

# **АЛЬГОЛОГИЯ**

## **лекция 18.**

### **Полисахариды из водорослей, их получение и использование**

#### **План лекции:**

- Добываемое вещество
- Методика получения
- Производство в мире
- Применение



**АГАР –  
смесь полисахаридов агарозы и агаропектина.**

**Свойства:** растворяется при температуре 95-100°C.  
При снижении до температуры 35-40°C становится крепким и  
чистым гелем.

Водоросли: *Gracilaria*, *Ahnfeltia*, *Gelidium*.

В Японии с XIV века.

# Метод получения агара:

## 1. Обработка:

- Gelidium – промывка от песка и соли
- Gracilaria – промывка, нагревание в 2-5% растворе NaOH до 85-90°C в течение 1 часа. Затем промывка водой или слабокислым раствором

## 2. Экстрагирование\*

- Gelidium – экстрагирование при  $t$  105-110°C под давлением в течение 24 часов
- Gracilaria – экстрагирование при  $t$  95-100°C

**3. Грубая фильтрация** смеси от остатков водорослей

**4. Тонкая фильтрация** под давлением при высокой  $t^{\circ}$

**5. Охлаждение** экстракта до формирования геля

**6. Освобождение от воды** методом замораживания-оттаивания (медленная заморозка с образованием крупных кристаллов льда)

**7. Получение геля 10-12% агара** (под давлением)

**8. Высушивание** горячим воздухом

**9. Измельчение**

\*извлечение одного или нескольких компонентов из твёрдого тела в жидкую фазу с помощью специфического растворителя

## **Полученный продукт:**

○ **Пищевой агар** – светло-жёлтый, имеет запах водорослей, желируется при  $t^{\circ} 34-36^{\circ}\text{C}$

○ **Бактериологический агар** – не имеет цвета и запаха, желируется при  $t^{\circ} 41^{\circ}\text{C}$

# Применение:

**90% - в пищу**

- Хлебопечение

- Производство мороженого

Производство кондитерских изделий (джемы, пудинги, мармелад, конфеты, щербеты, пастила: удерживает структуру и вещества смеси)

- Приготовление мясных и рыбных продуктов: лёгкое отделение продукта от упаковок

- Улучшение текстуры молочных продуктов (сыр, йогурты)

- Диетическое питание: не переваривается в ЖКТ

**10% - для технических целей**

- Текстильная, бумажная, кожевенная промышленность

- Парфюмерия: стабилизация эмульсий и суспензий

- Фармакология: желирующее вещество и адсорбент в таблетках и капсулах

- В цветоводстве – нейтральный носитель подкормок

- Бактериологический агар – выращивание бактерий, культивирование меристемы, биотесты

Агароза – в современных биотехнологиях - среда для иммобилизации клеток и ферментов, вещество для очистки и анализа белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот и других биополимеров

# Производство в мире:

Америка – 39%

АТР – 37%

Африка – 14%

Европа – 10%

Чили – 2000 т/год

Япония – 1200 т/год

Корея – 800 т/год

США – 600 т/год

Испания – 600 т/год

Китай – 300 т/год

Индонезия – 260 т/год

Италия – 250 т/год

Аргентина – 250 т/год

Индия – 160 т/год

Рынок агара стабилизировался на ближайшие 20 лет.  
Рынок агарозы будет расти в течение ближайших 5 лет в связи с развитием биотехнологий.



**КАРРАГИНАН –  
линейный сульфатный полисахарид.**

**Свойства:** загуститель, гелеобразователь, стабилизатор.

Водоросли: Chondrus, Eucheuma, Carraphykus.

С начала XX века.

# Метод получения каррагинана:

## 1. Получение полуочищенного каррагинана

- Свежие водоросли *Carraharphycus* или *Eucheuma*
- Металлические сосуды + водоросли + раствор КОН =  
нагревание в течение 2 часов
- Промывание водорослей водой
- Высушивание на открытом воздухе в течение 2 дней
- Измельчение = получение водорослевой муки = сырьё для  
получения каррагинана



# Метод получения каррагинана:

## 2. Получение очищенного каррагинана

- Промывка водорослей

- Нагревание в щелочном растворе в течение нескольких часов

- Удаление крупных остатков с помощью центрифугирования и/или фильтрации

- Высокая очистка фильтрацией под давлением

- Концентрация раствора до 2-3% вакуумной дистилляцией или ультрафильтрацией

- Получение твёрдого каррагинана (2 способа):

Осаждение биокolloидов изопропиловым спиртом, центрифугирование осадка, прессование, промывка изопропанолом, сушка и перемолка

-Дегидрирование геля путём прессования под давлением или замораживанием-оттаиванием (пропускание геля в виде спагетти через раствор KCl, промывка, прессование, заморозка, разморозка, промывка раствором соли, резка, сушка горячим воздухом)

# Применение:

**В пищевой промышленности:** пищевая добавка E-407.

Реагирует с белками, предотвращая их денатурацию.

Свойства стабилизатора, загустителя, консерванта.

- Хлебопечение
- Приготовление молочной продукции
- Приготовление продуктов из мяса и рыбы
- Диетическая добавка: не переваривается в ЖКТ

## В медицине

- Основа питательных сред
- Сырьё для приготовления таблеток и капсул.
- Антикоагулянт крови

•Заменитель агара в вирусологических и иммунологических исследованиях

•Антиопухолевое, антивоспалительное средство, иммуномодулятор

## В парфюмерии:

- Стабилизатор в лосьонах, кремах, шампунях, зубных пастах

**В производстве красок, в текстильной промышленности**

## **Производство в мире:**

США – 10000 т/год

Франция – 7000 т/год

Япония – 3000 т/год

Испания – 1600 т/год

Чили – 1000 т/год

Новая Зеландия – 1000 т/год

Китай – 400 т/год

США и страны Европы, в основном, вырабатывают каррагинан из сырья, завозимого из других стран



## **АЛЬГИНАТЫ – СОЛИ АЛЬГИНОВОЙ КИСЛОТЫ.**

**Свойства:** загуститель.

Водоросли: *Macrocistis*, *Ascophyllum*, *Alaria* spp., *Sargassum* spp., *Saccharina* spp., *Laminaria digitata*, *Ecklonia maxima*, *Durvillaea antarctica*, и др.

# Метод получения альгинатов:

1. Промывка, измельчение до 4-9 см<sup>2</sup>

2. Деминерализация (превращение альгинатов в альгиновую кислоту):

Перфорированные корзины в реакторе + (водоросли + 1-2% р-р соляной или серной кислоты при t° 30-35°C в соотношении 1:1) + периодическое прокачивание воздухом + перемешивание мешалкой 10-15 об./мин. = 1-2 ч

3. Экстракция: промывка водой, реактор + водоросли + вода при t° 80°C в соотношении 1:8 + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в количестве 10% от массы + рН 8,5-9 + периодическое перемешивание = 6-8 часов

4. Грубая фильтрация на ротационном сите

5. Тонкая фильтрация в пресс-филт্রে или центрифуге = примесей не более 0,4 г\л

6. Охлаждение до t° 10-20°C

7. Получение альгиновой кислоты, альгинатов, натрий-кальциевой и калий-кальциевой солей

## Получение альгината кальция

- Экстракт при  $t^{\circ} 10-20^{\circ}\text{C}$  + 10% р-р хлористого кальция + интенсивное перемешивание = осадок
  - Перемешивание осадка в течение 20-30 мин.
  - Перенос на вибросито для удаления жидкой фракции
    - Двойная промывка при  $t^{\circ} 90 \pm 5^{\circ}\text{C}$
- Отделение избытка воды (до концентрации СВ=10%) с помощью гидравлического пресса или центрифугирования
  - Гранулирование (гранулы  $d=6\text{мм}$ )
    - Высушивание гранул
    - Хранение при  $t^{\circ} -18^{\circ}\text{C}$

## **Получение альгиновой кислоты:**

- Экстракт + 18% р-р HCl или конц. р-р H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + рН 2-3 + периодическое перемешивание + 20-30 мин. = осадок
- Вибросито + осадок + промывка водой при t° 90-95°C + рН 3-3,5
  - Прессование/центрифугирование
    - Гранулирование и сушка

## Получение альгината натрия:

- Смеситель+ гель альгиновой кислоты+ р-р  $\text{CaCO}_3$  + периодическое перемешивание = 5-6 ч
  - Обезвоживание:  
Паста альгината: этиловый спирт в соотношении 1:2 + перемешивание = 30 мин.
  - Удаление осадка на вибросите
  - Гранулирование
- Сушка при  $t^\circ$  50-70 $^\circ\text{C}$  до содержания влаги не более 15%



## **Производство в мире:**

Китай – 8000 т/год  
США – 5000 т/год  
Норвегия – 3000 т/год  
Англия – 3000 т/год  
Франция – 3000 т/год  
Япония – 1500 т/год  
Индонезия – 300 т/год

Сырьё добывают экстенсивным методом, используют выбросы.  
Китай целенаправленно культивирует *Saccharina japonica*.

**Наиболее ценные:** альгинаты натрия, кальция, калия, аммония.  
Для специальных целей – альгинаты цинка, меди, пропиленгликоля и др.

## **Применение:**

### **30% - пищевая промышленность**

Загустители, стабилизаторы, эмульгаторы

Придают однородность текстуре, предотвращают от высыхания

- Мороженое, молочный коктейль
  - Напитки
- Йогурты, сметана, сыры и др.
- Щербет, шоколадное молоко
  - Соусы, майонезы
- Хлебобулочные изделия
  - Желе и безе
  - Начинки

### **50% - текстильная промышленность**

Устойчивость красок, блеск тканей

# **Применение: 20% - другие отрасли**

## **Промышленность:**

- Смазка резинового латекса и других полимерных продуктов
  - Улучшение вязкости водорастворимых красок
  - Улучшение качества сварочных швов
- Уменьшение пенообразования в нагревательных котлах
- Улучшение пластичности глины в изготовлении керамических изделий

## **Производство кормов, удобрений**

- Связывающее вещество для приготовления кормов для рыб и креветок
- Включение в гранулы удобрений и почвы

## **Фармацевтика, медицина**

### **Защитные покрытия и плёнки**

- Компонент, улучшающий застывание зубопротезных материалов
- На основе альгинатов – средства для заживления ран, лечения гастритов, язв
- Вещество для инкапсулирования живых клеток, дрожжей и бактерий
  - Хроматографические носители гемоглобина

## **Косметика**

Улучшают текучесть и консистенцию шампуней

Производство масок, кремов



**ФУКОИДАН –  
сульфатированный полисахарид бурых водорослей.**

**Свойства:** поливалентный биомодулятор.

Водоросли: *Nemacystus*, *Cladosporum*, *Undaria*, *Adenocystis*,  
*Cystoseira*, *Sargassum*, *Laminaria*, *Sacchrina*.

# Метод получения фукоидана:

1.Промывка

2.Помещение в ванну для экстракции

3.Нагревание смеси с водой при рН 7 + обработка ультразвуком при  $t^{\circ}$

$60^{\circ}\text{C}$  = несколько часов

4.Экстрагирование

5. Грубая и тонкая фильтрации

6. Очистка остатка от примесей спиртами

7. Высушивание в вакууме

## **Применение:**

### **Медицина, фармацевтика, косметика, БАДы**

- «поливалентный биомодулятор»: противоопухолевая, иммуномодулирующая, антибактериальная, противовирусная, противовоспалительная активность
- Выведение свободных радикалов: антиоксидант
- Предупреждение сердечно-сосудистых заболеваний: антикоагулянт
  - Снижение уровня холестерина
  - Стабилизация уровня сахара в крови
  - Функциональная активность ЖКТ
  - Восстановление мышц
- Лечение ожогов – фукоидановые плёнки

## **Производство в мире:**

В промышленных масштабах:

США

Япония

Австралия

Испания

**ФУРЦЕЛЛЯРИН –  
фикоколлоид красной водоросли фурцеллярии.**

**Свойства:** загуститель.

Водоросли: *Furcellaria fastigiata*.



# Метод получения фурцеллярина:

- 1.Промывка
- 2.Замачивание в растворе щёлочи на 2-3 недели
- 3.Кипячение в воде в открытых сосудах или под давлением
- 4.Фильтрация и центрифугирование
- 5.Концентрация экстракта в вакуумных испарителях
- 6.Осаждение р-ром KCl
- 7.Помещение в солевой морозильник на 20-30 ч
- 8.Оттаивание в р-ре KCl
- 9.Прессование или центрифугирование для получения 15% СВ
- 10.Высушивание и измельчение до пудры

## **Применение:**

**90% - пищевая промышленность**

- Джеммы, пудинги, желе, соки, мясные и рыбные продукты, диетическое и детское питание

**10% - косметическая промышленность и другие отрасли**

- Приготовление зубной пасты

**Производство в мире:**

В промышленных масштабах:

Канада  
Дания



**МАННИТ (МАННИТОЛ) –  
шестиатомный спирт растительного происхождения.**

Водоросли: ламинариевые содержат до 35%.

# Метод получения маннита:

1. Промывка водой или слабыми растворами минеральных кислот
2. Экстрагирование в 0,5% р-ре HCl при  $t^{\circ} 40^{\circ}\text{C} = 3-5$  ч
3. Нейтрализация CaCO<sub>3</sub>, NaOH, CaO или др.
4. Упаривание в вакууме при  $t^{\circ} 60^{\circ}\text{C}$
5. Фильтрование в вакууме
6. Упаривание до плотности 1,3-1,34 г/см<sup>3</sup> при  $t^{\circ} 5^{\circ}\text{C} = 12-14$  ч
7. Дробное экстрагирование в кипящем этиловом спирте
8. Охлаждение и сушка

Выход маннита около 9% от сухой массы ламинарии

## Применение:

- Пищевая добавка E421 – подсластитель, препятствует образованию комков в молочных продуктах
    - Производство лаков, красок
    - Кожевенное производство
  - Производство взрывчатых веществ
    - Бумажная промышленность
    - Парфюмерия
  - Компонент жевательной резинки
- 
- Может вызывать расстройство желудка
  - В больших количествах вреден для зубов
    - Суточная норма — не более 20 г

**И ЕЩЁ НЕМНОГО ПОЛЕЗНЫХ ВЕЩЕСТВ...**

## **ФИКОЭРИТРИН – биокраситель.**

Водоросли: *Anfeltia tobuchiensis*, *Grateoloupia turuturu*,  
*Neosiphonia japonica* и др.

### **Применение:**

- Биокраситель для рыбы, мясных, кондитерских изделий
- Применение в косметике, фармацевтике

России на добывают на Дальнем востоке



# **ФУНОРИН – биоокраситель.**

Водоросли: Gloiopeltis.

## **Применение:**

- Завивка и окраска волос
- В качестве клея в текстильной промышленности
- Компонент краски для китайской и японской живописи

Добывают в Японии, Китае, вдоль Тихоокеанского побережья  
Северной Америки

# **ИРИДОФИКАН – фикоколлоид.**

Водоросли: Iridae.

## **Применение:**

- Растворитель или наполнитель в смеси с другими фикоколлоидами
  - Изготовление универсального клея
- Компонент для производства жидкого шоколада и напитков
  - Медицина: коагулянт

**ХИПНЕАН –  
фикоколлоид.**

Водоросли: *Nurpea musciformis*.

**Применение:**

- Гелеобразователь. Перспективен в смеси с другими фикоколлоидами

## **ЛАМИНАРИН – фикоколлоид.**

Водоросли: *Laminaria*, *Saccharina*, *Ascophyllum*, *Fucus*.

### **Применение:**

- Медицина: антикоагулянт, стабилизатор

Коммерческое использование незначительно