

УДК 664.86

К ИОНООБМЕННОЙ ОЧИСТКЕ АГАРОИДА

Ю.Г.Воронова
(ВНИРО)

Агар, агароид, фуццелларан и другие студнеобразующие вещества, получаемые из морских красных водорослей, — весьма дефицитные пищевые продукты, которые широко используются как студнеобразователи, загустители, стабилизаторы.

Наиболее перспективное сырье для производства студнеобразователя в Советском Союзе — черноморская водоросль филлофора (*Phyllophora pegivosa*), из которой получают агароид. Филлофору перерабатывают на Одесском агаровом заводе.

В настоящее время в схему производства входят следующие процессы. Сухие, выдержанные в скирдах водоросли, замачивают, тщательно моют и обрабатывают слабым раствором натриевой или калиевой щелочи, чтобы придать нужные свойства конечному продукту — агароиду. В результате экстракции агароида водой в противотоке получают водный экстракт темного цвета, с неприятным иодистым запахом, который затем очищают от содержащихся в нем так называемых балластных веществ — азотистых, иодсодержащих, белково-пигментных и минеральных солей.

В настоящее время для очистки растворов применяют активированный уголь тонкого помола, который адсорбирует на себе некоторую часть балластных веществ. Уголь отделяют фильтрацией через полотна белтинга на фильтр-прессах. Очищенные растворы сумат на барабанах, полученные пластины сухого агароида мелко дробят и расфасовывают в крафт-мешки или коробки.

Агароид, полученный по описанной схеме, - серо-зеленого цвета, со специфическим запахом. Поскольку агароид используется главным образом в кондитерской промышленности, цвет его должен быть светлым, запах слабым, студнеобразующая способность - хорошей.

Очистка активированным углем - трудоемкий процесс, кроме того, уголь загрязняет помещения, а главное, частицы угля удаляются из растворов агароида не полностью. Недостатки этого способа очистки растворов, и низкое качество получаемого агароида вызывает необходимость совершенствования способа очистки.

Известно, что агароид - это полиуглевод-галактан с линейным строением цепных молекул, содержащих сульфэфирные группы типа - OSO_3Me , частично или полностью нейтрализованные ионами металлов - калия, натрия, кальция, магния. Значительное содержание солевых групп придает ему характер природного катионообменника. Катионная часть агароида хорошо изучена /3/. Она представляет собой катионы - K, Na, Ca, Mg и следы Fe, Al .

Морозовым и Ставровым /6/ в процессе изучения влияния катионов на студнеобразование агароида было установлено, что одновалентные и двухвалентные катионы, располагаясь в общем ряду ионов, ... $K > Ca > Na$..., увеличивает студнеобразование агароида. Однако следует заметить, что крепость агароидных студней с сахаром увеличивается в том же ряду ионов, только в обратном порядке /4/.

Таким образом, можно сказать, что катионы, входящие в состав молекул агароида, определяют физико-химические свойства этого продукта. Различное содержание катионов в агароиде обуславливается химическим составом исходного сырья, концентрацией щелочей, взятых для предварительной обработки водорослей, а также способом выделения агароида из водорослей.

Василенко и Барановым /1/ было отмечено различное содержание K, Na, Ca, Mg в агароидах, полученных из сырья разных срезов и сезонов заготовки, а также подтверждено изменение прочности студней агароида в связи с преобладанием одних из указанных выше ионов.

Кудашовой /4/ установлено изменение в составе агароида, полученного из филофоры, предварительно обработанной щелочами разной концентрации.

В табл. I (использованы данные Кудашовой) показаны результаты определения состава агароидов, приготовленных в лабораторных условиях после предварительной замочки водорослей в щелочи 0,02, 0,07, 0,12%-ной концентрации, а также даются аналогичные характеристики заводского образца и агароида, приготовленного без предварительной щелочной обработки.

Таблица I

Образец агароида	Раствор, применяемый для предварительной обработки	Концентрация, %	Содержание в сухом агароиде, %					Прочность 1% агароида + 60% сахара	pH раствора
			Зола	K ⁺	Na ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²		
Лабораторный	NaOH	0,02	16,0	1,2	4,1	0,8	0,3	300	5,90
		0,07	18,6	0,7	5,8	0,7	0,3	450	6,40
		0,12	20,3	0,3	5,8	0,4	0,2	100	7,15
	KOH	0,02	19,2	2,0	1,8	1,4	0,4	170	6,03
		0,07	20,9	4,3	1,7	0,9	0,3	200	6,35
		0,12	20,3	6,1	1,2	0,5	0,3	110	6,88
Заводской		0,07	17,6	0,9	2,3	2,4	2,4	180	6,02
Лабораторный	Вода	0	15,2	2,1	2,5	1,2	0,9	120	не опред.

Приведенные данные показывают, что в агароиде преобладает катион щелочи, применяемой для предварительной обработки водорослей, и это в значительной степени определяет свойства готового продукта, если же обрабатывать водоросли только водой, то преобладающим катионом в агароиде будет натрий.

Все это, а также то, что обменным диализом против различных солевых растворов могут быть получены разные катионзамещенные образцы агароида, подтверждает характеристику агароида как природного ионообменника.

Учитывая это свойство агароида и преследуя цель улучшить качество продукта, получаемого в производстве, сотрудники

ВНИРО Н.И.Рехина, Ю.Г.Веронова, А.Н.Головин, Н.М.Бойдык совместно с учеными МТИ З.А.Роговиным, М.А.Тыгановой применили для очистки растворов агароида новое ионообменное вещество — привитую целлюлозную массу /5/. Модификация заключалась в изменении состава природной целлюлозы путем химического присоединения к макромолекуле целлюлозы различных реакционноспособных групп.

Исследования показали, что осветлить раствор можно при помощи анионита в Cl^- -форме, а очистить от азотистых веществ — при помощи катионита в калиевой форме (COOK).

Сущность нового способа очистки заключается в последовательной фильтрации раствора агароида через анионо- и катионообменную массу. Получен раствор от светло-желтого до желтого цвета с хорошей студнеобразующей способностью.

Поскольку процесс очистки включает в себя удаление из растворов азотистых веществ, было определено содержание азотистых веществ до и после фильтрации (табл.2).

Таблица 2

Раствор К-агароида	Сухие вещества Влага	Общий азот $\times 6,25$, % на сухое вещество	Прочность 2,5%-ного студня агароида с сахаром без сахара		pH раствора	Цвет, прозрачность
До фильтрации	$\frac{4,0}{96,0}$	13,1	—	340	7,0	Темно-желтый, мутный
Профильтрованный через анионит	$\frac{3,6}{96,4}$	9,0	—	305	6,5	Светло-желтый, прозрачный
анионит и катионит	$\frac{2,9}{97,1}$	6,5	1800	570	6,5	Светло-лимонный, прозрачный

Принимая во внимание влияние катионов на качество агароида, было определено содержание калия, натрия, кальция и магния в растворах и фильтр-массе, а кроме того, pH растворов и прочность студня агароида.

Были поставлены следующие опыты. Растворы Na и K -агароида (определенный объем), называемые так в зависимости от того, какой щелочью предварительно обрабатывались водоросли ($NaOH$ или KOH), последовательно фильтровали через определенные навески анионита (в Cl -форме) и катионита в $COOK$ -форме). Концентрация щелочи для обработки была 0,07%.

В табл.3 показаны результаты фильтрации K и Na -агароидов. Содержание элементов определяли на пламенном фотометре фирмы "Carl Zeiss" (модель Ш). Принцип определения заключается в скигании разбрызгиваемых в вакууме солянокислых растворов зола анализируемых проб.

Из анализа полученных данных следует, что между катионитом - целлюлозной массой и агароидом активно идет реакция обмена, в то время как целлюлозный анионит сорбирует незначительное количество катионов. При фильтрации раствора Na -агароида через анионит и катионит сильно снижается содержание двухвалентных ионов. Однако уменьшение этих ионов незначительно влияет на свойства Na -агароида, в частности, на прочность его водного студня. Исследователями было отмечено, что прочность студней агара и агароподобных веществ, содержащих катионы, различна и что кальций в агаре /8/ и агароиде /2/ могут замещать другие металлы, не снижая способности этих веществ к студнеобразованию. Содержание зола катионита уменьшается, что также свидетельствует о переходе катионов ионеобменной массы в раствор.

При фильтрации раствора K -агароида через анионит и катионит содержание ионов калия в агароиде увеличивается до 4%. Переход ионов калия с катионита на анионные группировки агароида увеличивает прочность студня. Сорбцию белков из раствора агароида можно рассматривать как процесс, подчиняющийся законам ионного обмена /7/, что объясняет значительное количество ионов калия и незначительное - азотистых веществ в растворах, фильтрованных через катионит (см.табл.2).

Таблица 3

Исследовано	В %, на сухое вещество					Прочность 2%-ного водного студня	рН раствора
	Вода	K ⁺	Na ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²		
			П е р в ы й		о п ы т		
Na - агароид - исходный раствор	15,2	2,4	2,3	1,1	0,9	280	7,66
Анионит - исходный образец	0,1	0	0	0	0		
Na-агароид, профильтрованный через анионит	15,0	2,3	2,2	1,0	0,8	250	7,02
Анионит после фильтрации	0,3	0,03	0,04	0,1	0,03		
Катионит - исходный образец	7,2	2,0	2,1	0,9	0,4		
Na-агароид, профильтрованный через анионит и катионит	17,5	3,3	3,7	0,1	0,03	310	8,07
Катионит после фильтрации	6,5	1,1	1,2	1,4	1,3		
			В т о р о й		о п ы т		
K-агароид - исходный раствор	14,8	3,4	1,3	0,9	0,6	410	7,05
Анионит - исходный образец	0,1	0	0	0	0		
K-агароид, профильтрованный через анионит	14,4	3,3	1,2	0,7	0,5	380	6,77
Анионит после фильтрации	0,3	0,03	0,04	0,1	0,03		
Катионит - исходный образец	7,2	2,0	2,1	0,9	0,4		
K-агароид, профильтрованный через анионит и катионит	15,5	3,9	1,3	0,6	0,3	570	6,95
Катионит после фильтрации	6,1	1,2	2,1	1,2	0,9		

В табл.3 представлена также характеристика растворов Na и K-агароидов по прочности 2%-ного водного студня, измеряемой на приборе Валента и показано изменение pH растворов в процессе фильтрации. Аниониты в *Cl*-форме вступают в реакцию обмена в слабощелочной среде, поглощают красящие вещества из раствора с выделением хлор-ионов, pH растворов тем самым снижается.

Так как при обработке водорослей NaOH в агароиде после очистки его ионообменной целлюлозой содержание натрий-иона превышает содержание калий-иона (целлюлозный катионит содержит много натрия), что снижает студнеобразующую способность, следует предварительно обрабатывать водоросли калиевой щелочью.

Л и т е р а т у р а

1. Баранов В.С., Василенко В.В. О сезонных изменениях минерального состава агароида. "Рыбн.хоз-во", 1971, № 8.
2. Грюнер В.С., Вероян Л.А. Обработка водорослей филлофоры кислотами, щелочами и солями при получении агароида. "Колл.журн." Т.5. Вып.1-2, 1939.
3. Кизеветтер И.В. Сравнительная характеристика агаров. Изв.ТИНРО. Т.36, 1952.
4. Кудашова Р.В. О студнеобразующей способности агароида. Реферат канд.диссертации. Саратов, 1967.
5. Рехина Н.И., Воронова Ю.Г. Очистка растворов агароида с помощью привитой ионообменной целлюлозы. "Рыбн.хоз-во" 1971, № II.
6. Ставров С.Н., Морозов А.А. Влияние природы катиона на свойства анионного полиэлектролита - агароида. Укр. химич.журн., 23, 721-727, 1957.
7. Теория ионного обмена и хроматографии. К теории статистики сорбции аминокислот на ионитах. М., изд-во "Наука", 1968.
8. Marshal, S., Newton, L., Orr, A. Study of certain British seaweeds and their utilization in the preparation of agar. London, 1949.

ON ION-EXCHANGE PURIFICATION OF AGAROID

Yu.G.Voronova

S U M M A R Y

The literary data on the properties of agaroid obtained from Phyllophora from the Black Sea, a natural ion-exchanger, are cited. At present the agaroid solutions are purified with activated charcoal at the Odessa Agar Plant, but the agaroid produced is of inadequate quality. So a new method of purification is suggested providing for the application of a cellulose filter aid, namely anionite will be used for discolouration of solutions and cationite for purification from nitrogen substances. The results of changes in the contents of the ions of sodium, kalium, magnesium and of nitrogen substances as well as changes in other indices during the filtration period are given.