

И. А. Наумов, А. В. Гарабаджиу, Е. Э. Куприна,
А. И. Кириллов, З. А. Канарская

ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СПОСОБА ОБРАБОТКИ *LAMINARIA SACCHARINA* НА ВЫХОД И ВЯЗКОСТЬ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ

Ключевые слова: ламинария сахаристая, электрохимическая деминерализация и экстрагирование альгината натрия.

Показано, что электрохимическая деминерализация сырья анолитом позволяет снизить зольность сырья и продолжительность процесса. Применение католита при электрохимическом экстрагировании альгината натрия приводит к сокращению продолжительности процесса и увеличению выхода.

Keywords: *Laminaria saccharina*, electrochemical demineralization and extraction of sodium alginate.

It is shown that the anolyte feed electrochemical demineralization reduces ash feedstock and process duration. Application catholyte at electrochemical sodium alginate extraction leads to a reduction in the duration of the process and increases the yield.

Актуальность

Альгинаты являются структурными компонентами бурых морских водорослей (*Phaeophyceae*) и капсульных полисахаридов почвенных бактерий. Мировое промышленное производство альгинатов составляет около 30000 т в год, что не превышает 10 % ежегодно синтезируемой морскими водорослями биомассы этих полимеров [1]. В частности, на Дальнем Востоке видовой состав и количество биомассы бурых морских водорослей позволяет обеспечить ежегодный устойчивый промысел более 300 тыс. т. этой аквакультуры, содержащей в зависимости от сезона сбора и частей растения от 8 до 40 % (преимущественно 20 – 23 %) альгинатов.

Следует отметить, что бурые морские водоросли Дальневосточного и особенно Северо-западного регионов отличает ценный по сравнению с бурыми морскими водорослями культивируемыми, например, в Китае биохимический состав, высокая молекулярная масса и функциональные свойства альгинатов [5].

Технология получения альгинатов из бурых морских водорослей является многостадийным процессом включающим [2, 5]:

- деминерализацию биомассы кислотами;
- последующим выщелачиванием и осаждением альгиновой кислоты из ее натриевых и кальциевых солей с использованием серной или соляной кислот с концентрацией до 5 %;
- превращение альгиновой кислоты в растворимую натриевую форму.

Известно более 5 принципиально различных технологических схем получения альгинатов из водоросли с использованием CaCl_2 (способ Грина), NH_3 (способ Диллона), Na_2CO_3 (способ Стэнфорда) [6, 7]. В России наибольшее распространение получил способ Стэнфорда с использованием карбоната натрия. Принципиальная технологическая схема получения альгината натрия кислотно-щелочным способом представлена на рис. 1.

Существующий способ получения альгината натрия предусматривает применение химических реагентов, которые приводят к деструкции биопо-

лимера, снижению прочности студней и водоудерживающей способности [3, 4].

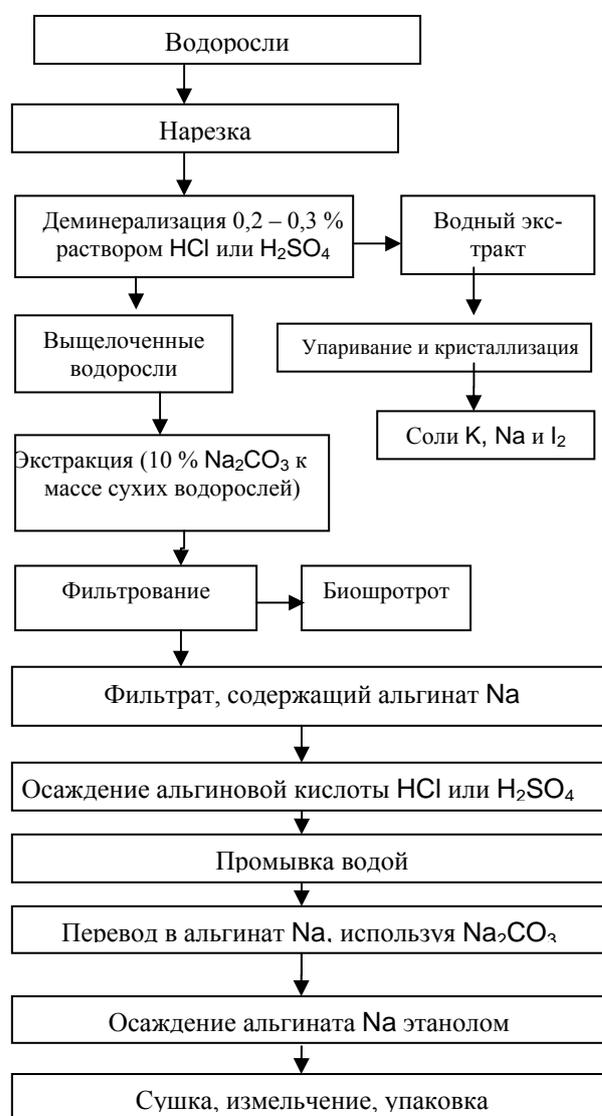


Рис. 1 – Принципиальная технологическая схема получения альгината натрия кислотно-щелочным способом (способ Стэнфорда)

Применение в рассматриваемой технологии достаточно концентрированных химических реагентов вызывает необходимость расхода больших объемов пресной воды на промывку готового продукта. На реализацию данной технологии получения альгината натрия требуются повышенные капитальные затраты на установку соответствующего оборудования для регенерации воды и химических реагентов. При этом технология становится энергетически затратной и способствует повышению антропологической нагрузки на окружающую среду.

Целесообразность обработки биологического сырья продуктами электролиза воды была показана в 80-х гг. в трудах Казанского химико-технологического института [8, 9, 10]. Эти исследования в основном касались использования продуктов, получаемых путем электрохимического разложения воды в диафрагменных электролизерах под действием постоянного электрического поля. При этом продукт, получаемый в катодной камере, называемый католиком, представляет собой электрохимически активированный раствор со значением $pH > 9$ и низкими значениями окислительно-восстановительного потенциала $Eh < -900$ мВ, обусловленного присутствием восстановителей. Продукт, получаемый в анодной камере, называемый анолитом, представляет собой электрохимически активированный раствор со значением $pH < 2$ и высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала $Eh < +1200$ мВ, обусловленного присутствием окислителей.

Известно [11], что при обработке биосырья в электролизерах в маломинерализованных водных средах при электролизе воды за счет образования щелочей и кислот, восстановителей и окислителей и действия постоянного электрического поля, соответственно, активно происходит экстрагирование компонентов из сырья при достаточно низких концентрациях гидроксил ионов и протонов. Присутствие восстановителей способствует как экстрагированию, так и улучшает качество исходного сырья, окисленного при заготовке или несоблюдении условий хранения.

Окислители обесцвечивают биополимеры в щадящих условиях за счет разрушения пигментов. Показана эффективность применения безреагентной электрохимической технологии при получении белков, липидов и минеральных компонентов рыбы и ракообразных, а также из отходов их переработки [12].

Цель настоящей работы - определение влияния электрохимического способа обработки бурых водорослей на выход и вязкость альгината натрия.

Для достижения данной цели решались следующие задачи:

- исследовалось влияние электрохимической деминерализации сырья анолитом на зольность и продолжительность процесса;
- исследовалось влияние электрохимического экстрагирования альгината натрия католиком на продолжительность процесса, выход и вязкость альгината натрия.

Объекты и методы исследования

Беломорская водоросль Ламинария сахаристая (*L. saccharina*) была взята как массово распространённый природный объект, содержащий альгинат натрия до 30 % от сухой массы. Электрохимическое выделение альгината натрия, получение анолитов и католиков проводили на лабораторных установках типа «УПХ-01», используемых в технологиях получения белковых концентратов, гидролизатов, хитина и т. п. В электрохимических установках этого типа электроды, мембраны и корпуса, выполнены из материалов стойких к действию продуктов электролиза и разрешены для использования в пищевой промышленности.

Принципиальная схема установки представлена на рис. 2

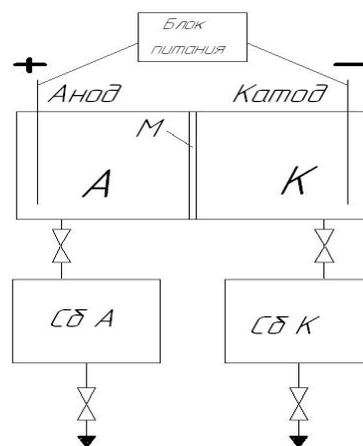


Рис. 2 – Принципиальная схема установки для наработки анолита и католита: А - анодная камера электролизера; К – катодная камера электролизера; СбА- Сборник анолита; СбК – Сборник католита; М - мембрана

При определении влияния технологических параметров экстрагирования альгината натрия из водорослей варьировали: гидромодулем, продолжительностью деминерализации сырья и экстрагирования альгината натрия, кислотностью среды деминерализации и экстрагирования, продолжительностью обработки сырья в растворе анолита и католита, концентрацией применяемых электролитов, напряженностью электрического поля и плотностью тока.

В качестве электролитов был использован 2 % раствор сульфата натрия для приготовления анолита, и 2 % раствор хлорида натрия для приготовления католита.

Гидромодуль (ГМ) (отношение массы воздушно - сухой водоросли к объему раствора) при деминерализации составлял 1 : 10, 1 : 15, 1 : 30. Напряженность электрического поля 5 - 10 В/м. Плотность тока 200, 300, 400, 500 А/м².

Принципиальная схема выделения альгината натрия электрохимическим методом приведена на рис. 3.

Предварительно подготовленные водоросли заливали анолитом (гидромодуль 1 : 15) и выдерживали

вали в течение 30 мин в стационарном режиме (в емкости без перемешивания).

По окончании деминерализации сырье 3 раза промывали водопроводной водой при температуре 12 - 20 °С и гидромодуле 1 : 5 с выдерживанием в течение 20 мин. Промывку проводили до получения в промывных водах pH = 7.

Далее проводили экстрагирование альгината натрия. Для этого деминерализованные промытые водоросли обрабатывали в катодной камере лабораторного мембранного электролизера в течение 20 мин до pH = 12 ± 0,5 (Eh = - 940 мВ) и осуществляли последующую варку сырья в электрохимически полученном продукте (в течение 60 мин. при температуре 80 - 85 °С). Варку проводили в лабораторном биореакторе LabFerm system 7 при постоянном перемешивании и контроле pH и температуры (лабораторный автоматизированный биореактор LabFerm system 7 позволяет проводить подобные процессы с контролем данных технологических параметров).

Экстрагированную водорослевую смесь, содержащую альгинат натрия, отделяли от биомассы центрифугированием с частотой вращения 6000 об/мин в течение 20 мин. Очищенный альгинатный экстракт использовали для получения альгиновой кислоты и альгината натрия. Осевшую при центрифугировании биомассу использовали в дальнейшей работе при разработке микробиологических питательных сред.

Затем альгиновую кислоту осаждали в анодной камере лабораторного мембранного электролизера путем обработки надосадочного раствора в течение 15 мин до pH = 1,5 - 2.

Гель альгиновой кислоты образуется в виде крупных белых сгустков, что способствует его эффективному отделению. Альгиновую кислоту отделяли на центрифуге с частотой вращения ротора 6000 об/мин в течение 20 мин. Затем промывали альгиновую кислоту теплой (60 °С) подкисленной (pH = 4) водой в течение 30 мин. Промытый гель отделили от избытка воды центрифугированием при 6000 об/мин в течение 20 мин.

Далее гель альгиновой кислоты переводили в альгинат натрия, добавляя по каплям 1N Na₂CO₃ до pH = 7,0 ± 0,1. Смесь выдерживали при периодическом перемешивании в течение 5 - 6 ч до окончания реакции между альгиновой кислотой и карбонатом натрия. При завершении реакции пастообразный альгинат становился однородным и прозрачным. Полученную массу направляли на обезвоживание.

Пасту альгината натрия заливали этанолом в соотношении альгинат натрия: этанол соответственно 1 : 2, затем аккуратно перемешивали до образования прочных волокон альгината, выдерживали в этаноле 30 мин, и осуществляли последующую промывку смесью этанола с водой (2 воды : 1 спирт). Далее отделяли этанол от осадка путём фильтрования. Обезвоженный альгинат натрия сушили при 80 °С в сушильном шкафу при атмосферном давлении. После сушки продукт измельчали до порошкообразного состояния и упаковывали.

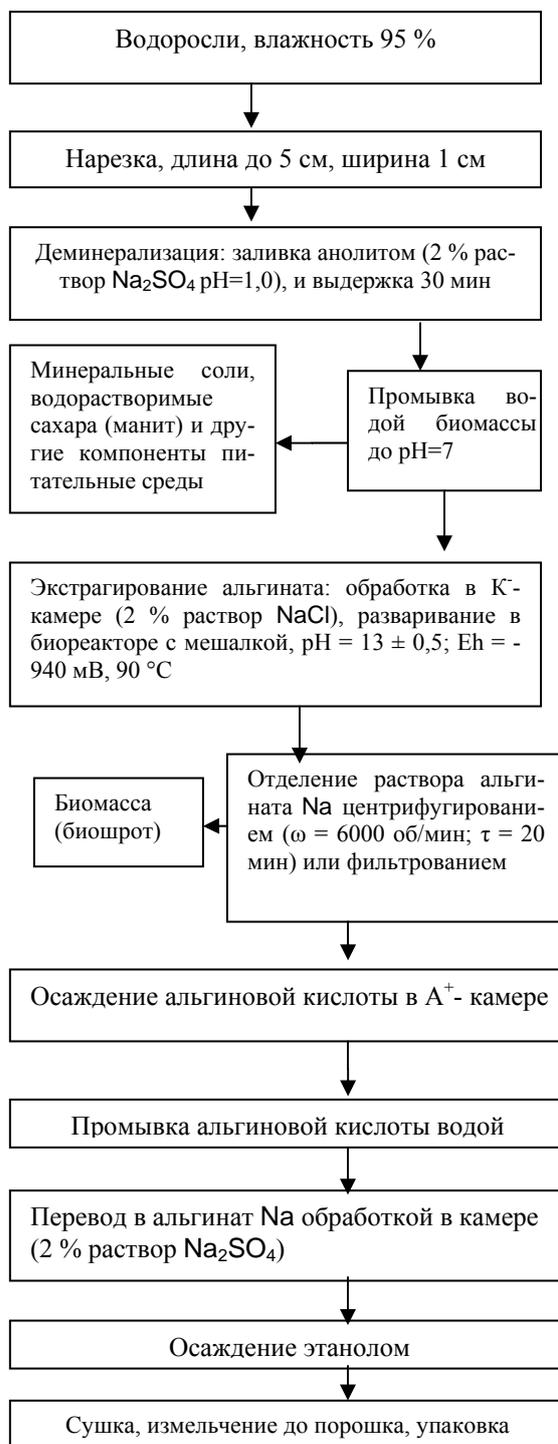


Рис. 3 – Принципиальная схема получения альгината натрия и альгиновой кислоты электрохимическим способом

Результаты и обсуждение

Анализ результатов исследований, отражающих влияние способов обработки ламинария на выход и свойства альгината натрия, представленных в таблице 1, показывает следующее.

В общем случае электрохимические методы деминерализации сырья и экстрагирования альгината натрия позволяют:

- сократить продолжительность деминерализации сырья с 24 ч до 30 мин и продолжительность экстрагирования альгината натрия с 2 до 1 ч;
- интенсифицировать технологический процесс получения альгината натрия, сократив процесс с 26 до 2 ч;
- исключить необходимость многократных промывок между стадиями;
- получить выход альгината натрия 48 % от теоретического, со стандартной вязкостью.
- исключить необходимость использования химических реагентов: щелочей и кислот и, соответственно, снизить экологические нагрузки на окружающую среду.

Таблица 1 - Влияние способа деминерализации и экстрагирования на выход и вязкость альгината натрия

| Стадия процесса | Способ обработки ламинарии | | |
|--|--|--|--------------------------------------|
| | Электрохимический | | Кислотно-щелочной |
| Деминерализация сырья | Раствором анолита вне камеры (2% раствор Na ₂ SO ₄) | Непосредственно в анодной камере (2% раствор Na ₂ SO ₄) | 0,3 % раствором HCl |
| Продолжительность деминерализации | 30 мин | 20 мин | 24 ч |
| Гидромодуль | 1:15 | 1:30 | 1:30 |
| рН начальный | 1,0 (при заливке) | 7,0 (при запуске электролизера) | 0,9 |
| рН конечный | 3,5 | 0,9 | 1,5 |
| Остаточная зольность, % | 9,0 | 7,0 | 11,5 |
| Экстрагирование альгината натрия | В катодной камере электролит – 2 % раствор NaCl | Раствором католита (2 %раствор NaCl) | 10 % Na ₂ CO ₃ |
| Гидромодуль | 1:20 | 1:20 | 1:20 |
| рН | до 12,0 | 11,5 после заливки | 11,0 |
| Продолжительность экспозиции в реакторе до разрушения листа, мин | 15 мин в камере и 45 мин в биореакторе | 60 мин в биореакторе | 120 мин в реакторе |
| Общая продолжительность процесса деминерализации и экстрагирования | 1 ч 30 мин | 1 ч 20 мин | 26 ч |
| Выход, % | 12 | 11 | 10 |
| Выход от теоретического, % | 48 | 44 | 40 |
| Вязкость, Па*с | 0,0037 | 0,0040 | 0,0036 |

При этом более предпочтительным электрохимическим способом получения альгината натрия является способ, при котором деминерализация сырья осуществляется путем его заливки раствором анолита, полученного из 2 % раствора Na₂SO₄. Остаточную зольность сырья при этом способе можно снизить по сравнению с кислотным способом (0,3 %

раствором HCl) при достаточно высоком конечном значении рН среды равном 3,5. При использовании этого способа деминерализации сырья появляется потенциальная возможность сократить расход воды на промывку биомассы и, соответственно, снизить количество сточных вод.

Обработка деминерализованного сырья в катодной камере электролизера в 2 % раствор NaCl, вызывает разрушение клеточных стенок, переводит нерастворимую форму альгиновой кислоты в растворимую, высвобождает альгинаты, что приводит к увеличению выхода альгината натрия и сокращению продолжительности процесса экстрагирования альгината натрия в два раза по сравнению с щелочным способом в присутствии 10 % Na₂CO₃.

Полученные электрохимическим методом образцы альгината натрия были использованы при изготовлении биоразлагаемых пленочных материалов [13, 14, 15].

Выводы

Электрохимическая деминерализация ламинарии сахаристой анолитами позволяет снизить зольность сырья и продолжительность процесса. Применение католита при электрохимическом экстрагировании альгината натрия из ламинарии приводит к сокращению продолжительности процесса и увеличению выхода.

Электрохимический способ получения альгината натрия может быть реализован с наименьшими расходами воды и реагентов.

Литература

1. K. I. Draget, , Smidsrod, O., Skjak-Broek, G., Alginates from algae, in Polysaccharides and Polyamides in the Food Industry, Steinbuechel, A. and Rhee, S. K., Eds., Wiley, New York, 2005, pp. 1 – 30.
2. R. Pérez, (1997). Ces algues qui nous entourent. Conception actuelle, rôle dans la biosphère, utilisations, culture. Plouzané, France: IFREMER, 272 pp.
3. A. Penman, GR Sanderson (1972) A method for the determination of uronic acid sequence in alginates. Carbohydr Res 25:273 – 282.
4. Viscoelastic properties of ultra-high viscosity alginates. Storz, Henning; Zimmermann, Ulrich; Zimmermann, Heiko; Kulicke, Werner-Michael. Rheologica Acta vol. 49 issue 2 February 2010. p. 155 – 167.
5. А.В. Подкорытова, Морские водоросли-макрофиты и травы. М.: ВНИРО, 2005. 175 с.
6. И.В. Кизиветтер, В.С. Грюнер, В.А. Евтушенко. Переработка морских водорослей и других промысловых водных растений. М.: Пищ.пром. 1967. 416с.
7. И.В. Кизиветтер, М.В. Суховеева, Л.П. Шмелькова Промысловые морские водоросли и травы дальневосточных морей. М.: Лег. и пищ. пром. 1981. 113 с.
8. А.В. Лобанов, Е.Ю. Погоскаева, Р.В. Кузьминский Электрофизические методы в производстве макаронных изделий // Тез. докл. VI Всесоюзная научно - техническая конф. «Электрофизические методы обработки пищевых продуктов и с.-х. сырья». Москва. 1989. С. 200.
9. Б.П. Суханов, А.А. Королев, О.А. Сушенкова Электрохимический способ повышения пищевой ценности муки высшего сорта // Тез. докл. VI Всесоюзная научно - техническая конф. «Электрофизические методы обработки пищевых продуктов и с.-х. сырья». Москва. 1989. С. 201.

10. *И.М. Маматов* О возможности применения электроактивированной воды для интенсификации процессов тестоведения // Тез. докл. VI Всесоюзная научно – техническая конф. «Электрофизические методы обработки пищевых продуктов и с.-х. сырья». Москва. 1989. С. 202.
11. *Е.Э. Куприна* Научные основы технологии переработки белок- и хитинсодержащего сырья электрохимическим способом: Автореф. Дис. техн. наук/ СПбТИ(ТУ). СПб., 2007. 40 с.
12. *Е.Э. Куприна* Особенности процесса экстрагирования белков при комплексной переработке биосырья электрохимическим способом // «Хранение и переработка сельхозсырья». 2011. № 11. стр. 13-17.
13. *А.Ш. Закирова, Т.Н. Манахова, А.В. Канарский, З.А. Канарская.* «Вестник Казанского технологического университета». Т. 16. № 6. – 2013. - с. 117-121
14. *А.Ш. Закирова, Т.Н. Манахова., А.В. Канарский, З.А. Канарская.* Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий № 2. – Воронеж, 2013. – С. 182 - 193.
15. *А.Ш. Закирова, А.В. Канарский, З.А. Канарская.* «Вестник Казанского технологического университета» Т. 16. № 7. – 2013. - с. 164-167.

© **И. А. Наумов** – научный сотрудник ОАО «ГИПРОРЫБФЛОТ», г. Санкт-Петербург, IgorNaumov@bk.ru; **А.В. Гарабджни** – д-р хим. наук, проф., проректор по науке СПбТИ (ТУ), г. Санкт-Петербург, gar-54@mail.ru; **Е. Э. Куприна** – д-р тех. наук, проф., зав. лаб. ОАО «ГИПРОРЫБФЛОТ», г. Санкт-Петербург, elkuprina@yandex.ru; **А. И. Кириллов** - научный сотрудник ОАО «ГИПРОРЫБФЛОТ», г. Санкт-Петербург. charlieandhisleg@gmail.com; **З. А. Канарская** – канд. тех наук, доц. каф. пищевой биотехнологии КНИТУ, zosya_kanarskaya@mail.ru.