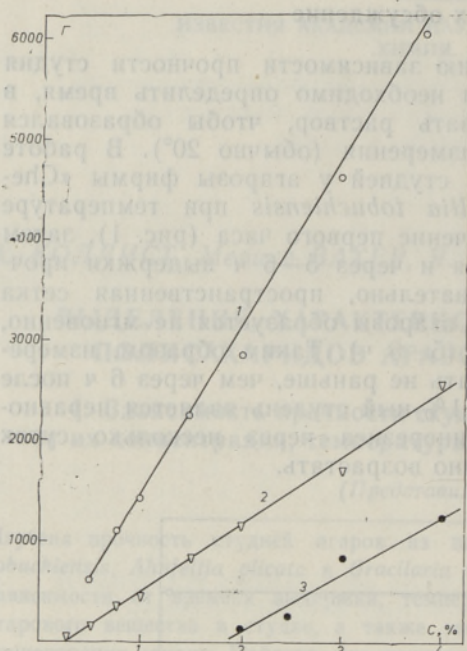


Рис. 2. Зависимость прочности студней агаров и агароз от концентрации раствора. 1 — агароза фирмы «Chemapol», 2 — агар из *Ahnfeltia tobuchiensis*, 3 — агар из *Phyllophora nervosa*.

Это можно объяснить тем, что малозаряженные молекулы агарозы способны образовать прочный студень, а увеличение количества заряженных группировок при переходе от агарозы к агару резко уменьшает способность системы к студнеобразованию. Это выражается как в уменьшении роста прочности студня в координатах  $G-C$  (рис. 2), так и в увеличении минимальной гелеобразующей концентрации.

Зависимость прочности студней от температуры измерения (рис. 3) возрастает в ряду: агар из водоросли *Ahnfeltia plicata* < агароза фирмы «Chemapol». Из рис. 3 видно, что довольно слабый студень агара из водоросли *A. plicata* мало-

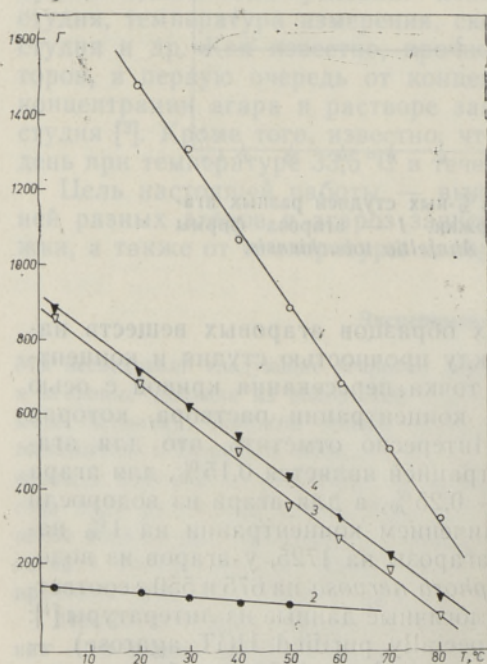


Рис. 3. Зависимость прочности студня от температуры измерения. 1 — агароза фирмы «Chemapol», 2 — агар из *Ahnfeltia plicata*, 3 — агар из *Gracilaria verrucosa*, 4 — агар из *Ahnfeltia tobuchiensis*.

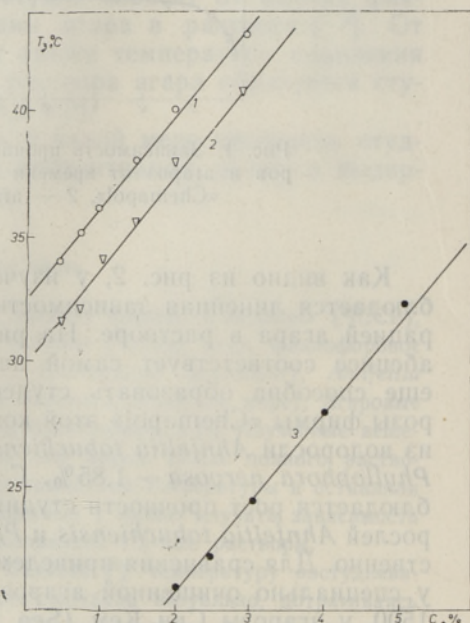


Рис. 4. Зависимость температуры застудневания от концентрации студня. 1 — агароза фирмы «Chemapol», 2 — агар из *Ahnfeltia tobuchiensis*, 3 — агар из *Phyllophora nervosa*.



чувствителен к изменению температуры, в то же время студни из водорослей *Gracilaria verrucosa*, *A. tobuchiensis* и из агарозы при повышении температуры резко теряют свою прочность.

Зависимость температуры застудневания от концентрации студня также имеет линейный характер (рис. 4; у всех трех изученных образцов кривые с одинаковым наклоном). В то же время абсолютная температура застудневания при одной и той же концентрации агара сильно зависит от исходной водоросли. Особенно ярко это проявляется у водорослей *A. tobuchiensis* и *Phyllophora nervosa*.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Guisley, K. B., Renn, D. W. Agarose: purification, properties and biomedical applications. — Marine Colloids Division, Rockland, Maine, USA FMC Corporation, 1975, p. 1—34.
2. Matsuhashi, T. Studies on freezing and drying of agar gel. — Refrigeration, 1974, v. 49, 565, p. 958—965.
3. Matsuhashi, T. Firmness of agar gel with respect to the heat energy required to dissociate cross linkage of gel. — Proc. 7th intern. seaweed symp., Sapporo, 1971, p. 460—463.
4. Child, T. F., Pruce, N. G. Steady-state and pulsed NMR studies of gelation in aqueous agarose. — Biopolymers, 1972, v. 11, p. 409—429.
5. Коллист А. П., Парис Я. П., Пюсса Т. О. Выделение, характеристика и использование полисахаридов агароносных водорослей. 1. Выделение желирующих агаровых и агароподобных веществ из некоторых агароносных водорослей. — Изв. АН ЭССР. Химия, 1980, т. 29, № 2, с. 123—132.
6. Агароза. Технические условия. — ТУ 6-09-4157-75, с. 1—10.
7. Morris, E. R., Rus, D. A., Thom, D., Welsh, E. J. Conformation and intermolecular interactions of carbohydrate chains. — J. Supramolec. Struct., 1977, v. 6, p. 259—274.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
24/X 1979

Тартуский государственный университет

A. KOLLIST, Merike VAHER, J. PARIS, T. PUSSA

#### AGARIVETIKATEST ERALDATUD POLÜSAHHARIIDIDE UURIMINE JA KASUTAMINE

4. Mõningate agarite ja agaroside geeli tugevuse sõltuvus  
nende kontsentratsioonist, mõõtmistemperatuurist ja säilitusajast

Artikli andmeil kasvab firma «Chemapol» agarooši ja vetika *Ahnfeltia tobuchiensis* agari 1%-lise geeli mehaaniline tugevus 5—6 tunni jooksul pärast jahutamise algust. Vetikate *A. tobuchiensis* ja *Phyllophora nervosa* agarite ning «Chemapoli» agarooši geeli tugevus sõltub lineaarselt lähtelahuse kontsentratsioonist, vetikate *A. tobuchiensis*, *A. plicata* ja *Gracilaria verrucosa* agarite ning «Chemapoli» agarooši korral lineaarselt ka mõõtmistemperatuurist (temperatuuri tõustes geeli tugevus väheneb). Agari lahuse geelistumistemperatuur sõltub samuti lineaarselt kontsentratsioonist.

A. KOLLIST, Merike VAHER, J. PARIS, T. PUSSA

## CHARACTERIZATION AND UTILIZATION OF POLYSACCHARIDES ISOLATED FROM AGAR-CONTAINING ALGAE

## 4. The effect of concentration, determining temperature and storage time on the gel strength of some agars

For agarose of «Chemapol» and agar from alga *Ahnfeltia tobuchiensis* it has been shown (Fig. 1) that the mechanical strength of 1% gel rises during 5—6 hours after beginning of the cooling of the solution. The measuring of any gel strength must be performed after that period has elapsed. The gel strength of agars from algae *A. tobuchiensis* and *Phyllophora nervosa* and agarose of «Chemapol» depends linearly on the concentration of the original solution (Fig. 2). The rise of straight and depend on the alga used for agar isolation. The gel strength also depends linearly on the measuring temperature for agars from algae *A. tobuchiensis*, *Ahnfeltia plicata* and *Gracilaria verrucosa* and agarose from «Chemapol», the increase of temperature causing a decrease of gel strength. The gelification temperature of the agar solution also depends linearly on the concentration (Fig. 4) but not on the alga used for the isolation of agar.

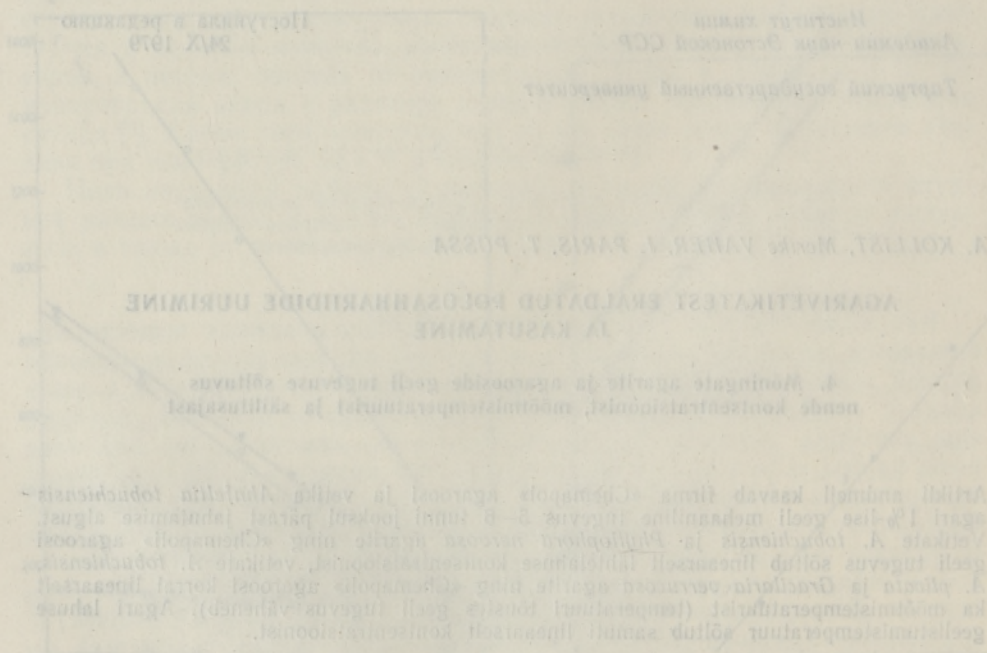


Рис. 1. Зависимость прочности геля от времени охлаждения раствора. 1 — агароза; 2 — агар из *A. tobuchiensis*.

Рис. 2. Зависимость температуры густоты от концентрации раствора. 1 — агароза; 2 — агар из *A. tobuchiensis*; 3 — агар из *Phyllophora nervosa*.