

УДК 664.86

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ФОРМАЛИНА ДЛЯ ОБРАБОТКИ ВОДОРΟΣЛЕЙ

Н. И. Рехина, Ю. Г. Воронова (ВНИРО)
Е. И. Медведева, Л. И. Бойко, Т. А. Качан (ОИСИ)

Очистка агароида — извлечение из него примесей, в частности азотсодержащих веществ, усложняет получение этого продукта. Величина содержания примесей в готовом продукте зависит от свойств филофоры нервоза и технологии получения агароида.

Для удаления азотсодержащих веществ и осветления экстрактов агароида на Одесском агаровом заводе применяют очистку с помощью тонкоизмельченного древесного угля с последующим удалением его фильтрацией.

Цель наших исследований — установить возможность использования растворов формальдегида (формалина) для уменьшения перехода азотсодержащих веществ в экстракт и определить оптимальную концентрацию растворов формальдегида.

Соединения формальдегида широко используют в качестве антисептика икры лососевых (Стручков, 1972), консерванта животного корма (Wright, 1971), а в последнее время и для консервирования растительного сырья (морских водорослей) «задубливанием» содержащихся в нем белков (Лукачев, 1972, 1974; Лукачев, Почкалов, 1970; Шмелькова, Калугина, 1973).

Соединения формальдегида (параформальдегида, гексаметилентетрамина) добавляют к пищевым продуктам (икре, рыбе, рыбным консервам и жирам) в количестве 0,1—0,25% (Лемешек-Ходоровская, 1969; Стручков, 1972).

Сотрудники института питания АН СССР, занимаясь проблемой мутагенности и канцерогенности различных добавок к пищевым продуктам, установили, что формальдегид, проявляя себя как мутагенный агент, не обладает канцерогенными свойствами (Штенберг и др., 1969).

Таким образом (Лукачев, Почкалов, 1970; Лукачев, 1972; 1974; Стручков, 1972; Шмелькова, Калугина, 1973; Cantoni et al. 1973; Castell et al., 1973), концентрация формальдегида в растворе около 1%, достаточная для перевода азотистых соединений водорослей из растворимого состояния в нерастворимое, не опасна при использовании продукта из водорослей для приготовления пищи.

Сухие водоросли в течение 1 ч обрабатывали раствором формальдегида различной концентрации от 0,3 до 1,4%.

Для получения контрольных растворов агароида в лабораторных условиях навеску предварительно измельченных водорослей промывали в воде в течение 1 ч (при соотношении водорослей и воды 1:30), затем в течение 1 ч обрабатывали 0,07%-ным раствором щелочи. Поскольку после обработки водорослей натриевой щелочью при последу-

ющей экстракции в раствор переходит больше азотистых веществ, чем при обработке калиевой щелочью, то проверялось влияние обработки водорослей формалином на экстракцию азотистых веществ после действия той и другой щелочью. Щелочь сливали, измеряли количество поглощенного водорослью раствора, а затем к водоросли добавляли воду для соблюдения гидромодуля рабочей смеси 1:9. Экстрагировали агароид нагреванием обработанных водорослей в течение 4—5 ч при температуре 95—98°C. Водный экстракт агароида отфильтровывали.

Растворы агароида как опытные, так и контрольные, характеризовали по содержанию сухих, азотистых веществ и прочности водного студия (ГОСТ 16280—70). В табл. 1, в опытах 1 и 3 представлены контрольные растворы агароида, полученные из водорослей после обработки натриевой (опыт 1), калиевой (опыт 3) щелочами; в опытах 2 и 4 — растворы агароида из водорослей, обработанных формалином и 0,07%-ной щелочью (опыт 2 — натриевой, опыт 4 — калиевой).

Таблица 1

Влияние концентрации формальдегида на качество агароида

№ опыта	Концентрация растворов формальдегида, %	Характеристика растворов			
		Сухие вещества, %	Содержание азотистых веществ, %		Прочность студия, г
			(N×6,25) на сухое вещество	по отношению к сырью	
1	Контроль	1,7	15,0	58	160
	0,3	1,8	10,0	38	190
	0,5	1,6	9,7	37	200
	0,8	1,5	10,0	38	170
	1,4	1,9	9,9	38	160
3	Контроль	1,9	13,2	51	350
	0,3	1,4	11,3	43	330
4	0,7	2,2	9,3	36	300
	1,4	2,4	8,9	34	300

Примечание. Содержание азотистых веществ в филлофоре составляло 25,8% на сухое вещество.

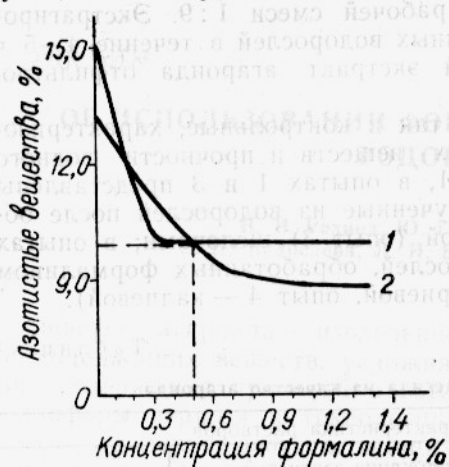
Как видно из приведенных данных, азотистых веществ в контрольных растворах больше при обработке водорослей натриевой щелочью. При обработке водорослей раствором формальдегида концентрацией ниже 0,3—0,5%, как показали результаты экспериментов, растворимость азотистых веществ уменьшается. С увеличением концентрации реагента содержание азотистых веществ в агароиде почти стабилизируется, а его студнеобразующая способность снижается. Таким образом, концентрация формалина 0,3—0,5% является пороговой.

Следовательно (см. табл. 1, рисунок), использование формалина концентрацией не ниже 0,3% способствует связыванию азотистых веществ водорослей, о чем свидетельствует небольшое содержание их в опытном агароиде по сравнению с контрольным, причем количество связанных азотистых веществ выше в водорослях, предварительно обработанных натриевой щелочью.

Повышение концентрации растворов формальдегида при обработке филлофоры приводит к связыванию не только азотистых веществ, но и к нарушению пигментно-углеводного комплекса водорослей. Об

этом свидетельствует уменьшение студнеобразования агароида и обесцвечивание опытных растворов.

Чтобы установить влияние содержания влаги в водорослях на степень связывания азотистых веществ, формалином обрабатывали как сухие, так и набухшие в воде водоросли.



Влияние обработки водорослей формалином на содержание азотистых веществ в получаемом из них агароиде (1 и 2—обработки NaOH и KOH соответственно)

Известно, что интенсивность реакции между белками и формальдегидом зависит от pH среды (Гауровиц, 1965). Поэтому значения pH в опыте изменялись от 5 до 9.

Водоросли набухали в течение 2 ч в воде комнатной температуры при М-9; обработка 0,5%-ным раствором формальдегида при М-8 продолжалась 1 ч.

Для подкисления нейтрального раствора формалина применяли серную кислоту, для подщелачивания — концентрированный раствор натриевой щелочи. Результаты исследований водорослей, растворов агароида и иодки (остаток водоросли после извлечения из них агароида) представлены в табл. 2 и 3 (ГОСТ 16280—70, ОСТ 1536—72).

Таблица 2

Таблица 3

Содержание сухих и азотистых веществ

Характеристика образцов филофоры

№ опыта	pH водорослей, обработанных формалином	Содержание, %	
		сухих веществ	азотистых веществ на сухое вещество
1	7	2,9	8,3
		17,4	39,5
2	9	1,3	13,9
		17,1	26,3
3	5	3,3	8,5
		13,8	37,9

Водоросли	Содержание, %		
	сухих веществ	азотистых веществ	
		на сухое вещество	извлекаемых из водорослей по отношению к сухому веществу
Сухие После набухания в воде После обработки формалином После промывки водой от формалина	91,6	26,6	100
	79,4	24,7	7
	74,7	24,0	2,8
	74,0	33,5	1,8
Сухие После обработки формалином	<i>Контроль</i>		
	83,7	33,8	100
	76,2	32,8	2,9

Примечание. В дробях: числитель — агароид, знаменатель — иодка.

Из приведенных данных видно, что при экстракции агароида из водорослей, обработанных формалином при нейтральной и кислой средах, 102

в раствор переходит почти одинаковое количество азотистых веществ — 8%. В щелочной среде действие формалина подавляется, в результате чего в раствор агароида переходит больше азотистых веществ — 14%.

Однако агаронд, экстрагируемый из водорослей, обработанных формалином в кислой среде, не образует студня при стандартном определении, отсюда следует вывод о том, что нейтральная среда — оптимальное условие для реакции между азотистыми веществами водорослей и формальдегидом.

По результатам опытов, приведенным в табл. 3, можно судить о том, что при набухании в воде, обработке формалином при pH=7 (0,5%-ной концентрации) и последующей промывке содержание сухих веществ уменьшается за счет удаления водорастворимых и связанных формальдегидом азотистых веществ.

Из данных, приведенных в табл. 3 и 4, следует что обработка предварительно выдержанных в воде водорослей раствором формальдегида 0,5%-ной концентрации, последующая промывка водорослей водой, а также обработка их щелочным раствором позволяет удалить из сырья азотистые вещества до экстракции агароида, в результате чего в конечный продукт — агаронд — переходит в 2—3 раза меньше азотистых веществ, чем в агаронд, извлекаемый из водорослей, не обработанных формалином.

Таблица 4

Баланс азотистых веществ по стадиям обработки водорослей

Объект исследования	Масса образца, г или мл	Содержание сухих веществ, %	Масса сухого образца, г	Содержание азотистых веществ, %		
				на сухое вещество	г	к исходному содержанию в сырье
<i>Контроль</i>						
Водоросль-филлофора	95	87,2	82,8	28,0	23,2	100
Вода после набухания водорослей	530	0,3	1,8	57,6	1,0	4,5
Раствор щелочи после обработки водорослей	700	0,2	1,1	31,3	0,3	1,7
Агаронд	640	2,4	15,6	25,8	5,3	23,1
Иодка	370	14,7	54,5	27,4	14,9	64,5
<i>Опыт</i>						
Водоросли	90	87,2	78,4	25,9	20,3	100
Вода после набухания водорослей	600	0,4	2,4	59,5	1,4	7,0
Раствор формалина после обработки водорослей	660	0,1	0,9	62,1	0,6	2,8
Вода после промывки водорослей	1125	0,1	1,6	23,6	0,4	1,8
Раствор щелочи после обработки водорослей	650	0,1	0,6	62,4	0,4	1,8
Агаронд	610	2,7	10,4	8,6	1,5	7,5
Иодка	330	16,8	55,4	29,0	16,1	79,1

Данные баланса подтверждают способность формалина связывать азотистые вещества в водорослях, поскольку количество этих веществ в иодке опытных образцов составляет 79% по отношению к исходному содержанию в сырье, а в иодке контрольного опыта только 64%.

Чтобы определить степень связывания формалином веществ, содержащихся в водорослях при обработке их 0,5%-ным раствором формалина, и количество формальдегида, перешедшего в готовый продукт — агароид при экстракции студнеобразователей из этих водорослей, проводили анализ на содержание формальдегида в обработанных водорослях, агароиде и иодке (Неркус, Стулькене, 1968).

После набухания в воде 50 г водорослей (42,7 г на сухое вещество) обрабатывали 385 мл 0,5%-ным раствором формальдегида. В растворе содержалось 1,95 г формальдегида. После обработки в течение 2 ч раствор формальдегида слили, его объем составил 295 мл. Удаленного формальдегида оказалось 77%, или 1,5 г, следовательно, на водорослях осталось 0,45 г реагента.

Водоросли промыли водой и раствором щелочи. Объем слитого раствора составил 765 мл; концентрация формальдегида в нем — 0,03%, что соответствовало 0,23 г удаленного формальдегида. Следовательно, на водорослях осталось 0,22 г формальдегида.

Водоросли залили водой для экстракции. После экстрагирования получили 290 мл раствора агароида, концентрация формальдегида в котором была 0,07%. Таким образом, из оставшихся 0,22 г формальдегида в экстракт перешло 0,20 г.

Растворы очистили с помощью активированного угля и высушили. Сухих веществ в экстракте содержалось 1,6%. После очистки 290 мл экстракта получено 196 мл очищенного раствора с концентрацией формальдегида 0,05%. В пересчете на объем очищенного раствора количество формальдегида составляло 0,11 г. Следовательно, очисткой удаляется 0,09 г формальдегида от количества, содержащегося в экстракте.

В результате высушивания 196 мл очищенного раствора было получено 3,2 г сухого агароида с содержанием формальдегида 0,03 г. Из общего количества формальдегида (1,95 г.), взятого для обработки водорослей, в реакцию вступает 0,03 г, что составляет 1,5%. Максимально формальдегид удаляется при сливе формалина с водорослей, а также при промывке их водой и обработке щелочью.

ВЫВОДЫ

1. Обработка водорослей формалином значительно снижает содержание азотистых веществ в водорослевом экстракте-агароиде.
2. Концентрация раствора формальдегида, равная 0,5%, оптимальна для обработки водорослей.
3. Предварительное набухание водорослей в воде в течение 2 ч и последующая обработка 0,5%-ным раствором формальдегида связывает азотистые вещества (до 30—50%), содержащихся в сырье.
4. Двухразовое промывание водорослей водой ($M=1:9$) после обработки раствором формальдегида позволит удалить остаток формальдегида в агароиде.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Гаурович Ф. Электрохимия белков, гидратация белков. Гл. VI в кн.: «Химия и функции белков. М., «Мир», 1965, с. 117—124. ГОСТ 16280—70 «Агар пищевой».
- Лемешек-Ходоровская К. Химические консерванты для пищевых продуктов. М., «Пищевая промышленность», 1969, 104 с.
- Лукачев О. П., Почкалов В. К. Производство альгината из цистозиры. Материалы рыбохозяйственных исследований Северного бассейна, 1970, вып. 13, Мурманск, с. 114—118.
- Лукачев О. П. Методы извлечения альгиновых кислот из некоторых бурых водорослей. Радиационная и биохимическая экология гидробионтов. Киев, «Наукова думка», 1972, с. 78—82.
- Лукачев О. П. Химическое консервирование ламинарии. Сборник докладов «Морская альгология — макрофитобентос», М., 1974, с. 86—88.
- Неркус П., Стулькене К. Ускоренное сульфит-иодометрическое определение формальдегида. — «Аналитическая химия», 1968, т. 23, вып. 1, с. 130.
- ОСТ 15 36—72 «Водоросль филофора ребристая, воздушно сухая».
- Стручков А. М. Формальдегид — чудесное средство. — «Рыбное хозяйство», 1972, № 5, с. 48.
- Шмелькова Л. П., Калугина В. М. Консервирование сырой морской капусты формалином. Сб. ТИПРО «Исследования по технологии рыбы», вып. 4, Владивосток, 1973, с. 90—94.
- Штенберг А. И., Шиллингер Ю. И., Шевченко М. Г. Разд. «Консерванты», в кн. «Добавки к пищевым продуктам», М., «Медицина», 1969, с. 30—45.
- Cantoni, C., Dragoni I., L'Acqua V. Contenuto in fenolo l'aldeide formicata di prodot alimentari affunicata. Ind. alim. (Itali), v. 12, N 4, 1973, p. 77—80.
- Castell, C. H. Smith, E Dyer W. S. Effects of formaldehyde on salt extractable proteins of gadoid muscle. J. Fish. Res. Bd. Canada, 1973, v. 30, N 8, p. 1205—1213.
- Wright, P. L. Body weight gain and wool growth response to formaldehyde treated casein and sulfur amino acids. J. Animal. Sci., 1971, N 1, 33, p. 137—141.

THE TREATMENT OF ALGAE WITH FORMALIN

*Rekhina N. I., Voronova Yu. G., Medvedeva E. I., Boiko L. I.,
Kachan T. A.*

Summary

A possibility of reducing the content of nitrogen compounds in the extract is investigated when agaroid is produced from *Phyllophora nervosa* from the Black Sea. It is ascertained that the content of nitrogen substances in agaroid is substantially reduced when algae are treated with formalin. A 0.5% solution of formaldehyde used for processing algae can bind 30—50% of nitrogen compounds in fresh algae. When treated, algae are twice washed with water and later with a mild alkaline solution to remove the residual formaldehyde from agaroid.