

УДК 664.95:582.273

**Комплексная ресурсосберегающая технология переработки  
красных водорослей *Ahnfeltia plicata*, Белое море: получение  
агара, пищевых волокон и кормовых продуктов**

А. В. Подкорытова, Т. А. Игнатова, Т. В. Родина

Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии (ФГБНУ «ВНИРО», г. Москва)  
e-mail: podkor@vniro.ru

На основе принципов рационального ресурсосберегающего подхода к эксплуатации запасов красных водорослей Белого моря научно обоснована и разработана комплексная технология переработки *Ahnfeltia plicata*, включающая в себя процессы получения агара, пищевых волокон и кормового гидролизата. Разработаны рациональные режимы получения агара (предобработка анфельдии при рН 4–6 при температуре  $21 \pm 2$  °С, продолжительность —  $0,8 \pm 0,2$  ч, гидромодуль (ГМ) — 1:30; экстрагирование агара при температуре  $97 \pm 2$  °С, продолжительность — 5 ч, ГМ — 1:40). Разработана технология пищевых волокон (обработка водорослевого остатка 1%-м раствором карбоната натрия, ГМ — 1:4 при температуре  $97 \pm 2$  °С, продолжительность — 0,5 ч с последующей промывкой, сушкой и измельчением). Предложена технология кормового гидролизата из водорослевых остатков после извлечения агара из анфельдии. При получении кормового гидролизата рекомендуется проводить гидролиз в бн растворе соляной кислоты при температуре  $110 \pm 2$  °С, продолжительность — 24 ч, ГМ — 1:10. Использование комплексной технологии переработки *A. plicata* и режимов её обработки создают условия для технологического выхода агара до 22,4% от сухой массы водорослей и соответствие качественных показателей агара требованиям на микробиологический агар высшего сорта (ГОСТ 17206). Кроме того, предлагаемая технология обеспечивает получение дополнительных продуктов, таких как пищевые волокна и белковый кормовой гидролизат. Применение научно обоснованного ресурсосберегающего подхода к переработке запасов *A. plicata* в Белом море обеспечивает их рациональную эксплуатацию и получение четырёх типов агара (агар пищевой, микро- и бактериологический агар, агароза) и двух дополнительных видов продуктов из отходов от переработки анфельдии (пищевые волокна и кормовой белковый гидролизат). Внедрение в промышленную переработку красных водорослей *A. plicata* и реализация её комплексной переработки позволит осуществить выпуск новых продуктов и создать условия для участия в процессе импортозамещения в России.

**Ключевые слова:** *Ahnfeltia plicata*, агар пищевой и микробиологический, агароза, водорослевый остаток, пищевые волокна, кормовой гидролизат.

**ВВЕДЕНИЕ**

В России производство агара было начато ещё в 1930–33 гг. на основе переработки красных водорослей-агарофитов *Ahnfeltia plicata* (Huds.) Fries. в г. Архангельске и *Ahnfeltia*

*tobuchiensis* (Kanno et Mutsubara) Mak. в дальневосточном регионе, г. Владивосток. В отдельные годы, например в 1985–1990 гг., производство агара пищевого и микробиологического из анфельдии достигало 20–50 в Се-

верном и 175–200 т/г в Дальневосточном рыбохозяйственных бассейнах. Однако объёмы и ассортимент агара, выпускаемого российскими предприятиями, перестали удовлетворять требованиям потребителей, использующих агар при производстве пищевой, фармацевтической продукции, а также микробиологических питательных сред. В связи с этим количество используемого агара увеличилось до 1 тыс. т в год за счёт импортируемого агара различных сортов.

В последние два десятилетия российский рынок потребителей агара практически полностью зависит от его импорта вследствие остановки агаровых предприятий, ранее действовавших на Дальнем Востоке, и отсутствия новых, оснащённых современным высокопроизводительным оборудованием для крупномасштабного производства этого полисахарида. В настоящее время в связи с удорожанием важных для жизнедеятельности и здоровья человека ввозимых товаров и угрозой прекращения их поставок целесообразным является импортозамещение некоторых их групп на отечественные, в том числе агара пищевого, агарозы и особенно микробиологического агара. Решение проблемы путём разработки технологии комплексной переработки беломорской анфельдии и выпуска агаров различных типов в конечном счёте создаст благоприятную обстановку для развития и роста отечественной агаровой промышленности.

Производство агара из анфельдии сопряжено с некоторыми негативными факторами: большими расходами водных и энергетических ресурсов, использованием химических реагентов и образованием большого количества отходов водорослей, что приводит к загрязнению окружающей среды, увеличению затрат на очистку сточных вод, повышению себестоимости конечного продукта и, как следствие, к нерациональному использованию ценных биологических ресурсов. Запасы красных водорослей *A. plicata* в Белом море невелики и требуют особо бережного подхода к их сбору и переработке. В настоящее время активный промысел анфельдии в Белом море запрещён, но сбор её из штормовых выбросов неограничен. Как известно, своевременный сбор и тщательная первичная обработка штормовых

выбросов водорослей гарантируют хороший технологический выход агара и его качественные показатели. Проведённые исследования показали, что полисахариды, содержащиеся в анфельдии, практически на 80% состоят из агарозы, поэтому было рекомендовано использовать анфельдию для производства этого высокоценного полисахарида [Подкорытова, 2005].

В связи с изложенным, для России весьма актуальна разработка инновационных комплексных технологий с применением современного высокотехнологичного оборудования для производства из отечественного сырья пищевого агара, микробиологического агара или агарозы, по качеству не уступающих импортным аналогам. При этом очень важно внедрить научные основы технологии рационального ресурсосберегающего подхода к использованию анфельдии и производить из неё не только агар пищевой, агарозу или микробиологический агар, но и другие продукты, например, такие как пищевые волокна для производства специализированных пищевых продуктов и кормовой гидролизат из водорослевых остатков.

#### МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

В качестве объектов исследований использовали красные водоросли *A. plicata* (Huds.) Fries., собранные в 2013 г. из штормовых выбросов в прибрежной зоне Белого моря, экспериментальные образцы агаров, выделенных из *A. plicata* с применением различных режимов предобработки сырья и экстрагирования полисахарида, водорослевый остаток (ВО), образующийся после выделения агара, пищевые волокна (ПВ) и гидролизат, полученные из водорослевого остатка.

*Получение агара из анфельдии.* Навеску *A. plicata* помещали в термо- и химически устойчивую ёмкость и проводили предобработку при рН от 3 до 7. Регулировали рН среды 0,1н растворами серной кислоты или гидроксида натрия. Водоросли выдерживали в созданных условиях в течение 30, 60 мин при температуре  $21 \pm 2$  °С. Затем промывали водой до рН 7. Экстрагирование агара из анфельдии проводили при температуре  $97 \pm 2$  °С в периоды от 2 до 7 ч (соотношение водоросли:

вода — 1:40). Экстракты фильтровали, охлаждали и желировали при температуре  $21 \pm 2$  °С в течение 5 ч. Гель агара резали на кусочки, замораживали при температуре минус  $21 \pm 2$  °С в течение 24 ч. После размораживания и удаления талых вод в коагеле определяли концентрацию сухих веществ и другие физико-химические показатели.

Исследования химического состава (содержание воды, золы, белка) сырья и экспериментальных образцов, а также температуры гелеобразования, плавления, прозрачности и цвета гелей 1%-х растворов агара и их прочности, проводили с использованием стандартных методов [ГОСТ 7636; ГОСТ 26185].

Общее содержание азотсодержащих веществ в образцах определяли по методу Кьельдаля с применением автоазотоанализатора шведской фирмы FOSS Analytical AB, модель FOSS2300.

Водосвязывающую способность ПВ определяли по методике [Robertson, Eastwood, 1981]; набухаемость ПВ — по методике [Подкорытова, Кадникова, 2009].

Качественные показатели экспериментальных образцов агара сравнивали с показателями, нормируемыми ГОСТ 17206 «Агар микробиологический».

*Получение гидролизата из ВО *A. plicata*.* Навеску ВО помещали в пробирку и заливали бн раствором соляной кислоты (HCl) при соотношении ВО: HCl 1:10. Пробирки запаивали газовой горелкой. Проводили гидролиз в течение 24 ч при температуре  $110 \pm 2$  °С. Гидролизат нейтрализовали 40%-м раствором гидроксида натрия до pH 5,6–5,7, отстаивали и фильтровали.

В гидролизате определяли массовые доли аминного (методом формольного титрования с применением pH-метра ИПЛ-101–1 фирмы «Мультитест») и небелкового азотов по А. А. Лазаревскому [Лазаревский, 1955]. Аминокислотный состав гидролизатов — методом ВЭЖХ на хроматографе жидкостном изократическом «Стайер», в соответствии с «Методами практической биотехнологии» [Лисицын и др., 2002]. Степень гидролиза ВО контролировали по соотношению аминного азота к общему азоту. Содержание соли

в гидролизате определяли на кондуктометре DIST-1 фирмы Hanna Instruments (Германия) [ГОСТ 7636]. Водородный показатель pH среды контролировали с помощью pH-метра ИПЛ-101–1 фирмы «Мультитест» [ГОСТ 7636]. Плотность гидролизата измеряли ареометром [ГОСТ 18995.1]. Органолептическую оценку гидролизата (внешний вид, запах, цвет) проводили по профильному методу [Сафронова, 1998].

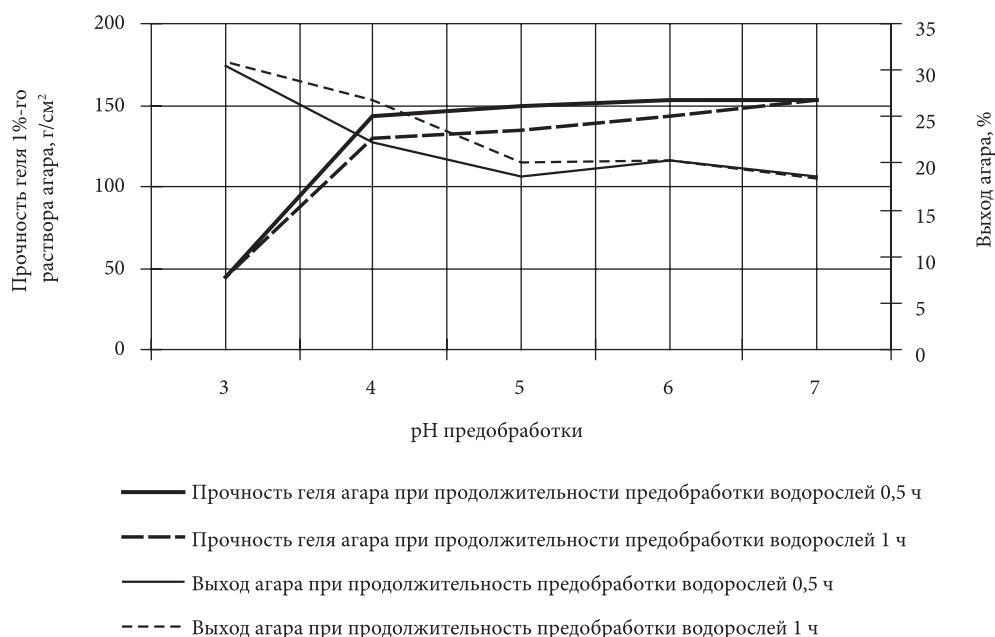
Планирование и анализ процесса получения ПВ из ВО проводили, применяя план неполной классификации дисперсионного анализа (ортогональный план — латинский квадрат 3×3). В качестве переменных количественных факторов нами были выбраны концентрация реагента, используемого для обработки водорослевых остатков, и продолжительность процесса. Уровни факторов: «концентрация реагента» — 1; 3; 6%; «продолжительность обработки» — 0,5; 1; 1,5 ч. Качественным фактором в эксперименте являются типы реагентов, используемых для обработки водорослевых остатков (окись кальция, гидроксид калия, карбонат натрия).

*Получение пищевых волокон (ПВ).* В процессе разработки технологии получения ПВ водорослевый остаток из *A. plicata* депротенировали в растворе реагента с концентрацией 1, 3, 6% (гидромодуль (ГМ) — 1:4) при температуре  $97 \pm 2$  °С в течение 0,5–1,5 ч. Далее проводили фильтрацию и промывку ВО водопроводной водой до pH 8. Промытый ВО помещали в воду при соотношении водоросли: вода 1:3,5 при pH 6,5; нагревали до  $97 \pm 2$  °С и выдерживали в течение 1 ч, фильтровали. Полученные ПВ промывали водой, избыток жидкости удаляли прессованием, сушили при температуре  $50 \pm 2$  °С в течение 12 ч.

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили, руководствуясь «Математическими методами планирования экспериментов» [Грачев, 2005].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате предобработки анфельции при pH среды в интервале от 7 до 3 с интервалом 1 было установлено, что в последующем процессе «экстрагирование агара» выход его



**Рис. 1.** Изменение выхода агара и прочности геля его 1%-го раствора в зависимости от рН и продолжительности предобработки анфельции

увеличивается от 19 до 31%. Однако при этом наблюдается снижение основного показателя качества агара — прочности геля его 1%-го раствора от 153 до 45 г/см<sup>2</sup> (рис. 1).

Динамика выхода агара (рис. 1) показывает очевидную стабильность этого процесса при предобработке в интервале рН 5–7. Вероятно, предобработка анфельции при этих условиях не обеспечивает достаточно полного экстрагирования агара, о чём свидетельствуют низкий его выход ( $18,4 \pm 0,2\%$ ), по сравнению с другими условиями предобработки (рН 3, 4), в результате которых выход увеличивается на 6,0–12,5% (рис. 1) и в среднем выход полисахарида составляет  $28,8 \pm 2,1\%$ . Однако предобработка анфельции при рН 3 приводит к снижению прочности геля агара на 10–14 г/см<sup>2</sup> и температуры его плавления с 78 до 74 °С, что косвенно свидетельствует о некоторой деструкции полисахарида. При этом существенного изменения прочности геля агара, полученного после предобработки анфельции в течение 0,5–1 ч и рН среды в интервале от 4 до 7, не установлено (рис. 1, табл. 1).

Из данных рис. 1 очевидно, что условия предобработки *A. plicata*, позволяющие сохранить природную прочность геля агара при одновременном увеличении его выхода являются:

рН — 4, продолжительность — 0,5–1 ч и температура —  $21 \pm 2$  °С.

Для получения агара, содержащего минимально допустимое количество золы [ГОСТ 17206], необходимо уже на стадии предобработки подвергать сырьё деминерализации. В связи с этим предобработку *A. plicata* с целью деминерализации проводили в растворах с рН от 3 до 7. Результаты показали заметное снижение содержания золы в агаре до 2,6–2,8% при предобработке сырья в растворе с рН 3. Однако после предобработки сырья в таких условиях установлено снижение прочности геля агара. Поэтому за рациональные условия предобработки было принято рН 4, так как при обработке в таких условиях удаляются минеральные вещества до их содержания в агаре около 3,1% при сохранении природной прочности гелей агара (табл. 1).

Прозрачность геля агара является одной из главных характеристик микробиологического агара. Предобработка анфельции при рН 4–5 в течение 0,5 ч обеспечивает достаточно высокую прозрачность гелей агара и составляет 54% светопропускания (табл. 1). Увеличение продолжительности предобработки анфельции от 0,5 до 1 ч при рН 3–5 приводит к снижению прозрачности геля агара на 3–7% свето-

**Таблица 1.** Изменение физико-химических свойств агара в зависимости от рН экстракции и продолжительности предобработки *A. plicata*

Наименование показателя	Продолжительность предобработки анфельдии, ч									
	0,5					1				
	рН предобработки									
	3	4	5	6	7	3	4	5	6	7
Температура плавления геля агара, °С	72	76	78	77	76	71	74	77	76	76
Содержание золы в агаре, %	2,8	3,1	3,8	5,4	5,3	2,6	3,3	4,1	5,6	5,5
Прочность геля агара, г/см <sup>2</sup>	45	143	149	153	153	45	130	135	143	153
Прозрачность геля агара, % светопропускания	40	54	54	49	44	37	47	47	48	48
Цвет геля агара, % светопропускания	39	54	54	49	44	36	47	46	48	47
Содержание общего азота, %	0,36	0,251	0,267	0,219	0,239	0,426	0,296	0,333	0,224	0,201

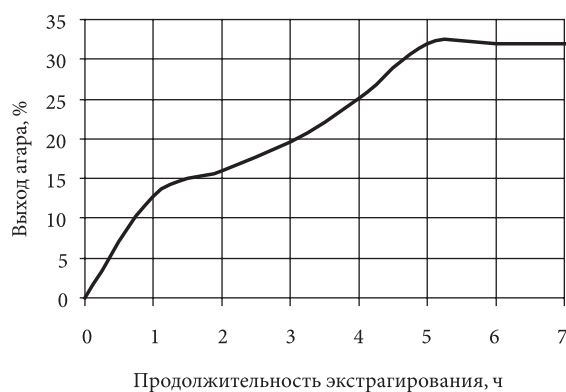
пропускания при тех же значениях рН. Аналогичные зависимости прослеживаются и при оценке цвета геля 1%-го раствора агара в зависимости от рН и продолжительности предобработки анфельдии (табл. 1). Одной из причин недостаточной прозрачности и избыточной цветности геля раствора агара является присутствие в нём азотсодержащих веществ, так как это основные примеси, влияющие на эти важные качественные показатели агара. Так, например, с увеличением продолжительности предобработки анфельдии с 0,5 до 1 ч и уменьшением значения рН от 6 до 3 наблюдается увеличение содержания общего азота в агаре на 0,21% в расчёте на сухое вещество. Наибольшее содержание общего азота (0,426% сухого вещества) отмечено в агаре, выделенном из анфельдии после её предобработки при рН 3 в течение 1 ч. В связи с тем, что при предобработке анфельдии при рН 4–5–6 в агаре определено наименьшее содержание общего азота, а также наибольшая прочность геля агара и его выход, то рациональными режимами предобработки *A. plicata* можно считать: рН раствора —  $5 \pm 1$ , продолжительность —  $0,8 \pm 0,2$  ч, температура экстрагирования —  $97 \pm 2$  °С.

Для определения рациональной продолжительности экстрагирования агара исследовали зависимость его выхода от продолжительности процесса. Было установлено, что в течение 5 ч экстрагирования концентрация полисахари-

да в экстракте непрерывно возрастает, и как следствие, увеличивается выход агара. Затем наступает диффузионное равновесие, выход агара практически не меняется даже при увеличении продолжительности процесса до 7 ч (рис. 2).

Таким образом, на основании экспериментальных данных была установлена рациональная продолжительность экстрагирования агара из *A. plicata*, которая составляет  $5,5 \pm 0,5$  ч.

По разработанным рациональным параметрам предобработки и экстрагирования агара из *A. plicata* был получен его опытный образец, характеристики которого представлены в таблице 2.



**Рис. 2.** Динамика выхода агара в зависимости от продолжительности его экстрагирования из *A. plicata*



**Таблица 2.** Технологический выход и физико-химические свойства экспериментального агара, полученного из *A. plicata* в сравнении с требованиями на агар микробиологический ГОСТ 17206

№ экстракта	Параметры экстракции		Выход, %	Прочность 1%-го геля агара, г/см <sup>2</sup>	Прозрачность, % светопропускания	Цвет, % светопропускания	Температура, °С		Содержание		
	продолжительность, ч	температура, °С					плавления	гелеобразования	зола, % сух. в-ва	общего азота, %	
1	5	97±2	22,4	380	50	75	84	35	1,8	0,18	
Агар по ГОСТ 17206											
сорт экстра				500		50	75			1,5	0,2
сорт высший				300			80	30–37		2,0	
сорт первый				250		40	55			4,5	0,3

Данные таблицы 2 демонстрируют, что экспериментальный агар, полученный по разработанным режимам, соответствует требованиям на агар микробиологический высшего сорта (ГОСТ 17206), при этом технологический выход агара увеличен в 1,6 раза и составляет 22,4%, а продолжительность экстрагирования сокращается в 1,2 раза (табл. 2).

Таким образом, разработаны рациональные параметры получения агара микробиологического высшего сорта из *A. plicata*: предобработка водорослей раствором с рН 5±1, продолжительность — 0,8±0,2 ч при температуре 21±2 °С, ГМ — 1:30 с последующим экстрагированием агара в водной среде (рН 7) в течение 5,0±0,5 ч при температуре 97±2 °С, ГМ — 1:40.

При экстрагировании агара из *A. plicata* образуется значительное количество водорослевого остатка (ВО) (не менее 50% от массы сырья). Анализ химического состава ВО показал, что содержание воды в нём составляет 82,8%. Содержание основных химических компонентов в расчёте на сухое вещество: белка — 15,1%, зола — 7,7%, клетчатки — 32%, агара — 45,2%. По причине значительного содержания клетчатки и агара в ВО целесообразно рассматривать их как источник пищевых волокон.

С целью получения из ВО *A. plicata* перарата ПВ были разработаны условия пере-

работки конкретного вида вторичного сырья, при которых были достигнуты наибольшие показатели по содержанию клетчатки и выходу продукта, а также его реологических характеристик — набухаемости и водосвязывающей способности.

Для достижения поставленной цели была проведена депротеинизация ВО в течение 0,5; 1,0 и 1,5 ч, при этом концентрация реагентов составляла 1, 3 и 6% (табл. 3).

Для выбора рациональных параметров получения ПВ проведена статистическая обработка результатов эксперимента, где с использованием полученных экспериментальных данных (табл. 3) были рассчитаны критерии Фишера (табл. 4).

При сравнении полученного критерия Фишера ( $F_{\text{экс.}}$ ) с табличным значением этого критерия ( $F_{\text{таб.}} = 19$ , при  $\alpha = 0,05$ ;  $f_1 = 2$ ;  $f_2 = 2$ ) было установлено, что выбранные переменные факторы оказывают влияние на содержание белка и углеводов в ПВ, а также на их выход. При этом на эти показатели также оказывает влияние реагент, используемый для обработки ВО (табл. 4). Таким образом, было установлено, что для получения ПВ следует проводить обработку водорослевого остатка в течение 0,5 ч при концентрации реагента 1%. Выбранные переменные факторы не оказывают статистически значимого влияния на такие показатели, как содержание

**Таблица 3.** Изменения физико-химических показателей ПВ и их выхода в зависимости от условий депротеинизации ВО

Условия депротеинизации ВО	Содержание					Выход ПВ, %	Набухаемость, %	Водосвязывающая способность, г воды/г ПВ
	воды, %	белка, % сух. в-ва	зола, % сух. в-ва	углеводы, % сухого в-ва				
				всего	клетчатки, % сух. в-ва			
1% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 1 ч	10,2	30,70	7,56	61,7	43,8	12,4	242	5,7
3% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 0,5 ч	11,1	26,16	6,62	67,2	33,7	15,4	382	6,3
6% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 1,5 ч	11,1	27,64	5,41	66,9	36,0	14,9	380	5,8
1% CaO, 0,5 ч	11,1	28,50	8,22	63,3	39,4	16,4	250	5,5
3% CaO, 1,5 ч	10,7	26,52	9,59	63,9	40,5	15,8	350	5,9
6% CaO, 1 ч	10,7	28,25	10,58	61,2	43,5	13,7	309	5,4
1% KOH, 1,5 ч	9,9	22,31	10,48	67,2	57,7	7,6	244	6,2
3% KOH, 1 ч	13,7	20,56	9,75	69,7	48,6	9,1	277	6,0
6% KOH, 0,5 ч	13,1	14,68	12,64	72,7	53,5	7,6	245	6,5

**Таблица 4.** Значения рассчитанного критерия Фишера ( $F_{\text{крс}}$ ) по контролируемым показателям

Источник дисперсии	Наименование отклика процесса					
	белка, % сухого в-ва	углеводы (всего), % сухого в-ва	клетчатки, % сухого в-ва	выход, %	набухаемость, %	водосвязывающая способность, г воды/г ПВ
Концентрация реагента	4,2186	5,2195	1,5553	0,8990	7,8073	0,9423
Продолжительность обработки	3,5336	5,9478	0,4632	0,7981	2,1668	2,1539
Тип реагента	30,0248	24,5109	11,2279	22,8648	5,6330	5,2115

клетчатки, набухаемость и водосвязывающая способность ПВ (табл. 4).

Сравнение средних показателей выхода, содержания белка и углеводов в ПВ с помощью рангового критерия Дункана, по различным типам реагентов, показало отсутствие статистически значимых различий между использованием гидроксида калия и карбоната натрия при проведении обработки водорослевых остатков.

Кроме того, с целью обоснования выбора реагента для обработки водорослевого остатка проведено сравнение их стоимости, безопасности и технико-экономических показателей.

На основании полученных данных была установлена целесообразность применения карбоната натрия для обработки водорослевого

остатка с целью получения пищевых волокон, обладающих высокими качественными показателями, а технологический процесс — повышенной безопасностью.

В результате проведённых исследований разработаны рациональные параметры обработки водорослевого остатка из беломорской анфельдии *A. plicata*: 1%-ый раствор карбоната натрия, ГМ — 1:4, температура —  $97 \pm 2$  °С, продолжительность — 0,5 ч. Выход ПВ составил 14% от массы сырого водорослевого остатка. По разработанной технологии получена экспериментальная партия пищевых волокон из ВО *A. plicata* после получения из неё агара. «Пищевые волокна из анфельдии» по таким показателям, как содержание клетчатки, набухаемость и водосвязывающая спо-

**Таблица 5.** Сравнительная физико-химическая характеристика пищевых волокон из ВО анфельдии *A. plicata* и отходов переработки гороха

Наименование показателя	Физико-химические показатели ПВ	
	экспериментальных из ВО анфельдии <i>A. plicata</i>	коммерческих из отходов переработки гороха
Содержание:		
воды, %	11,0	8,7
белка, % сухого в-ва	28,43	4,7
зола, % сухого в-ва	7,09	1,8
углеводов:		
всего, % сухого в-ва	64,5	93,5
клетчатки, % сухого в-ва	38,8	49,6
Набухаемость, %	312	350
Водосвязывающая способность, г воды/ г пищевых волокон	6,0	11,5
Физиологическая потребность в пищевых волокнах*, г/сут.:		
для взрослых	20	
для детей	15–20	
Расчётное количество суточного потребления ПВ, г/сут.:		
для взрослых	31	21,4
для детей	23,3–31,0	16,0–21,4

Примечание. \* — Методические рекомендации МР 2.3.1.2432–08.

способность, не уступают коммерческим препаратам ПВ (табл. 5).

По классификации, предложенной М. С. Дудкиным и Л. Ф. Щелкуновым, ПВ из анфельдии по содержанию клетчатки можно отнести к полуконцентратам, а по общему содержанию углеводов (табл. 5), в состав которых входит клетчатка и агар, — к концентратам ПВ [Дудкин, Щелкунов, 1998].

В научной литературе представлены разнообразные варианты использования водорослевых остатков после извлечения агара, например в качестве удобрений, кормов для рыб и сельскохозяйственных животных и др. [Медведева и др., 1977; Дума, Щербина и др., 1991; Каргаун, 1999; Патент РФ № 2052962; Patent IT № 1274758]. Опу-

бликованы результаты положительных опытов применения в кормлении рыб и сельскохозяйственных животных гидролизатов, полученных из различных объектов промысла и отходов их переработки [Канидьев и др., 1986; Зимина и др., 1989; Мухин, Новиков, 2001]. Эти данные свидетельствуют о том, что переработка водорослевого остатка после экстрагирования агара из красных водорослей *A. plicata* и получение из них гидролизата являются перспективными.

В результате проведения кислотного гидролиза ВО *A. plicata* выход гидролизата составил 84,3%. Степень гидролиза белка — 65,6% (табл. 6).

Дегустационная оценка гидролизата, полученного нами из ВО *A. plicata*, по показателям

**Таблица 6.** Физико-химическая характеристика гидролизатов из ВО *A. plicata*

Вид водоросли	Содержание, % сух. в-ва		рН	Плотность (при температуре 20 °С), г/см <sup>3</sup>
	хлорида натрия	зола		
<i>A. plicata</i>	20,4	20,5	5,6±0,1	1,14±0,01



«внешний вид», «запах», «цвет» представлена на рис. 3.

Органолептическая оценка показала, что по внешнему виду экспериментальный гидролизат — это жидкость коричневого цвета с приятным карамельно-грибным запахом, свойственным данному виду продукта.

При анализе состава аминокислот и их содержания в гидролизате из водорослевого остатка *A. plicata* было установлено, что продукт содержит все незаменимые для кормов аминокислоты (лизин, метионин, цистин) (табл. 7), которые являются «ростовыми факторами» [Зими́на и др., 1989].

На основании анализа полученных данных и уровня физиологической потребности сельскохозяйственных животных в лизине, треонине и метионине+цистине была рассчитана степень удовлетворения суточной потребности (СП) по каждой аминокислоте при употреблении 1 кг гидролизата, полученного из водорослевого остатка *A. plicata*, для различных производственных групп сельскохозяйственных

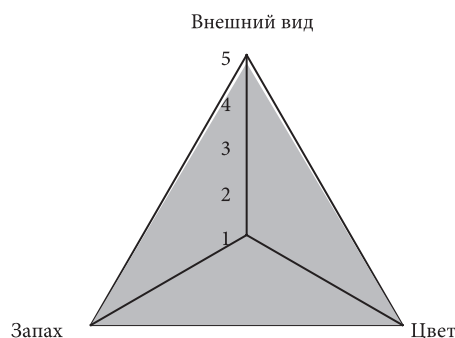


Рис. 3. Профилограмма органолептической оценки гидролизата из водорослевого остатка (ВО) после переработки *A. plicata*

животных. Расчёты показали, что достижение наибольшей степени удовлетворения СП отмечено для поросят-молочников с живой массой от 6 до 10 кг, овец (возраст — от 2 до 8 мес.) и баранов (возраст — от 2 до 4 мес.) шерстяных и шерстно-мясных пород, по сравнению с другими группами сельскохозяйственных животных (табл. 8).

Таблица 7. Аминокислотный состав гидролизата из ВО *A. plicata*

Наименование аминокислоты	Гидролизат из ВО <i>A. plicata</i>		
	содержание в мг/100 г продукта	содержание в г/100 г продукта	содержание в г/100 г белка
Треонин	7,91	0,01	2,98
Валин	11,28	0,01	4,26
Метионин	7,10	0,01	2,68
Изолейцин	5,66	0,01	2,14
Лейцин	27,73	0,03	10,46
Фенилаланин	4,56	0,00	1,72
Лизин	27,44	0,03	10,35
Гистидин	4,68	0,00	1,77
Аргинин	22,56	0,02	8,51
Аспарагиновая	28,90	0,03	10,91
Серин	12,59	0,01	4,75
Глутаминовая	44,54	0,04	16,81
Пролин	17,33	0,02	6,54
Глицин	5,20	0,01	1,96
Аланин	17,04	0,02	6,43
Цистин	4,33	0,00	1,63
Тирозин	4,82	0,00	1,82
Сумма аминокислот:	253,67	0,25	95,72

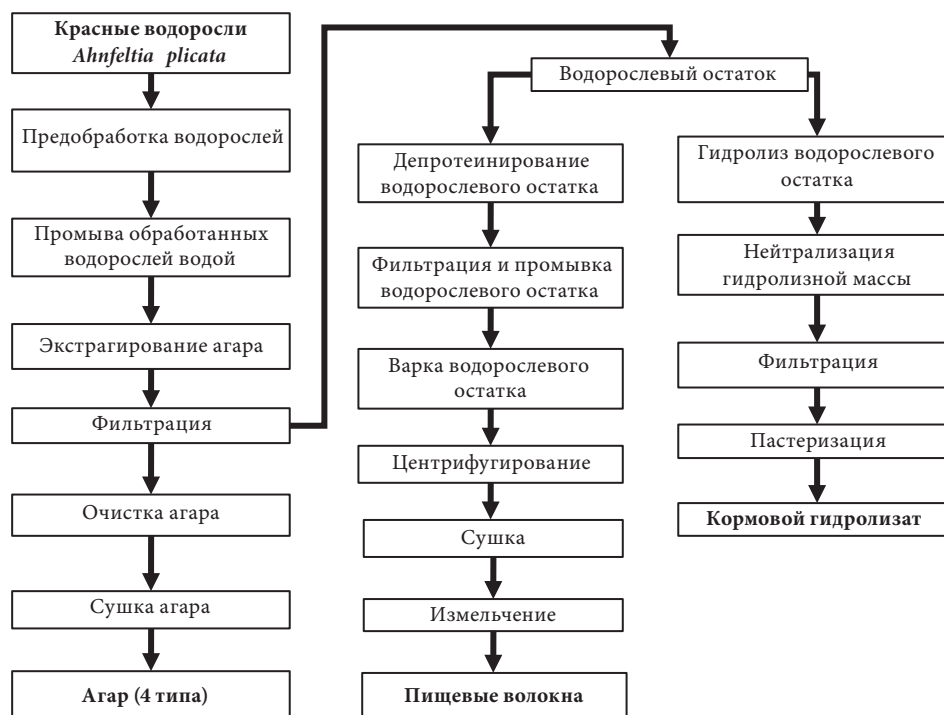
**Таблица 8.** Нормы кормления и степень удовлетворения суточной потребности (СП) в треонине, лизине, метионине+цистине для поросят-молочников с живой массой от 6 до 10 кг, овец и баранов возрастом от 2 до 8 мес.

Наименование аминокислоты		Наименование сельскохозяйственного животного						
		поросята-молочники			овцы			бараны
		живая масса, кг			возраст, мес.			возраст, мес.
		6	8	10	2–4	4–6	6–8	2–4
лизин	Нормы кормления*, г на голову в сутки	5,1	5,2	6,0	5,3	5,7	6,3	6,1
	Степень удовлетворения СП, %	5,4	5,3	4,6	5,2	4,8	4,4	4,5
треонин	Нормы кормления*, г на голову в сутки	2,9	3,0	3,5	–	–	–	–
	Степень удовлетворения СП, %	2,7	2,6	2,3	–	–	–	–
метионин + цистин	Нормы кормления*, г на голову в сутки	2,6	2,7	3,0	4,6	5,0	5,6	5,5
	Степень удовлетворения СП, %	3,6	3,4	3,1	2,0	1,9	1,7	1,7

Примечание. \* — данные литературы [Калашников и др., 2003].

Потребление 1 кг продукта удовлетворяет СП для поросят-молочников, ярок и баранчиков на 4,4–5,4% в лизине, на 2,3–2,7% в треонине, на 1,7–3,6% в метионине + цистине.

На основании проведённых исследований разработана комплексная безотходная технология переработки красных водорослей Белого моря *A. plicata* с получением четырёх типов агаров, а также пищевых волокон и кормового



**Рис. 4.** Комплексная безотходная технология переработки красных водорослей *A. plicata*

гидролизата из одной партии сырья, что обеспечивает ресурсосберегающий подход к использованию ценного агарофита (рис. 4).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, научно обоснована и разработана ресурсосберегающая комплексная безотходная технология переработки красных водорослей *A. plicata*, включающая рациональные режимы предобработки анфельции при рН 4–6 в течение  $0,8 \pm 0,2$  ч при температуре  $21 \pm 2$  °С, ГМ 1:30 и экстрагирования агара в течение 5 ч при температуре  $97 \pm 2$  °С, ГМ 1:40, получение пищевых волокон (обработка водорослевого остатка 1%-м раствором карбоната натрия, ГМ — 1:4, при температуре  $97 \pm 2$  °С, продолжительность — 0,5 ч, с последующей промывкой, сушкой и измельчением), а также кормового гидролизата способом кислотного гидролиза (6н раствор соляной кислоты; температура —  $110 \pm 2$  °С, продолжительность — 24 ч и ГМ — 1:10).

Гидролизат, полученный из ВО *A. plicata*, рекомендовано использовать в качестве кормовой добавки для корректировки состава кормов по лизину, треонину и метионину+цистину в рационе кормления сельскохозяйственных животных. Применение научно обоснованного ресурсосберегающего подхода к переработке запасов *A. plicata* в Белом море создаёт условия для их рациональной эксплуатации и получения четырёх типов агаров (агар пищевой, микро- и бактериологический агар, агароза) и двух (пищевые волокна и кормовой гидролизат) дополнительных видов продуктов из отходов от переработки анфельции.

Внедрение в промышленное производство продукции из *A. plicata* и комплексной технологии её переработки позволит осуществить выпуск нескольких видов новых продуктов и создать условия для их участия в процессе импортозамещения в России.

### ЛИТЕРАТУРА

ГОСТ 17206–96. 1997. Агар микробиологический. М.: Стандарт. 9 с.  
 ГОСТ 18995.1–73. 1973. Продукты химические жидкие. Методы определения плотности. 4 с.  
 ГОСТ 26185–84. 1984. Водоросли морские, травы морские и продукты их переработки. М.: Стандарт. 54 с.

ГОСТ 7636–85. 1985. Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа. М.: Стандарт. 141 с.  
 Грачев Ю. П., Плакси Ю. М. 2005. Математические методы планирования экспериментов. М.: ДеЛи принт. 296 с.  
 Дудкин М. С., Щелкунов Л. Ф. 1998. Новые продукты питания. М.: Наука. 304 с.  
 Дума Л. Н., Щербина М. А., Салькова И. А. 1991. Использование отходов филофоры при производстве агароида в кормлении рыб. Биологически активные вещества гидробионтов — новые лекарственные лечебно-профилактические и технические препараты. Владивосток. С. 136–137.  
 Жильцова Л. В., Дзизюров В. Д., Жебуртович В. В. 1996. Способ комплексной переработки красных водорослей. Патент РФ № 2052962.  
 Зимица Л. С., Кушева О. А., Вриц Э. А. 1989. Пути использования отходов агарового производства в народном хозяйстве. Проблемы технологии переработки нетрадиционного сырья из объектов дальневосточного промысла. С. 111–115.  
 Калашников А. П., Фисинин В. И., Щеглов В. В. 2003. Нормы и рационы кормления сельскохозяйственных животных. Справочное пособие / 3-е изд. переработанное и дополненное. Под ред. А. П. Калашникова, В. И. Фисинина, В. В. Щеглова, Н. И. Клейменова. М. 456 с.  
 Кандышев А. Н., Турецкий В. И., Пономарев С. В. 1986. Гидролизаты рыбной муки в стартовых кормах для личинок сиговых рыб как ведущий фактор эффективности кормления // Биологические основы рационального кормления рыб. Вып. 49. С. 121–126.  
 Лазаревский А. А. 1955. Технохимический контроль в рыбообрабатывающей промышленности. М.: Пищепромиздат. 518 с.  
 Лисицын А. Б., Иванкин А. Н., Неклюдов А. Д. 2002. Методы практической биотехнологии. Анализ компонентов и микропримесей в мясных и других пищевых продуктах. М.: ВНИИМП. 408 с.  
 Медведева Е. И., Красильникова С. В., Панченко К. А., Петренко Е. Б., Бойко Л. И. 1977. Особенности гликопротеинов водорослей и пути их использования // Труды ВНИРО. Т. 124. С. 71–78.  
 МР 2.3.1.2432–08 Нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Российской Федерации. 40 с.  
 Мухин В. А., Новиков В. Ю. 2001. Ферментативные белковые гидролизаты тканей морских гидробионтов: получение, свойства и практическое использование. Мурманск: Изд-во ПИНРО. 97 с.  
 Подкорытова А. В. 2005. Морские водоросли-макрофиты и травы. М.: Изд-во ВНИРО. 175 с.

- Подкорытова А.В. 2015. Гл. 3. Полисахариды морских водорослей // В кн. Технология полимеров медико-биологического назначения. Полимеры природного происхождения. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний. С. 55–92.
- Подкорытова А.В., Кадникова И.А. 2009. Руководство по современным методам исследований морских водорослей, трав и продуктов их переработки // Качество, безопасность и методы анализа продуктов из гидробионтов. Вып. 3. М.: Изд-во ВНИРО. 108 с.
- Сафронова Т.М. 1998. Справочник дегустатора рыбы и рыбной продукции. М.: Изд-во ВНИРО. 244 с.
- Подкорытова А.В., Кадникова И.А., Кушева О.А., Соколова В.М., Суховерхов С.В. 2002. Способ получения высокоочищенного агара и агарозы из красной водоросли анфельдии тобучинской. Патент № 2189990. ИБ № 27.
- Karpaun D.F. 1999. Red algal polysaccharide industry: economics and research status at the turn of the century // *Hydrobiologia*. P. 7–14.
- Daddario E., Gianna R., Squadrini F., Robertiello A. 1997. Feed supplemented by waste from the processing of macroalgae. Patent IT № 1274758.
- Robertson J.A., Eastwood M.A. 1981. An examination of factors which may affect the water holding capacity of dietary fiber // *Br. J. Nutr.* V. 45. P. 83–88.
- novye lekarstvennye lechebno-profilakticheskie i tekhnicheskie preparaty. Vladivostok. S. 136–137.
- Zhil'tsova L.V., Dzizyurov V.D., Zheburtovich V.V. 1996. Sposob kompleksnoj pererabotki krasnyh vodoroslej [The method of complex processing of red algae]. Patent RF № 2052962.
- Zimina L.S., Kusheva O.A., Vrishch Eh.A. 1989. Puti ispol'zovaniya otkhodov agarovogo proizvodstva v narodnom khozyajstve [Ways of use of agar production wastes in the national economy]. *Problemy tekhnologii pererabotki netraditsionnogo syr'ya iz ob'ektov dal'nevostochnogo promysla*. S. 111–115.
- Kalashnikov A.P., Fisinin V.I., Shcheglova V.V. 2003. Normy i ratsiony kormleniya sel'skokhozyajstvennyh zhivotnyh [Standards and ration feeding of farm animals]. *Spravochnoe posobie / 3-e izdanie pererabotannoe i dopolnennoe*. Pod red. A.P. Kalashnikova, V.I. Fisinin, V.V. Shcheglova, N.I. Klejmenova. M. 456 s.
- Kanid'ev A.N., Turetskij V.I., Ponomarev S.V. 1986. Gidrolizaty rybnoj muki v startovyh kormah dlya lichinok sigovyh ryb kak vedushchij faktor effektivnosti kormleniya [Hydrolysates of fish meal in starter feed for larvae of whitefish as the leading factor of feed efficiency] // *Biologicheskie osnovy ratsional'nogo kormleniya ryb*. Вып. 49. S. 121–126.
- Lazarevskij A.A. 1955. Tekhnokhimicheskij kontrol' v ryboobrabatyvayushchej promyshlennosti [Technical-chemical control in the fish-processing industry]. М.: Pishchepromizdat. 518 s.
- Lisitsyn A.B., Ivankin A.N., Neklyudov A.D. 2002. Metody prakticheskoy biotekhnologii. Analiz komponentov i mikroprimesej v myasnyh i drugih pishchevyh produktah [Methods of practical biotechnology. Analysis of trace components in meat and other food products]. М.: VNIIMP. 408 s.
- Medvedeva E.I., Krasil'nikova S.V., Panchenko K.A., Petrenko E.B., Bojko L.I. 1977. Osobennosti glikoproteinov vodoroslej i puti ih ispol'zovaniya [Features of algae glycoproteins and ways to use them] // *Trudy VNIRO*. T. 124. S. 71–78.
- MR2.3.1.2432–08. Normy fiziologicheskikh potrebnostej v energii i pishchevyh veshchestvah dlya razlichnyh grupp naseleniya Rossijskoj Federatsii [The norms of physiological requirements in energy and nutrients for different groups of population in the Russian Federation]. 40 s.
- Mukhin V.A., Novikov V. Yu. 2001. Fermentativnye belkovye gidrolizaty tkanej morskikh gidrobiontov: poluchenie, svojstva i prakticheskoe ispol'zovanie [Enzymatic protein hydrolysates from the tissues of marine aquatic organisms: obtaining, properties and practical use]. Murmansk: Izd-vo PINRO. 97 s.

## REFERENCES

- GOST 17206–96. 1997. Agar mikrobiologicheskij [Agar for microbiological investigation]. М.: Standart. 9 s.
- GOST 18995.1–73. 1973. Produkty khimicheskie zhidkie. Metody opredeleniya plotnosti [Liquid chemical products. Methods for determination of density]. 4 s.
- GOST 26185–84. 1984. Vodorosli morskie, travy morskie i produkty ih pererabotki [Seaweeds, sea-grasses and its processed products. Methods of physical and chemical analysis]. М.: Standart. 54 s.
- GOST 7636–85. 1985. Ryba, morskie mlekopitayushchie, morskie bespozvonochnye i produkty ih pererabotki. Metody analiza [Fish, marine mammals, invertebrates and products of their processing. Methods for analysis]. М.: Standart. 141 s.
- Grachev Yu. P., Plaksi Yu. M. 2005. Matematicheskie metody planirovaniya eksperimentov [Mathematical methods of experiment planning]. М.: DeLi print. 296 s.
- Dudkin M.S., Shchelkunov L.F. 1998. Noveye produkty pitaniya [New food products]. М.: Nauka. 304 s.
- Duma L.N., Shcherbina M.A., Sal'kova I.A. 1991. Ispol'zovanie otkhodov fillofory pri proizvodstve agaroida v kormlenii ryb [The use of waste in the production of Phyllophora agaroid for fish feeding]. *Biologicheski aktivnye veshchestva gidrobiontov —*

- Podkorytova A. V.* 2005. Morskie vodorosli-makrofity i travy [Marine Macrophytic algae and grasses]. M.: Izd-vo VNIRO. 175 s.
- Podkorytova A. V.* 2015. Gl. 3. Polisakharidy morskikh vodoroslej // Tekhnologiya polimerov mediko-biologicheskogo naznacheniya. Polimery prirodnogo proiskhozhdeniya [Chapter 3. The polysaccharides from seaweed. In: Technology of polymers of medical and biological applications. Polymers of natural origin]. M.: BINOM, Laboratoriya znaniy. S. 55–92.
- Podkorytova A. V., Kadnikova I. A.* 2009. Rukovodstvo po sovremennym metodam issledovaniy morskikh vodoroslej, trav i produktov ih pererabotki [Guide to modern methods of seaweed and grasses research and their products] // Kachestvo, bezopasnost' i metody analiza produktov iz gidrobiontov. Vyp. 3. M.: Izd-vo VNIRO. 108 s.
- Safronova T. M.* 1998. Spravochnik degustatora ryby i rybnoj produkcii [Manual for taster of fish and fish products]. M.: Izd-vo VNIRO. 244 s.
- Podkorytova A. V., Kadnikova I. A., Kusheva O. A., Sokolova V. M., Suhoverhov S. V.* 2002. Sposob polucheniya vysokochishchennogo agara i agarozy iz krasnoj vodorosli anel'tsii tobuchinskoj [A method for producing highly purified agar and agarose from red algae *Ahnfeltia tobuchiensis*]. Patent № 2189990. IB № 27.
- Поступила в редакцию 15.10.15 г.  
Принята после рецензии 19.11.15 г.*

## Complex resource-saving technology of red alga *Ahnfeltia plicata* from the White Sea: obtaining of agar, food fiber and feeding products

*A. V. Podkorytova, T. A. Ignatova, T. V. Rodina*

Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography (FSBSI "VNIRO", Moscow)

On the basis of principles of rational resource-saving approach to the exploitation of agarophyte stocks from the White Sea, the complex technology of *Ahnfeltia plicata* processing including receiving of agar, food fibers and feeding hydrolysate has been scientifically justified. Rational modes of obtaining agar (pretreatment of *A. plicata* were developed at pH 4–6, at  $21 \pm 2$  °C and duration  $0,8 \pm 0,2$  h, HM 1:30; extraction of agar at  $97 \pm 2$  °C, duration 5 h, HM 1:40). Technology of food fibers (processing of algal residues by a 1% sodium carbonate solution, HM — 1:4 at  $97 \pm 2$  °C and duration 0,5 h with a subsequent washing, drying and crushing) was developed. The technology of feeding hydrolysate from algal residues after the extraction of agar from *A. plicata* was proposed. When receiving feeding hydrolysate it was recommended to carry out hydrolysis of 6N by hydrochloric acid solution at  $110 \pm 2$  °C and duration 24 h, HM 1:10. The use of complex technology of *A. plicata* processing and the proposed modes of its pretreatment create conditions for the technological yield of agar up to 22,4% from the algae dry mass and the conformity of quality agar characteristics to the requirements for the microbiological agar of superior grade GOST 17206. Besides, the proposed technology provides additional products: these are food fibers and a feeding hydrolysate. Application of scientifically justified resource-saving approach to *A. plicata* processing stocks from the White Sea makes it possible to create conditions for their rational exploitation and obtaining four types of agar and two additional types of products from residue of the red algae processing. The introduction of complex technology in the industrial processing of red algae of *A. plicata* from the White Sea makes it possible to produce new products and to create conditions for participation in the process of import substitution in Russia.

**Key words:** *Ahnfeltia plicata*, complex resource-saving technology, food and microbiological agar, agarose, algal residues, food fibers, feeding hydrolysate.