

ФУКОИДЫ БЕЛОГО МОРЯ. ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

О.И. Репина, Е.А. Калинина, Г.А. Щетинина

Рассмотрен углеводный состав фукоидов Белого моря и дана сравнительная оценка двух способов экстрагирования водорослей (спиртового и водного).

С каждым годом неуклонно возрастает понимание необходимости использования в пищу натуральных продуктов, не содержащих химических добавок. Водоросли, благодаря своему уникальному химическому составу, занимают в списке таких продуктов одно из лидирующих мест, а их пищевое значение обуславливается наличием разнообразных биологически активных веществ: свободных аминокислот, полиненасыщенных жирных кислот, витаминов, пигментов, макро- и микроэлементов, полисахаридов. При этом водоросли можно использовать как в качестве самостоятельных продуктов питания, так и в виде пищевых добавок - источника биологически активных веществ.

Увеличение потребностей пищевой промышленности в водорослях и продуктах их переработки постоянно заставляет расширять сырьевую базу. С этой точки зрения фукоиды Белого моря можно рассматривать как перспективный объект благодаря широкому распространению и высокому содержанию специфических биополимеров.

Водоросли, относящиеся к порядку фукусовых, являются самой высокоорганизованной группой не только бурых, но, можно сказать, вообще всех водорослей. Растут они на каменистых грунтах вдоль побережий морей всего земного шара. Таллом разделяется на дисковидную подошву, черешок и листовидные образования. Рост происходит на верхушках ветвей. Органы размножения собраны в специальных образованиях-рецептакулах. По внешнему виду они похожи на бугристые полые ягодки. Полость рецептакул заполнена слизью или газом. Вес растений с созревшими рецептакулами примерно наполовину больше, чем без них. На литорали фукусовые водоросли обычно расположены поясами, в которые входят водоросли преимущественно одного и того же вида.

В Белом море растут 5 видов фукоидов: *Ascophyllum nodosum* (L.) *Le Jolis* - аскофиллум узловатый; *Pelvetia canaliculata* (L.) *Dene et Thur* - пельвеция желобчатая; *Fucus distichus* L. - фукус двусторонний; *Fucus vesiculosus* L. - фукус пузырчатый; *Fucus serratus* L. - фукус зубчатый. Фукусовые водоросли распространены вдоль всего побережья, исключая зоны сильного распреснения. Плотность произрастания различна и

колеблется от 3-5 до 100% покрытия дна, преимущественно составляя 40-60%. Доминирующее значение по биомассе в основных промысловых районах в верхней литорали имеет фукус пузырчатый со средней биомассой от 0,5 до 8-9 кг/м², в средней и нижней литорали – аскофиллум узловатый с биомассой 4-15 кг/м², именно эти виды фукоидов и являются традиционными для промысла [Пронина, 2002].

Биохимической особенностью фукоидов является способность синтезировать самые разнообразные полимерные вещества специфического состава и свойств (ламинаран, фукоидан, альгиновую кислоту и др.), которые не синтезируются высшими наземными растениями. В составе углеводов бурых водорослей преобладают полисахариды, а основным низкомолекулярным углеводом является многоатомный спирт маннит, выполняющий функцию запасного вещества в синтезе структурных элементов клеточных стенок. По нашим данным, содержание маннита в фукусовых водорослях Белого моря незначительно и в среднем составляет 6-8% (рис. 1).

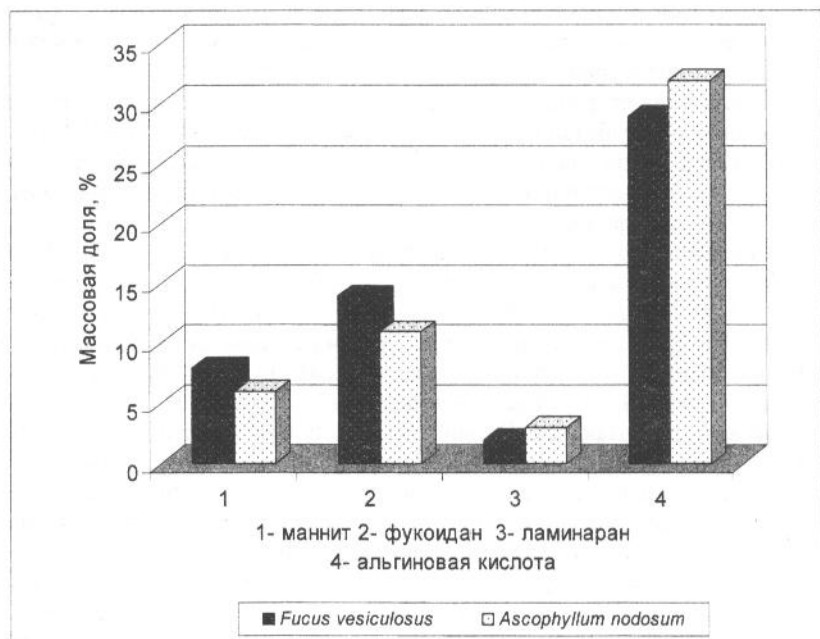


Рис. 1. Углеводный состав фукоидов Белого моря

Углеводный состав фукоидов Белого моря многокомпонентен, но, как показали проведенные исследования, преобладает в нем альгиновая кислота - структурный полисахарид, имеющий на сегодняшний день основное промышленное значение при переработке макрофитов.

В настоящее время альгиновые кислоты и альгинаты находят широчайшее применение в пищевой и парфюмерно-косметической промышленности, биотехнологии и медицине. Химическая переработка водорослей, направленная на получение этих полисахаридов, является одним из приоритетных направлений их практического использования. Определено, что содержание альгиновой кислоты в фукоидах Белого моря в среднем составляет 29-32% (см. рис. 1).

Ламинараны, сравнительно низкомолекулярные полисахариды, относящиеся к крахмалоподобным веществам, содержатся в фукоидах в небольших количествах - в пределах 2-5%.

Особенно ценны фукоиды тем, что синтезируют сульфатированные полисахариды, называемые фукоиданами. Эти биополимеры представляют огромный практический интерес, поскольку проявляют разнообразные виды биологической активности, которую связывают, главным образом, с высоким содержанием сульфатных групп, способных избирательно реагировать с некоторыми белками и специфически модифицировать клеточную поверхность. По нашим данным, содержание фукоидана в фукусовых водорослях Белого моря достаточно велико и составляет в среднем 11-14% (см. рис. 1).

Кроме того, фукоиды являются полноценным источником йода, который ассимилируется в них в виде органических и минеральных соединений. Установлено, что содержание йода в фукоидах колеблется от 0,02 до 0,05%.

Таким образом, извлечение биологически-активных компонентов из фукоидов Белого моря позволит получить широкий спектр новой продукции. Известно, что в последние годы большое применение у нас в стране и за рубежом находят различные экстракты из фукоидов (водные, спиртовые, масляные). Они используются в косметической промышленности в составе кремов, масел и лосьонов для ухода за кожей лица и тела, в медицине при лечении опрелостей, ожогов, пролежней; могут быть эффективными в комплексной терапии ожирения для фитомассажа и при обертываниях тела в случае целлюлита, входят в состав растительных чаев для похудения.

Для выделения экстрактивных веществ из фукоидов Белого моря нами были рассмотрены 2 способа экстрагирования: спиртовое и водное. Экстракция водорослей этиловым спиртом, как известно, позволяет наиболее полно извлечь из водорослей йод [Вишневская и др., 2001]. При этом в экстракт переходят и другие не менее ценные вещества: маннит,

альгиновая кислота, минеральные вещества, ламинаран, фукоидан, азотсодержащие вещества, (главным образом свободные аминокислоты), липидная фракция, содержащая жиры, жирные кислоты, производные хлорофилла, каротиноиды и жирорастворимые витамины [Некрасова и др., 1987].

Схема спиртового экстрагирования водорослей включает в себя следующие этапы: подготовку сырья, спиртовую экстракцию, отгонку спирта от водно-спиртовой смеси и его регенерацию, очистку водного раствора, сушку и измельчение водорослевого остатка. Спиртовое экстрагирование в лабораторных условиях проводили при температуре кипения спирта, гидромодуле 1:6 (объемное содержание спирта 70-80%), время экстрагирования – 3 часа.

Было установлено, что водная варка, получающаяся после отгонки спирта из водно-спиртовой смеси, содержит в своем составе значительное количество маннита (до 19% у *F. vesiculosus*), зольных элементов (до 43% у *A. nodosum*) и легкогидролизуемых полисахаридов (до 1,9% у *A. nodosum*) (табл. 1). Остаток водорослей после экстрагирования содержит значительное количество альгиновых кислот (до 41% у *A. nodosum*) и легкогидролизуемых полисахаридов (до 21% у *F. vesiculosus*), что говорит о биологической активности этих продуктов. Определено, что при спиртовом экстрагировании в экстракт также переходит значительное количество липидной фракции (2% от абсолютно-сухой загрузки у *A. nodosum* и 2,7% - у *F. vesiculosus*), химический состав которой еще требует дальнейшего изучения.

Таблица 1

Химический состав водной варки и остатка водорослей после спиртового экстрагирования (ОВПЭ)

Наименование пробы	рН	Массовая доля, % к абс./сыхому веществу				
		зола	маннит	альгиновые кислоты	ЛГПС	ТГПС
<i>F. vesiculosus</i>						
В/варка	4,1	40,2	19,1	-	1,9	-
ОВПЭ	-	17,9	3,2	38,2	21,2	4,0
<i>A. nodosum</i>						
В/варка	3,9	43,3	17,3	-	0,65	-
ОВПЭ	-	17,7	4,2	41,9	18,8	1,7

Было определено, что в экстракте фукоидов содержатся практически все необходимые для организма человека минеральные элементы (табл. 2, 3). При этом особую ценность минерального состава экстракта определяет то, что содержание натрия в нем значительно превышает содержание кальция (см. табл. 2). Как известно, соотношение между этими элементами

в организме влияет на растворимость солей кальция. При достаточном содержании натрия не происходит накопления кальция и, как следствие этого, не протекают процессы склеротизации кровеносных сосудов и образования камней в почках и печени.

Таблица 2
Содержание макроэлементов в экстракте из смеси фукоидов *F. vesiculosus* и *A. nodosum* (в пересчете на сухую массу)

Содержание макроэлементов, г/кг					
K	Na	Ca	P	Cl	Mg
8,7±0,10	7,6±0,15	1,1±0,11	0,19±0,01	5,1±0,31	0,48±0,02

Таблица 3
Содержание микроэлементов в экстракте из смеси фукоидов *F. vesiculosus* и *A. nodosum* (в пересчете на сухую массу)

Содержание микроэлементов, мг/кг					
Fe	Zn	Cu	Mn	Co	J
12,3±0,41	19,1±1,20	3,2±0,11	1,2±0,30	0,09±0,02	528,0±12,3

Результаты исследований показали, что остаток водорослей после спиртового экстрагирования содержит в своем составе аскорбиновую кислоту (до 30 мг%), каротин (до 0,6 мг%), хлорофилл (до 322 мг%) и ксантофиллы (до 0,8 мг%), что значительно повышает его пищевую ценность (табл. 4).

Таблица 4
Содержание аскорбиновой кислоты и пигментов в остатке водорослей после спиртового экстрагирования

Наименование пробы	Массовая доля, мг%			
	аскорбиновая кислота	каротин	хлорофилл	ксантофилл
<i>A. nodosum</i> , март 2003 г.	14,52	0,6	272,6	0,8
<i>F. vesiculosus</i> , декабрь 2002 г.	27,56	0,4	300,2	0,4
Смесь фукоидов, февраль 2003 г.	30,56	0,12	322,2	0,5

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о возможности использования водной варки фукоидов и остатка водорослей после спиртового экстрагирования в пищевой

промышленности в качестве источников минеральных веществ, витаминов и уникальных углеводов.

Второй способ переработки – водное экстрагирование позволяет извлечь из бурых водорослей, в первую очередь, водорастворимые полисахариды (ламинаран и фукоидан), имеющие огромный практический интерес, поскольку они проявляют разнообразные виды биологической активности. Схема водного экстрагирования водорослей включает в себя следующие стадии: подготовку сырья, водную экстракцию, фильтрацию экстракта, сушку и измельчение водорослевого остатка. Водное экстрагирование проводили горячей водой при гидромодуле 1:6, продолжительность процесса составляла 3 часа.

Экспериментальным путем установлено, что в водном экстракте *A. nodosum* относительное содержание фукозы достигает 0,5%, глюкозы – 11,5%, маннита – 33,2%; у *F. vesiculosus* содержание фукозы – 0,4%, глюкозы – 8,9%, маннита – 29,8%.

Определено, что водные экстракты способны сохраняться при комнатных условиях без признаков порчи в течение 13 суток. Сконцентрированный примерно в четыре раза водный экстракт может храниться до шести месяцев.

Исследования показали, что при этом способе переработки основная масса сухих веществ остается в проэкстрагированных водорослях, в которых относительное содержание альгиновых кислот составляет более 40,0% (табл. 5).

Таблица 5

Химический состав экстрактов и водорослевого остатка при водном экстрагировании фукоидов

Наименование пробы	Массовая доля, % к абс./сух. веществу					
	вода	зола	альгиновые кислоты	маннит	ЛГПС	ТГПС
<i>A. nodosum</i>						
Концентрированный экстракт	81,5	6,9	-	6,4	2,0	-
Водорослевый остаток	8,5	15,5	44,7	1,5	22,3	8,3
<i>F. vesiculosus</i>						
Концентрированный экстракт	74,3	10,4	-	7,87	2,3	-
Водорослевый остаток	6,2	15,3	46,0	2,0	19,8	6,6

Водные экстракты фукоидов содержат в своем составе значительное количество легкогидролизуемых полисахаридов (до 2% в экстрактах и до 20% в водорослевом остатке), что определяет их биологическую активность.

Таким образом, для выделения экстрактивных веществ из беломорских фукоидов *A. nodosum* и *F. vesiculosus* возможно использование любой из двух рассмотренных технологических схем переработки. Получаемые фукусковые экстракты являются источником уникальных полисахаридов, витаминов, макро- и микроэлементов и могут быть использованы в пищевой промышленности. Водорослевый остаток после экстрагирования (водного и спиртового) также содержит в своем составе минеральные вещества, пигменты, витамины и значительное количество клетчатки, поэтому может найти применение и в пищевой, и в кормовой промышленности.

В 2004 г. на основе экстрактов фукоидов и северных ягод разработаны и получены опытные образцы витаминизированных напитков, составлена и согласована на них нормативная документация. Полученные напитки сбалансированы по содержанию йода и витамина С, содержат весь комплекс макро- и микроэлементов, белков и полисахаридов водорослей, а также комплекс витаминов, содержащихся в северных ягодах. Кроме того, разработана рецептура блюд с использованием фукусковой крупки и экстракта фукоидов для применения в кулинарии.

Таким образом, фукусковые водоросли можно рассматривать в качестве перспективного источника сырья для извлечения биологически-активных веществ, находящих широкое применение в пищевой, парфюмерно-косметической промышленности и медицине.

Литература

Вишневецкая Т.И., Аминина Н.М., Гурулева О.Н. Разработка технологии йодсодержащих продуктов из *Laminaria japonica* // Известия ТИНРО-центра. - 2001. - Т.129.

Некрасова В.Б., Полянская Т.Е. Экстракт «Ламинария» / Пищевая и перерабатывающая промышленность. - 1987. - №11. - С. 35-36.

Пронина О.А. К вопросу оценки состояния запасов промысловых водорослей Белого моря и перспективы их использования // Материалы Междунар. конф-ции «Морские прибрежные экосистемы: водоросли, беспозвоночные и продукты их переработки». - М. : ВНИРО, 2002. - С.83-88.