

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ АГАРОФИТОВ

Т.А. Игнатова, Н.Г. Строкова

ВНИИ рыбного хозяйства и океанографии, Москва, Россия

При получении агара из красных водорослей образуются водорослевые отходы (ВО), сырая масса которых составляет от 295 % до 663 % к массе сушеного сырья в зависимости от вида водоросли (табл. 1).

Таблица 1 – Количество ВО, образующихся при получении агара из различных видов агарофитов и их химический состав

Наименование красной водоросли из которой получен ВО	Сырой ВО, % к в/с водоросли	Сухой ВО, % к в/с водоросли	Содержание воды, %	Содержание, % сух. в-ва		
				зола	белка (N _{общ.} *6,25)	полисахаридов
<i>Gelidium amansii</i> ¹	365	33,3	90,8	5,2	26,1	68,7
<i>Ahnfeltia tobuchiensis</i> ¹	380	88,8	76,6	7,2	41,5	51,3
<i>Ahnfeltia plicata</i> ¹	295	46,2	82,3	7,7	15,1	77,2
<i>G. tenuistipitata</i> ¹	663	15,9	95,3	6,6	27,7	65,7
<i>Ahnfeltia tobuchiensis</i> ²	314	78,4	75,0	25,0	19,1	50,0

¹ Выделение агара по разработанной в ФГБНУ «ВНИРО» технологии [Патент РФ 2435443]

² Выделение агара по технологии, с применением окиси кальция [Патент РФ 2189990]

Ограниченность применения водорослевых отходов связана с высоким содержанием в них минеральных веществ (20–25 %), обусловленное применением растворов щелочи в технологии производства агара и наличием белков, которые устойчивы к действию протеолитических ферментов [Зими́на, Наседкина, Шмелькова, 1972; Красильникова, Медведева, 1974; Зими́на, 1986; Патент РФ 2189990]. Поэтому, водорослевые отходы зачастую использовали для производства различных кормов (порошки, гидролизаты) для сельскохозяйственных животных и рыб, применение которых в животноводстве позволило улучшить качество молока, повысить продуктивность животных на 9 % и увеличить привес животных на 18–20 %, при добавлении их к рациону молодняка крупного рогатого скота и свиней [Бойко и др., 1974; Зими́на, Кушева, Врищ, 1989; Дума, Щербина, Салькова, 1991].

Разработанная в ФГБНУ «ВНИРО» технология получения агара не предусматривает применения щелочи [Патент РФ 2435443], что привело к снижению содержания минеральных веществ в водорослевых отходах с 25 до 7,2 %. Около 51,3–68,7 % сухих веществ водорослевых отходов приходится на полисахариды, основная часть которых представлена трудногидролизуемыми полисахаридами (ТПП), и на белки от 26,1 до 41,5 % сухого ВО (табл. 1). Из-за значительного содержания полисахаридов в сухих водорослевых отходах целесообразно рассматривать их как сырье для получения пищевых волокон (ПВ).

Известно, что недостаток пищевых волокон в питании способствует возникновению у человека сердечно-сосудистых, желудочно-кишечных и метаболических нарушений. Регулярное употребление пищевых волокон в составе диет улучшают моторные функции кишечника, понижают уровень холестерина и регулируют содержание глюкозы в крови [Полшков 2006; Шендеров, 2008]. Также ПВ используют в пищевой промышленности в качестве водосвязывающих ингредиентов, что приводит к повышению выхода и снижению дефектов при производстве продукции. Жиросвязывающая способность пищевых волокон не велика [Макурина, Румянцева, 2006].

Основной задачей при разработке технологии получения пищевых волокон из водорослевых отходов является получение препаратов с высокими функционально-технологическими свойствами (ФТС). Работы отечественных ученых показали, что наиболее эффективное нарушение связи углеводов-белок ВО достигается в результате применения растворов щелочей [Бойко, 1974; Красильникова, Медведева, 1974; Медведева, 1978].

Высокое содержание клетчатки в красной водоросли *Ahnfeltia* (14–17 %) обуславливает жесткую структуру её талломов, по сравнению с *Gracilaria*, которая содержит от 3 до 10 % клетчатки, что приводит к необходимости использования различных подходов для переработки ВО в зависимости от вида водоросли.

При изучении влияния щелочи различных концентраций (от 3 до 7 %) при обработке водорослевых отходов *Gracilaria* на извлечение белка и ФТС пищевых волокон установлено, что увеличение концентрации щелочи более 3 % не рационально, так как не приводит к увеличению этих показателей (табл. 2).

Таблица 2 – Изменение химического состава, выхода и ФТС пищевых волокон из <i>Gracilaria</i> в зависимости от концентрации щелочи				
Показатель		Концентрация щелочи, %		
		3	5	7
Выход, % сух. в-ва		29,2	24,4	17,5
ВСС	22±3°C	11,1	10,9	10,1
	87±3°C	23,3	22,3	21,7
ЖСС	22±3°C	1,5	1,8	1,5
	87±3°C	1,6	1,3	1,3
Набухаемость	22±3°C	298	209	200
	87±3°C	354	333	317
Содержание воды, %		6,9	6,8	5,9
Содержание, % сух. в-ва				
Золы		7,2	6,9	6,0
Белка(N _{общ.} *6,25)		3,3	2,8	3,2
Углеводов	Глюкозы	9,9	4,7	6,9
	Маннозы	1,3	0,9	1,1
	Агара	47,8	34,7	22,4
	ТПП ²	30,5	50,4	60,4

жира на 1 г препарата (табл. 3). Таким образом, водорослевые отходы *Gracilaria* следует обрабатывать 3 %-ным раствором щелочи в течение 30 мин при температуре 97±2 °С (ГМ 1:4) с последующим их кипячением в воде при pH 6,5±0,5, температуре 97±2°C (1±0,1 час) и промывкой горячей водой. При переработке ВО *A. plicata* с целью получения препарата ПВ была проведена депротеинизация ВО карбонатом натрия, окисью кальция и гидроксидом калия в течение 0,5, 1,0 и 1,5 ч, при этом концентрация реагентов составляла 1, 3 и 6 % (табл. 4).

Для выбора рациональных параметров получения ПВ проведена статистическая обработка результатов эксперимента, в результате чего были рассчитаны критерии Фишера (табл. 5).

Таблица 3 – Изменение химического состава и ФТС пищевых волокон из <i>Gracilaria</i> в зависимости от способа отмывки			
Показатель		Способ отмывки ПВ из <i>Gracilaria</i>	
		ПВГр-1 ¹	ПВГр-2 ²
ВСС	22±3°C	21,8	16,5
	87±3°C	30,0	24,9
ЖСС	22±3°C	1,8	2,0
	87±3°C	1,6	1,9
Набухаемость	22±3°C	200	250
	87±3°C	175	190
Содержание воды, %		8,6	5,0
Содержание, % сух. в-ва			
Золы		6,5	5,2
Белка(N _{общ.} *6,25)		3,5	4,2
Углеводов	Глюкозы	4,8	4,3
	Маннозы	0,9	1,0
	Агара	35,4	27,4
	ТПП ²	48,9	57,9

¹ Пищевые волокна из ВО *Gracilaria*, полученные после кипячения при pH 6,5±0,5

² Пищевые волокна из ВО *Gracilaria*, полученные после кипячения при pH 5,5±0,5

В результате проведенных исследований установлено, что рациональными параметрами обработки водорослевых отходов из беломорской анфельции *A. plicata* являются: 1 %-ный раствор карбоната натрия, ГМ 1:4, температура 97±2°C, продолжительность 0,5 ч.

При повышении концентрации щелочи (от 3 % до 7 %) при обработке водорослевого отхода из *Gracilaria*, происходит экстрагирование остаточного агара, что приводит к снижению выхода пищевых волокон (табл. 2).

Для выбора рационального способа удаления из пищевых волокон *Gracilaria* раствора щелочи были изучены два способа их отмывки, заключающиеся в кипячении пищевых волокон в течение часа при pH 5,5±0,5 и 6,5±0,5 с последующей их промывкой горячей водой. При кипячении пищевых волокон из *Gracilaria* при pH 5,5±0,5 происходит снижение остаточного содержания агара на 8 %, что приводит к снижению ВСС и набухаемости препарата (табл. 3).

ЖСС при рассматриваемых способах отмывки пищевых волокон осталась практически неизменной и составила 1,6–2,0 г

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 основным фактором воздействующим на процесс депротеинирования является тип применяемого реагента. Данный переменный фактор оказывает статистически значимое влияние на такие показатели как, содержание белка, углеводов в ПВ, а также на их выход. Все остальные переменные факторы не оказывают статистически значимого влияния на процесс депротеинирования ВО. Таким образом, для получения ПВ следует проводить обработку водорослевого отхода в течение 0,5 ч при концентрации реагента 1 % (табл. 5).

Сравнение средних показателей выхода, содержание белка и углеводов 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 отходов. На основании сравнения стоимости, безопасности и технико-экономических показателей гидроксида калия и карбоната натрия установлена целесообразность применения карбоната натрия для обработки водорослевых отходов.

Таблица 4 – Изменения физико-химических показателей и выхода ПВ в зависимости от условий депротеинизации ВО *A. plicata*

Условия депротеинизация ВО	Содержание					Выход ПВ, %	Набухае- мость, %	Водосвязывающая способность, г воды/г ПВ
	воды, %	белка, % сух. в-ва	золы, % сух. в-ва	углеводы, % сухого в-ва				
				всего	клетчатки, % СВ			
1 % Na ₂ CO ₃ , 1 ч	10,2	30,70	7,56	61,7	43,8	12,4	242	5,7
3 % Na ₂ CO ₃ , 0,5 ч	11,1	26,16	6,62	67,2	33,7	15,4	382	6,3
6 % Na ₂ CO ₃ , 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 % КОН, 1,5 ч	9,9	22,31	10,48	67,2	57,7	7,6	244	6,2
3 % КОН, 1 ч	13,7	20,56	9,75	69,7	48,6	9,1	277	6,0
6 % КОН, 0,5 ч	13,1	14,68	12,64	72,7	53,5	7,6	245	6,5

Таблица 5 – Значения рассчитанного критерия Фишера (F_{экс}) по контролируемым показателям

Источник дисперсии	Наименование отклика процесса					
	белок	углеводы (всего)	клетчатка	выход	набухаемость	водосвязывающая способность
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

Таблица 6 – Химический состав и функционально-технологические свойства пищевых волокон

Наименование пищевых волокон	Содержание						ВСС, г воды/г ПВ	Набухаемо- сть, %
	воды, %	золы, % сух. в- ва	белка, % сух. в-ва	углеводов, % сух. в-ва				
				всего	в том числе клетчатки	ЛГПЗ		
<i>Ahnfeltia plicata</i>	11,0	7,1	28,4	64,5	38,8	25,7	6,0	312,0
<i>Ahnfeltia tobuchiensis</i>	7,8	2,5	14,9	82,6	78,7	3,9	6,2	46,0
<i>Gelidium</i>	8,0	2,5	21,7	75,8	70,7	5,1	5,9	177,0
<i>Gracilaria 1</i>	6,9	7,2	3,3	89,5	30,5	59,0	11,1	298,0
<i>Gracilaria 2</i>	8,6	6,5	3,5	90,0	48,9	41,1	21,8	200,0
Пшеничные 1	4,9	1,0	0,5	98,5	96,0	2,5	5,3	145,0
Пшеничные 2	3,8	5,3	17,1	77,6	12,8	64,8	4,4	173,0
Картофельные	11,5	3,5	5,1	91,4	26,0	65,4	6,7	223,0
Гороховые 1	7,1	3,2	6,9	89,9	70,1	19,8	6,7	229,0
Гороховые 2	8,7	1,8	4,7	93,5	49,6	43,9	11,5	350,0
Морковные	9,3	6,0	2,4	91,6	71,4	20,2	13,4	374,0
Апельсиновые	6,0	3,1	9,0	88,0	44,0	44,0	17,4	981,0
Бамбуковые	5,1	0,3	0,1	99,6	97,0	2,6	4,7	149,0

Для водорослевого отхода *Gelidium* депротеинирование рационально проводить 0,5 %-ной щелочью. Из-за жесткости структуры талломов ВО *Ahnfeltia tobuchiensis* необходимо перед стадией их депротеинирования применять кислотную обработку (5 % серная кислота, температура 97±2 °С и продолжительность 30 мин, ГМ 1:5) для разрушения структуры его тканей. Щелочную обработку ВО *Ahnfeltia tobuchiensis* рационально проводить аналогично как для ВО *Gracilaria*.

Анализ микробиологических показателей качества и содержания тяжелых металлов в разработанных препаратах пищевых волокон из водорослевых отходов показало их полное соответствие требованиям ТР ЕАЭС 040/2016 «О безопасности рыбы и рыбной продукции» и ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции».

На основании проведенных исследований были разработаны ТУ 9284–127–0072124–12 «Пищевые волокна из водорослей» и ТИ на производство, а также получен патент РФ 2445780 «Способ получения пищевых волокон из водорослевого сырья».

Разработанные пищевые волокна из водорослей по таким показателям как содержание клетчатки, набухаемость и водосвязывающая способность, не уступают коммерческим препаратам ПВ (табл. 6).

По классификации, предложенной Дудкиным М.С. и Щелкуновым Л.Ф. [Дудкин, Щелкунов, 1998], полученные ПВ по содержанию клетчатки можно отнести к полуконцентраатам, а по общему содержанию углеводов, в состав которых входит клетчатка и агар – к концентраатам ПВ.

Пищевые волокна из агарофитов были использованы при получении рыбных фаршевых пищевых продуктов типа «палочки рыбные» на основе фарша рыбы, состоящего на 60 % из трески и на 40 % из горбуши. Низкое содержание жира (5 %) и незначительная энергетическая ценность (116 ккал/100 г. продукта) «палочек рыбных» позволяют отнести их к среднекалорийному продукту и использовать в диетическом питании.

На основании проведенных исследований показана возможность применения пищевых волокон из водорослей в технологии рыбных фаршевых пищевых продуктов. Разработана техническая документация на «Палочки рыбные диетические с пищевыми волокнами» (ТУ9266–006–00472124 и ТИ к ним) и получен патент РФ № 2459456 «Диетический продукт».

Таким образом, разработаны рациональные режимы переработки водорослевых отходов различных видов агарофитов и техническая документация на их производство, а также рекомендации по применению пищевых волокон при изготовлении рыбных фаршевых пищевых продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бойко Л.И. и др. Биологическая оценка белковых веществ водорослей и поиск путей рационального их использования // Всесоюзное совещание по морской альгологии – макрофитобентосу. 1974. С. 14–16.
2. Бойко Л.И. и др. Разработка технологии получения препарата, содержащего аминокислоты и пептиды, из отходов переработки агароносных водорослей // Всесоюзное совещание по морской альгологии – макрофитобентосу. 1974. С. 16–17.
3. Дудкин М.С., Щелкунов Л.Ф. Новые продукты питания. М.: МАИК «Наука». 1998. 304 с.
4. Дума Л.Н. и др. Использование отходов филлофоры при производстве агароида в кормлении рыб // Биологически активные вещества гидробионтов – новые лекарственные лечебно-профилактические и технические препараты. 1991. С. 136–137.
5. Зими́на Л.С. и др. Аминокислотный состав некоторых красных водорослей // Исследования по технологии рыбных продуктов. 1972. Вып. 3. С. 40–45.
6. Зими́на Л.С. и др. Пути использования отходов агарового производства в народном хозяйстве // Проблемы технологии переработки нетрадиционного сырья из объектов Дальневосточного промысла. 1989. С. 111–115.
7. Зими́на Л.С. Улучшение качества кормового гидролизата из водорослевых отходов агарового производства // Исследования по технологии гидробионтов Дальневосточных морей. 1986. С. 106–112.
8. Красильникова С.В. Исследование особенностей белков красных агароносных водорослей / Красильникова С.В., Медведева Е.И. // Всесоюзное совещание по морской альгологии – макрофитобентосу. 1974. С. 76–78.
9. Макурина С.В., Румянцева Г.Н. Сравнительная характеристика функционально-технологических свойств пищевых волокон. Мясная индустрия. 2006 № 6. С. 28–29.
10. Медведева Е.И. Разработка комплексной технологии использования черноморской филлофоры // Биология моря. 1978. № 47. С. 97–98.
11. Патент РФ 2435443 Универсальный способ получения агара из красных водорослей (агарофитов) / Подкорытова А.В. и др.; заявитель и патентообладатель ВНИИ рыбного хозяйства и океанографии. – № 2010120014/13; заявл. 20.05.2010; опубл. 10.12.2011. Бюл. № 34. – 6 с.
12. Патент РФ 2445780 Российская Федерация, МПК⁸ А23 L 1/0532. Способ получения пищевых волокон из водорослевого сырья / Подкорытова А.В. и др.; заявитель и патентообладатель ВНИИ рыбного хозяйства и океанографии – № 2010146763/13; заявл. 18.11.2010; опубл. 27.03.2012. Бюл. № 9. – 6 с.
13. Патент РФ 2459456, Диетический продукт [Текст] / Подкорытова А.В. и др.; заявитель и патентообладатель ВНИИ рыбного хозяйства и океанографии. № 2011108970/13; заявл. 11.03.2011; опубл. 27.08.2012, Бюл. № 24. – 6 с.
14. Патент РФ № 2189990 Способ получения высокоочищенного агара и агарозы из красной водоросли анфельции тобучинской, Подкорытова А.В. и др. Опубликовано 27.09.02. Бюл. № 27.
15. Полшков А.Н. Медико-биологические и функциональные аспекты применения пищевых волокон. Вестник Аромарос-М. 2006. № 3(17). С. 65–70.
16. Шендеров Б.А. Функциональное питание и его роль в профилактике метаболического синдрома. / Б.А. Шендеров – М.: ДеЛипринт. – 2008. – 319 с.