



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 21.II.1967 (P 119 079)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28.II.1970

Kl. 53 k, 1/02

MKP A 23 I

1/06

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Danuta Trokiewicz, mgr inż. Mieczysław Skrodzki

Właściciel patentu: Krajowy Związek Spółdzielni Rybackich, Gdynia (Polska)

Sposób otrzymywania kwasu alginowego oraz agar-agaru z wodorostów morskich

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kwasu alginowego oraz agar-agaru z mieszanki wodorostów morskich składającej się z morskoczynu (*Fucus*) w ilości co najmniej 15% oraz z widlika (*Furcellaria*).

Kwas alginowy oraz agar-agar znajdują zastosowanie jako substancje żelujące, zwłaszcza w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym, a ponadto kwas alginowy i jego sole stosuje się w przemyśle włókienniczym, farbiarskim, tworzyw sztucznych i w garbarstwie.

Agar-agar otrzymuje się dotychczas z czerwonych alg morskich, (*Rhodophyceae*) takich jak *Gelidium*, *Gracilaria*, a kwas alginowy z brązowych alg morskich, (*Phaeophyceae*) takich jak *Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus* i innych.

Próby otrzymywania kwasu alginowego z morskoczynu (*Fucus*) lub mieszanki wodorostów bałtyckich składającej się z widlika (*Furcellaria*) i morskoczynu (*Fucus*) według znanych sposobów nie doprowadziły do pozytywnych wyników, ponieważ wodorosty bałtyckie mają odmienną budowę botaniczną, różny skład chemiczny i właściwości biofizyczne w stosunku do gatunków wodorostów występujących w innych morzach i oceanach.

Znany sposób otrzymywania kwasu alginowego polega na wyekstrahowaniu z brązowych alg za pomocą roztworu węglanu sodu rozpuszczalnego w wodzie alginianu sodu i na wytrąceniu z oczysz-

2

zonego roztworu poekstrakcyjnego kwasem siarkowym lub solnym kwasu alginowego.

Według H. C. Green'a (opis patentowy Stanów Zjednoczonych AP nr 2 036 934) wodorosty prze-
mywa się najpierw 0,33%-owym roztworem kwa-
su solnego w czasie od kilku godzin do paru dni.
Przemyte wodorosty rozdrabnia się i ekstrahuje się
alginiany roztworem sodu (od 18,14 kg do 22,7 kg
węglanu sodu na 1 tonę świeżych wodorostów) w
ciągu 30 minut przy 10°C i pH = 10. Wyekstra-
howane wodorosty po kolejnym rozdrobnieniu pod-
daje się ponownej ekstrakcji w ciągu 30 minut
przy temperaturze 10°C i pH = 10. Roztwór po-
ekstrakcyjny oczyszcza się przez filtrację oraz wy-
trąca się za pomocą 10%-owego roztworu chlorku
wapnia alginian wapnia, który poddaje się wybie-
leniu za pomocą 1%-owego roztworu proszku biele-
jącego. Następnie 5%-owym roztworem kwasu sol-
nego (42 części kwasu na 1 część alginianu wapnia)
wydziela się kwas alginowy, który po przemyciu
na sitach, najpierw wodą słabo zakwaszoną, po-
tem wodą zmiękczoną, prasuje się i suszy.

W procesie otrzymywania kwasu alginowego według Le. V. Gloahec, J. R. Herter'a (opis patentowy Stanów Zjednoczonych AP nr 2 128 551) wodorosty celem usunięcia zanieczyszczeń ługuje się na zimno lub na gorąco 0,8—1%-owym roztworem chlorku wapnia (3 objętości roztworu CaCl₂ na 1 objętość wodorostów), przemycia się miękką wodą i kolejno 5%-owym roztworem kwasu solnego

i ponownie miękką wodą. Ekstrakcję przeeprowadza się stosując 4%-owy roztwór węglanu sodu (dwie objętości 4%-owego roztworu Na_2CO_3 na jedną objętość wodorostów) w ciągu około 4 godzin w temperaturze 39°C i w ciągu około 3 godzin w temperaturze pokojowej aż do otrzymania homogenicznej pasty, którą następnie rozcieńcza się miękką wodą (3 objętości pasty, 7 objętości wody) i poddaje się działaniu sprężonego powietrza.

Tlen z powietrzem wpływa korzystnie na wiśkozę i umożliwia oddzielenie celulozy, która gro-wadzi się na powierzchni roztworu. Po odwirowa-niu roztwór alginianu sodu oczyszcza się przez od-barwienie za pomocą substancji absorbujących (żel silikonowy, alginiany glinu) wytwarzających gala-rele, którą wprowadza się w ilości 20—25% w sto-sunku do suchej masy alginianów. Pigmenty za-warte w wodorostach przechodzą do galarety, któ-rą usuwa się przez wirowanie. Kwas alginowy wy-trąca się 10%-owym roztworem kwasu siarkowe-go lub kwasu solnego przy pH 2,8—3,2, oddziela się od cieczy przez prasowanie lub filtrację i oczy-szcza się przemywając alkoholem etylowym lub stosując dializę ewentualnie elektrolizę.

Alkohol celem regeneracji odparowuje się w specjalnych wieżach w temperaturze 66°C — 77°C uzyskując kwas alginowy. Według patentu nr 51703 oraz patentu dodatkowego nr 53780 agar-agar otrzymuje się zarówno z widlika (*Furcellaria*) jak i z mieszanki wodorostów bałtyckich składającej się z widlika (*Furcellaria*) oraz morskiczynu (*Fucus*) bez wydzielania widlika (*Furcellaria*) zawie-rającego agar-agar.

Ulepszony sposób otrzymywania agar-agaru z wodorostów morskich według patentu nr 53780 polega na tym, że wodorosty przemywa się wodą aż do całkowitego usunięcia wymywalnych zanie-czyszczzeń, następnie poddaje się maceracji 0,4%-owym roztworem tlenku wapnia do czasu ich rozwłóknienia, w czasie nie dłuższym niż 24 go-dziny. Płukanie wodą rozwłóknionych wodorostów prowadzi się do uzyskania pH = 7. Przemyte wo-dorosty ekstrahuje się wodą przy stosunku wody do wodorostów 9:1 w temperaturze około 100°C, w ciągu 3—7 godzin do uzyskania stałej wartości suchej masy wynoszącej co najmniej 1%.

Otrzymany ekstrakt oraz ekstrakt uzyskany z wytloczonych na prasie wyekstrahowanych wodo-rostów odwirowuje się łącznie na wirówce, a na-stępnie filtruje się na gorąco i żeluje się w komo-rach chłodniczych w czasie od 8 do 12 godzin w zakresie temperatury od 3°C do —4°C. Następnie żel agar-agaru kraje się i suszy w formie płytek gorącym powietrzem w temperaturze około 60°C.

Wysuszone płytki agar-agaru poddaje się obróbce końcowej polegającej na bieleniu roztworem pod-chlorynu sodu, oraz na stapianiu płytek agar-aga-ru, filtrowaniu i ponownym żelowaniu. Płytki agar-agaru bieli się roztworem podchlorynu sodu o stężeniu 0,8—1% w czasie nie dłuższym niż 1 go-dzina, po czym wybielone płytki przemywa się wodą bieżącą o temperaturze poniżej 20°C, a po-zostałość podchlorynu sodu usuwa się 0,03%-owym roztworem siarczynu sodu i płytki ponownie prze-mywa się wodą. Wybielone i przemyte płytki agar-

-agaru stapia się przez podgrzanie do uzyskania temperatury 90°C, po czym całość filtruje się. Otrzymany przesącz żeluje się w komorach chłod-nicznych w ciągu około 8 godzin w zakresie tem-peratury od 0°C do —4°C. Żel pokrojony w for-mie płytek suszy się gorącym powietrzem do 18% wilgotności, uzyskując gotowy agar-agar.

Przy wytwarzaniu agar-agaru opisanym wyżej sposobem kwas alginowy zawarty w morskiczynie (*Fucus*) w ilości około 40% nie był dotychczas wy-korzystywany.

Rozdzielanie poszczególnych gatunków wodorostów bałtyckich widlika (*Furcellaria*) i morskiczynu (*Fucus*) występujących łącznie jest całkowicie nie-opłacalne, ze względu na wysoką pracochłonność sortowania wodorostów.

Celem wynalazku jest otrzymywanie kwasu al-ginowego i agar-agaru w jednym procesie produk-cyjnym z mieszanki wodorostów bałtyckich bez wydzielania widlika (*Furcellaria*) i morskiczynu (*Fucus*). Kwas alginowy i agar-agar otrzymane sposobem według wynalazku nie ustępuje pod względem jakości preparatom uzyskiwanym z wy-sortowanego morskiczynu (*Fucus*) i widlika (*Fur-cellaria*).

Wydażność kwasu alginowego i agar-agaru z mieszanki wodorostów nie jest niższa niż wydaż-ność uzyskiwana z poszczególnych gatunków wo-dorostów.

Istotną rolę w sposobie według wynalazku od-grywa przemywanie wodorostów roztworem roz-cieńczonego, co najwyżej 0,5%-owego kwasu siar-kowego w czasie nie przekraczającym 1 godziny. Dłuższe przepłukiwanie prowadzi do depolimery-zacji kwasu alginowego i uniemożliwia otrzymy-wanie agar-agaru odpowiedniej jakości, ze wzglę-du na obniżenie siły żelowania oraz lepkości roz-tworu agar-agaru.

Zastosowanie do obróbki wstępnej wodorostów rozcieńczonego roztworu kwasu siarkowego powo-duje usunięcie rozpuszczalnych soli oraz innych zanieczyszczeń i wpływa równocześnie na rozwłók-nienie alg, w wyniku czego czas maceracji wap-niennej surowca pozbawionego kwasu alginowego powinien być nie dłuższy niż 4 godziny, ponieważ przedłużenie działania roztworu wodorotlenku wa-pnia prowadzi do nadmiernego rozwłóknienia po-wodującego w rezultacie zanieczyszczenie ekstrak-tu agarowego resztkami glonów. Kwas alginowy w sposobie według wynalazku ekstrahuje się z morskiczynu (*Fucus*) roztworem węglanu sodu w temperaturze pokojowej w czasie od 16 do 24 go-dzin lub stosując początkowo ogrzewanie do tem-peratury 40°C w ciągu 4 godzin, a następnie na zimno w temperaturze pokojowej w ciągu 8 go-dzin.

Sposób otrzymywania kwasu alginowego i agar-agaru z wodorostów morskich według wynalazku przedstawia się następująco:

Obróbka wstępna wodorostów polega na płuka-niu wodą oraz działaniu rozcieńczonym kwasem siarkowym, co najwyżej 0,5%-owym w czasie do 1 godziny i kolejnym przemywaniu wodą do uzy-skania odczynu obojętnego.

Jednorazową ekstrakcję kwasu alginowego prze-

prowadza się za pomocą 2%-owego roztworu węglanu sodu. Ekstrakcję prowadzi się przy ciągłym mieszaniu w temperaturze pokojowej w czasie nie dłuższym niż 24 godziny. Wyekstrahowane wodorosty wytłacza się na prasie celem zwiększenia wydajności kwasu alginowego. Ekstrakt oczyszcza się przy pomocy wirówki dla oddzielenia resztek glonów i innych zanieczyszczeń a następnie poddaje się filtracji. Wytrącanie kwasu alginowego przeprowadza się za pomocą kwasu solnego lub kwasu siarkowego stale mieszając, przy pH=2. Kwas alginowy po przemyciu wodą suszy się, najkorzystniej w suszarni próżniowej w temperaturze nie przekraczającej 45°C.

Wodorosty wyekstrahowane po przepłukaniu wodą do odczynu obojętnego poddaje się działaniu około 0,4%-owego roztworu tlenku wapnia w czasie nie dłuższym niż 4 godziny. Dalsza przeróbka ekstraktu agarowego może być prowadzona sposobami znanymi i nie należy do zakresu wynalazku. Następnie po ponownym przemyciu wodorostów wodą do pH=7 ekstrahuje się agar-agar.

Przykład: 48 kg wodorostów bałtyckich suchych zawierających 15% morskczyny oraz 85% widlika płucze się wodą dwa razy w ciągu 0,5 godziny w płuczkarcie mechanicznej celem usunięcia zanieczyszczeń, a następnie w tanku poddaje się działaniu 0,5%-owego roztworu kwasu siarkowego w ciągu 30 minut stale mieszając, po czym wodorosty przemycia się do uzyskania pH=7 i ekstrahuje się kwas alginowy za pomocą roztworu węglanu sodu: 150 l H₂O/3 kg Na₂CO₃ w stosunku do 100 kg wodorostów mokrych, w czasie 24 godzin w temperaturze pokojowej. Wodorosty wyekstrahowane wytłacza się na prasie celem zwiększenia wydajności ekstraktu. Uzyskany ekstrakt odwirowuje się, a następnie filtruje się.

Kwas alginowy wytrąca się roztworem kwasu solnego (60 l H₂O/3 l HCl) do pH=2 i na koniec płucze się w tanku wodą do pH=7. Kwas alginowy suszy się w suszarni próżniowej w temperaturze około 45°.

Wodorosty wyekstrahowane przemycia się wodą do pH=7, poddaje się działaniu roztworu wodorotlenku wapnia (4 kg tlenku wapnia CaO, 1000 l H₂O) w ciągu 4 godzin i ponownie przepłukuje wodą do reakcji obojętnej. Wodorosty pozabawione kwasu alginowego ekstrahuje się wodą w

ilości 180 l wody w stosunku do 100 kg wodorostów mokrych w temperaturze 100°C w czasie 5 godzin. Po zakończeniu ekstrakcji i oddzieleniu przesącza wodorosty wytłacza się na prasie w celu zwiększenia wydajności. Roztwór poekstrakcyjny odwirowuje się, filtruje się, po czym zagęszcza się w wyparce próżniowej w temperaturze 70°C do uzyskania zawartości suchej masy około 4%. Zagęszczony przesącz żeluje się w komorach chłodniczych w czasie od 8 do 12 godzin w zakresie temperatury od 3°C do -4°C.

Żel agar-agaru kraje się w formie płytek i suszy się gorącym powietrzem. Uzyskane płytki agar-agaru bieli się roztworem podchlorynu sodu o stężeniu 0,9% w czasie 1 godziny, po czym przemycia się wodą bieżącą o temperaturze poniżej 20°C. Wybielone i przemycie płytki agar-agaru stapia się do temperatury 90°C, po czym filtruje się. Przesącz żeluje się w ciągu 8 godzin w komorze chłodniczej w temperaturze od 0°C do -4°C. Otrzymany żel agar-agaru pokrojony w formie płytek suszy się gorącym powietrzem, uzyskując gotowy agar-agar.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania kwasu alginowego oraz agar-agaru z wodorostów morskich, **znamienny** tym, że mieszaninę wodorostów bałtyckich składającą się z morskczyny (Fucus) w ilości co najmniej 15% oraz widlika (Furcellaria) przemycia się wodą, a następnie co najwyżej 0,5%-owym roztworem kwasu siarkowego w czasie nie dłuższym niż 1 godzina i ponownie wodą, ekstrahuje się jednorazowo 2%-owym roztworem węglanu sodu w temperaturze pokojowej w czasie od 16 do 24 godzin lub stosując początkowo ogrzewanie do temperatury 40°C w ciągu 4 godzin, a następnie ekstrahuje w temperaturze pokojowej, w ciągu 8 godzin, a roztwór poekstrakcyjny odwirowuje się, filtruje się oraz kwasem siarkowym lub kwasem solnym przy pH=2 wytrąca się kwas alginowy, następnie płucze się wodą do odczynu obojętnego i suszy się, a wodorosty wyekstrahowane przemycia się wodą do pH=7, poddaje się działaniu 0,4%-owego roztworu tlenku wapnia w czasie nie dłuższym niż 4 godziny i ponownie przepłukuje wodą do reakcji obojętnej, po czym ekstrahuje się agar-agar.