

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51703

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 05. XI. 1963 (P 102 911)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20. VII. 1966

KI. 53 k, 1/02

MKP A 23 I

1/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Mieczysław Skrodzki, mgr inż. Danu-
ta Trokiewicz

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

Sposób otrzymywania agar-agaru z wodorostów morskich



1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania agar-agaru z wodorostów morskich, w szczególności z widlika (*Furcellaria*) lub z mieszanki widlika (*Furcellaria*), morskczynu (*Fucus*) i nieznacznej domieszki innych roślin morskich.

Agar-agar ma szerokie zastosowanie jako pożywka i substancja żelatynująca, szczególnie w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym.

Agar-agar otrzymuje się z alg morskich, takich jak na przykład *Gelidium*, *Gracilaria*, rozwijających się w morzach i oceanach w warunkach klimatycznych odmiennych od warunków, w których rozwijają się wodorosty bałtyckie.

Według dotychczas znanych sposobów otrzymywania agar-agaru wodorosty myje się a następnie ekstrahuje, stosując jedną z niżej wymienionych metod ekstrakcji: trzykrotna ekstrakcja wodą w środowisku obojętnym przy stosunku wagowym wody do suchej masy wodorostów 50:1, trwająca kolejno 6, 8 i 12 godzin; ekstrakcja jednorazowa w środowisku alkalicznym roztworem wodorotlenku sodu, po zakończeniu której ekstrakt zobojętnia się 0,1 n kwasem solnym lub siarkowym, albo ekstrakcja z dodatkiem związków chemicznych skraccających czas ekstrakcji, przy czym dodatek kwasu siarkowego lub octowego skraca ten czas do 5,5–6,5 godzin, a wprowadzenie bromku cetylpirydonowego — do 2 godzin.

W znanych sposobach ciecz po ekstrakcji filtruje się a następnie żeluje w temperaturze pokojowej,

2

żel wymraża się w ciągu 2–3 dni przy temperaturze -10°C . Po rozmrożeniu żel filtruje się na filtrze próżniowym a następnie suszy gorącym powietrzem w temperaturze 102°C . Odwodnione płatki agaru bieli się i suszy się ponownie.

Wodorosty można odbarwiać przed otrzymywaniem agaru.

Próby otrzymywania agar-agaru z widlika lub z mieszanki wodorostów bałtyckich, składającej się z widlika (*Furcellaria*) i morskczynu (*Fucus*) oraz nieznacznej domieszki innych roślin morskich, znanymi sposobami nie doprowadziły do pozytywnych wyników, ponieważ każdy z gatunków wodorostów ma odmienną budowę botaniczną, odmienny skład chemiczny i właściwości biofizyczne w stosunku do roślin znajdujących się w morzach i oceanach pozabałtyckich.

Wstępne mycie i moczenie wodorostów bałtyckich okazało się niewystarczające, gdyż nie uzyskiwano tą drogą dostatecznie rozwióknionych wodorostów, co utrudniało prowadzenie ekstrakcji wodą w środowisku obojętnym, zwiększało to czas ekstrakcji do kilkudziesięciu godzin oraz ilość cieczy poekstrakcyjnej i uniemożliwiało uzyskanie dobrego agar-agaru.

Jak podaje C. K. Tseng „Food Industries” 1945, 17, ekstrakcję wodną wodorostów przeprowadza się, zachowując stosunek wody do suchej masy wodorostów 50:1. Stosowanie takiej ilości wody podczas ekstrakcji wodorostów bałtyckich unie-

możliwia uzyskanie żelu i niepotrzebnie zwiększa ilość cieczy poekstrakcyjnej, zawierającej bardzo mały procent suchej masy.

Stosowanie ekstrakcji w środowisku alkalicznym lub z dodatkiem związków chemicznych, skracających czas ekstrakcji, również nie dało pozytywnych rezultatów, ponieważ obniżenie lub podwyższenie pH w czasie ekstrakcji wpływało niekorzystnie na proces ekstrakcji i powodowało zaciemnienie roztworu poekstrakcyjnego trudne do usunięcia, obniżało lepkość otrzymanego agaru i wpływało niekorzystnie na jego jakość.

Według V. C. Barry'ego i T. Dillona „Chemistry and Industry” 1944, 167 ciecz poekstrakcyjną żeluje się w temperaturze pokojowej. Jak stwierdzono, żelowanie w tych warunkach cieczy poekstrakcyjnej otrzymanej z wodorostów bałtyckich prowadzi często do jej zakażenia i uniemożliwia otrzymanie agaru, odpowiadającego wymogom.

Końcowym procesem podczas otrzymywania agar-agaru według W. G. M. Jones'a i S. Peat'a „Chem. Soc.” 1942, 225 jest filtrowanie rozmrożonego żelu. Próby wykazały jednak, że filtrowanie jest niewystarczające dla ostatecznego oczyszczenia agaru, ponieważ otrzymany tym sposobem agar ma ciemne zabarwienie i małą klarowność.

Celem wynalazku jest otrzymywanie agar-agaru zarówno z widlika (*Furcellaria*) jak i z mieszanek wodorostów bałtyckich, składającej się z widlika (*Furcellaria*), morskich (Fucus) i nieznaczonej domieszki innych roślin, bez wydzielania samego widlika (*Furcellaria*), który zawiera agar. Sortowanie ręczne wodorostów i wybieranie widlika jest niezwykle pracochłonne. Tego rodzaju postępowanie powoduje, że proces jest zupełnie nieopłacalny.

Według wynalazku zastosowano jako surowiec gatunki wodorostów dotychczas w tym celu nie stosowane i opracowano nowy sposób otrzymywania agaru z wodorostów bałtyckich.

Istota wynalazku polega na stosowaniu specjalnie opracowanej obróbki wstępnej wodorostów, wprowadzeniu jednorazowej ekstrakcji wodą w środowisku obojętnym oraz na wprowadzeniu odmiennego sposobu oczyszczania agaru, polegającego na topnieniu rozmrożonych płatków agarowych, aż do czasu wytrącenia zanieczyszczeń.

Według wynalazku wodorosty po ekstrakcji wytłacza się, a ciecz poekstrakcyjną poddaje się odwirowaniu i filtruje wobec wkładu filtracyjnego nr 3 oraz żeluje w temperaturze niższej niż temperatura pokojowa. Otrzymano pozytywne rezultaty prowadząc żelowanie najpierw w temperaturze 10°C a następnie w temperaturze 5°C. Niemniej można również uzyskać dobre wyniki przeprowadzając żelowanie w zakresie temperatury od 3°C do -4°C.

Istotne znaczenie w sposobie według wynalazku mają również eksperymentalnie dobrane parametry a mianowicie: stężenie roztworu wodnego tlenu wapna podczas maceracji, wynoszące około 0,1%, stężenie roztworu podchlorynu sodu podczas bielenia — 0,9 do 1% przy czasie bielenia — 3 godziny, to jest aż do uzyskania barwy wodorostów zielonkawo-żółtej, czas ekstrakcji od 3 do 7 godzin w środowisku obojętnym przy stosunku wody do

suchej masy wodorostów 9:1, przy czym ekstrakcję przeprowadza się aż do uzyskania suchej masy w ilości co najmniej 1%, rozpuszczenie rozmrożonych płatków w temperaturze nie wyższej niż 90°C i utrzymywanie temperatury w granicach 80—90°C.

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

Obróbka wstępna wodorostów polega na myciu i moczeniu, maceracji wapiennej, trwającej korzystnie około 24 godzin, płukaniu rozwiłkionych wodorostów, bieleniu i ponownym przemywaniu aż do uzyskania roztworu o pH = 7. Jako macerację wapienną określa się proces działania roztworu tlenu wapnia o stężeniu około 0,1% na wodorosty, przeprowadzany aż do ich rozwiłknienia.

Rozwiłknione wodorosty po wypłukaniu wodą bieli się roztworem wodnym 0,9%-wym podchlorynu sodu aż do uzyskania barwy zielonkawo-żółtej. Istotne znaczenie posiada czas bielenia, który nie powinien być krótszy od 3-ch godzin, ponieważ zbyt szybkie bielenie wpływa niekorzystnie na siłę żelującą otrzymanego agaru.

Rezultatem odpowiednio przeprowadzonej obróbki wstępnej surowca jest skrócenie czasu ekstrakcji wodą z 26 godzin, jak podaje V. C. Barry i F. Dillo „Chemistry and Industry” 1944, 167, do 3—7 godzin i wprowadzenie jednorazowej ekstrakcji w środowisku obojętnym w temperaturze 95—100°C zamiast ekstrakcji potrójnych.

W sposobie otrzymywania agaru według wynalazku stosunek wody do suchej masy wodorostów wynosi 9:1, przy czym uzyskuje się dobry żel. Sucha masa po zakończeniu ekstrakcji wynosi co najmniej 1%.

Celem zwiększenia wydajności wprowadzono wytłaczanie wodorostów na prasie. Ekstrakt przed filtrowaniem oczyszcza się przy pomocy wirówki dla oddzielenia resztek glonów i innych większych zanieczyszczeń.

Do filtrowania stosuje się filtr ramowy, ciśnieniowy.

Celem uniknięcia zakażeń i wykształcenia właściwej struktury, uzyskany przesącz poddaje się żelowaniu najpierw w temperaturze 10°C w ciągu 12 godzin, a następnie w temperaturze 5°C przez dalsze 12 godzin. Żelowany w tych warunkach agar wykazuje mniejszą zawartość bakterii w przeliczeniu na 1 g, niż agar importowany.

Żel rozmraża się przez podgrzewanie do temperatury 80—90°C i utrzymuje się w tej temperaturze do czasu całkowitego wytrącenia zanieczyszczeń, które oddziela się przez filtrowanie prowadzone w temperaturze nie niższej niż 90°C.

Przykład: 200 kg wodorostów poddaje się myciu i moczeniu w kadzi drewnianej o pojemności 1,5 m³, aż do całkowitego usunięcia wymywalnych zanieczyszczeń. Mycie i moczenie trwa około doby i winno być przeprowadzone bardzo starannie, ponieważ zanieczyszczenia mogą w sposób istotny wpłynąć na jakość otrzymanego agar-agaru.

Wodorosty poddaje się następnie maceracji wapiennej roztworem tlenu wapnia o stężeniu około 0,1% aż do czasu ich rozwiłknienia, co może trwać 24 godziny. Płukanie rozwiłkionych wodo-

rośców przeprowadza się na płuczkarce do uzyskania odczynu o pH = 7. Przemyte wodorosty bieli się w kadzi drewnianej roztworem wodnym podchlorynu sodu o stężeniu 0,9%, stosując okresowe mieszanie. Bielenie przerywa się po uzyskaniu przez wodorosty barwy zielonkawo-żółtej, co następuje po 3-ch godzinach.

W celu usunięcia podchlorynów wodorosty przemycia się wodą bieżącą, aż do zaniku reakcji na podchloryny. Następną fazę sposobu otrzymywania stanowi ekstrakcja wodorostów. Ekstrakcję przeprowadza się w kotłach metalowych z dnem ażurowym, zaopatrzonych w mieszadło z płaszczem wodnym, lub w drewnianych — z węzownicą parową.

Tak przygotowane wodorosty ekstrahuje się wodą w ilości 225 l wody w stosunku do 25 kg suchych wodorostów w temperaturze 95—100°C w ciągu 5 godzin przy pH = 7. Uzyskiwana sucha masa produktu ekstrakcji wynosi 1,75%. Ze względu na ciemnienie produktu ekstrakcji na skutek przetrzymywania roztworu w kotłach metalowych oraz ze względu na szybkie jego żelowanie, proces produkcyjny winien odbywać się bez przestojów w sposób ciągły. Po oddzieleniu przesączu po zakończeniu ekstrakcji, wodorosty tłoczy się na prasie w celu uzyskania większej ilości żelu agarowego.

Kolejną fazą sposobu jest odwirowanie i filtrowanie. Zarówno przesącz poekstrakcyjny jak i wytłoczony ekstrakt przenosi się łącznie do wirówki.

Po odwirowaniu roztwór filtruje się na filtrze ramowym, ciśnieniowym z wkładu filtracyjnego nr 3, w temperaturze około 80°C.

Odwirowanie i filtrowanie ma na celu usunięcie zanieczyszczeń mineralnych i cząstek rozgotowanych glonów, nadających ekstraktowi zabarwienie.

Oczyszczony przesącz żeluje na tacach aluminiowych kolejno w temperaturze 10°C w ciągu 12 godzin i w temperaturze 5°C w ciągu dalszych 12 godzin. Następnie, po skoagulowaniu, żel wymraża się w chłodni przez 2 doby w celu wykrystalizowania wody w temperaturze od —10°C do —18°C.

Rozmrażanie żelu przeprowadza się na siatkach nylonowych pokrytych warstwą gazy w strumieniu wody bieżącej, wymywającej sole i inne rozpuszczalne zanieczyszczenia. Czas rozmrażania około 5—7 godzin. Rozmrożone płatki agaru stapia się w kotle z płaszczem wodnym i utrzymuje w zakresie temperatury 80—90°C, aż do całkowitego wytrącenia zanieczyszczeń. Gorący roztwór agar-agaru filtruje się na filtrze ciśnieniowym ramowym z komorami a następnie żeluje w temperaturze od 0°C do —4°C w ciągu około 8 godzin.

Otrzymany agar-agar pokrojony w formie płytek suszy się gorącym powietrzem w suszarni tunelowej

w temperaturze około 60°C aż do uzyskania 18% wilgotności.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania agar-agaru z wodorostów morskich, polegający na myciu i moczeniu surowca, ekstrakcji, filtrowaniu, żelowaniu, wymrażaniu oraz suszeniu, **znamienny tym**, że jako surowiec stosuje się mieszaninę wodorostów bałtyckich, składającą się z widlika (*Furcellaria*) i morskczynu (*Fucus*) oraz z nieznacznej domieszki innych roślin morskich, przy czym surowiec ten po wstępnym przemyciu i namoczeniu maceruje się roztworem wodnym tlenku wapnia o stężeniu około 0,1%, po czym po wypłukaniu wodą do odczynu obojętnego bieli się 0,9%-wym roztworem podchlorynu sodu do uzyskania barwy zielonkawo-żółtej i po ponownym przemyciu wodą do zaniku reakcji na podchloryny, ekstrahuje się wodą w środowisku obojętnym w temperaturze 95—100°C przy stosunku wody do suchej masy wodorostów 9:1 w czasie od 3 do 7 godzin, a uzyskaną ciecz poekstrakcyjną o zawartości suchej masy co najmniej 1% poddaje się wirowaniu, po uprzednim dołączeniu do ekstraktu cieczy poekstrakcyjnej uzyskanej poprzez wytłoczenie wyekstrahowanych wodorostów, oraz filtrowaniu i kolejno żelowaniu w temperaturze 10°C w ciągu 12 godzin i w temperaturze 5°C w ciągu następnych 12 godzin, a dalej uzyskane płatki agaru stapia się przez podgrzewanie do temperatury 80—90°C aż do wytrącenia zanieczyszczeń, a gorący roztwór filtruje się, po czym, żeluje się go w temperaturze od 0°C do —4°C i na koniec suszy aż do uzyskania 18% wilgotności.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że macerację wodorostów morskich przeprowadza się aż do rozwłóknienia widlika, to jest około 24 godzin.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wodorosty bieli się w czasie nie krótszym niż 3 godziny.
4. Sposób według zastrz. 1—3 **znamienny tym**, że filtrację prowadzi się w temperaturze co najmniej 80°C.