

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66339

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 22.V.1970 (P 140 811)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.XI.1972

Kl. 53k,1/02

MKP A231 1/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: Mieczysław Skrodzki, Barbara Jastrzębska

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

Sposób obróbki agar — agaru z wodorostów bałtyckich

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób obróbki agar-agaru z wodorostów morskich takich, jak: widlik-Furcellaria lub z mieszanek Furcellarii i Fucus wodorostów bałtyckich.

Agar-agar otrzymuje się z czerwonych alg morskich (Rhodophyceae) z bardzo licznych gatunków. W Japonii używa się do produkcji agaru około 30 gatunków wodorostów. Do najważniejszych gatunków wodorostów z których otrzymuje się agar należą: Gelidium, Gracilaria, Ahnfeltia, Pterocladia. Każdy z gatunków wodorostów posiada inną budowę botaniczną, odmienny skład chemiczny i właściwości biofizyczne. Te zróżnicowane właściwości wymagają dostosowania technologii przy otrzymywaniu agaru z poszczególnych gatunków wodorostów. Również agar-agar otrzymywany z nich wykazuje zróżnicowane właściwości fizyczne i chemiczne. Według D. K. Tresslera, I. Lemona: Marine Products of Commerce — 1951, siła żelowania w g/cm² 1% roztworu agaru z Gracilaria confervoides z Kalifornii wynosi 120, z Południowej Afryki — 187 a z Północnej Karoliny — 113. Agar 1% z Gelidium z Kalifornii posiada siłę żelowania 215 g/cm². Przeprowadzone własne badania na agarze radzieckim, japońskim, hiszpańskim i polskim w zakresie siły żelowania, wodochłonności, temperatury krzepnięcia i topnienia wykazały następujące wyniki:

2

Tablica 1

Cecha	agar 1%			
	radziecki	japoński	hiszpański	polski
siła żelowania w g/cm ²	149	155	379	30
wodochłonność (wielokrotność do suchej masy agaru)	5	7,6	9	25,9
temperatura krzepnięcia	31°C	34°C	35°C	30°C
temperatura topnienia	71°C	79°C	80°C	71°C

Znany z opisu patentowego nr 51703 sposób obróbki roztworu wodnego po ekstrakcji wodorostów bałtyckich polegał na poddaniu wymrożeniu żelu w 30-litrowych tacach aluminiowych w temperaturze od —10°C do —18°C przez 2 doby, a następnie poddaniu rozmrażaniu wyjętych z tac brył żelu pod natryskiem strumienia wody bieżącej. Niska siła żelowania i duża wodochłonność agaru uzyskanego w ten sposób powodowała resorpcję wymrożonej wody wraz z zanieczyszczeniami, co nie pozwalało na osiągnięcie podstawowego celu, jakim jest odwodnienie żelu i jego oczyszczenie.

Również słaba siła żelowania nie pozwalała na stosowanie wybielania roztworu agarowego po zakończeniu ekstrakcji, takimi znanymi środkami

bielącymi jak węgiel lub ziemia bieląca, ponieważ wymienione środki obniżały i tak już niską siłę żelowania. Z tych względów stosowano podchloryn sodu do bielenia wodorostów po ich maceracji według opisu patentowego nr 51703 oraz po suszeniu według opisu patentu 53780.

Słaba siła żelowania żelu otrzymywanego z wodorostów bałtyckich znanymi sposobami powodowała konieczność zagęszczania ekstraktu do 4% suchej masy, w celu zapewnienia dostatecznej

zwięzłości żelu wychłodzonego do krajania na płatki przeznaczone do suszenia. Żel otrzymany z 2% roztworu agaru ulegał łamaniu i rozpadowi z powodu niskiej siły żelowania.

Niska siła żelowania a duża wodochłonność agaru polskiego wynika z budowy botanicznej i fizyko-chemicznego składu oraz biofizycznej właściwości widlika z którego uzyskuje się agar-agar.

Wspomniane cechy polskiego agaru stwarzają trudności w opracowaniu doskonałej technologii produkcji polskiego agaru oraz ograniczają wykorzystania jego dla przemysłu cukierniczego, konserwowego, farmaceutycznego oraz mikrobiologii. Celem niniejszego wynalazku jest poprawienie jakości i właściwości agaru polskiego produkowanego z wodorostów bałtyckich oraz skrócenie technologii produkcji, zwiększenie wydajności i obniżenie kosztów produkcji agaru.

Stwierdzono, że można zwiększyć siłę żelowania agaru otrzymywanego z wodorostów bałtyckich przez dodanie do roztworu po ekstrakcji elektrolitu KCl lub K_2SO_4 albo $(NH_4)_2SO_4$ w ilości 0,1%—0,5% wagowych w stosunku do ilości roztworu. Uzyskuje się w ten sposób siłę żelowania minimum 200 g/cm² dla roztworu wodnego zawierającego 1,5% wagowych agaru. W zależności od ilości dodawanego elektrolitu uzyskuje się ewentualnie większe siły żelowania.

Wpływ elektrolitów na zwiększenie siły żelowania, temperatury krzepnięcia i topnienia 1,5% roztworu polskiego agaru w zależności od ilości i rodzaju elektrolitu przedstawiają poniższe wyniki badań:

Dodatek elektrolitu do roztworu agaru w istotny sposób zwiększa siłę żelowania oraz podwyższa temperaturę krzepnięcia i topnienia oraz umożliwia dowolne regulowanie siły żelowania.

Stwierdzono również, że dodając do roztworu elektrolit można stosować bielenie roztworu agaru po zakończeniu ekstrakcji i po uprzednim oddzieleniu go z zanieczyszczeń z resztek glonów na wirówce mieszaniną z ziemi bielącej i węgla aktywowanego w ilości 0,4% wagowych lub węglem aktywowanym w tej samej ilości albo ziemią bielącą 0,3% wagowych w stosunku do ilości roztworu niż dotychczasowe bielenie według opisu patentowego nr 51703 wodorostów 0,9%-owym roztworem podchlorynu sodu lub według opisów patentowych nr 53780 i 59224, gdzie wysuszone płatki agaru bieli się dodatkowo roztworem podchlorynu sodu w ilości 0,5 litra na 100 litrów wody.

Zastosowanie tego bielenia pozwala na skrócenie cyklu produkcyjnego stosowanego przy sposobie według opisów patentowych nr 53780 i 59224, o operację suszenia, bielenia i topnienia. Stwierdzono także, że zastosowanie podwójnej ekstrakcji z tym, że ekstrakt z drugiej ekstrakcji dodawany jest do pierwszej, pozwala na wzrost wydajności agar-agaru o 25% w stosunku do wydajności uzyskiwanej w znanych sposobach.

Wyniki badań wykazały, że żel pokrojony w paski o średnicy lub szerokości i grubości nie większych niż 0,4 cm zamrożony w temperaturze od -10°C do -18°C i rozmrożony pod natryskiem nie dłużej niż 3 minuty traci od 60% do 75% wody z zanieczyszczeniami dając wysokiej jakości agar. Poniższy przykład ilustruje sposób otrzymywania agar-agaru z wodorostów bałtyckich z zastosowaniem obróbki roztworu agar-agaru według wynalazku.

Przykład I. 25 kg wodorostów bałtyckich suchych zawierających 74% widlika i 26% morskich przemyto wodą aż do całkowitego usunięcia wymywalnych zanieczyszczeń, a następnie w tanku poddano działaniu 0,5%-owego roztworu kwasu siarkowego w ciągu 30 minut stale mieszając,

Tablica 2

	KCl w % wagowych w stosunku do ilości roztworu						K ₂ SO ₄ w % wagowych w stosunku do ilości roztworu		NH ₄ ² SO ₄ w % wagowych w stosunku do ilości roztworu
	0	0,05	0,1	0,2	0,5	1	0,2	0,3	0,2
siła żelowania w g/cm ²	30	70	200	220	250	320	140	150	200
temperatura krzepnięcia w °C	28	32	37	39	45	45	33	33	35
temperatura topnienia w °C	71	72	75	78	80	85	71	73	78

po czym wodorosty przemywano wodą do uzyskania odczynu obojętnego. Jednorazową ekstrakcję przeprowadzono za pomocą 2-u roztworu węglańu sodu. Ekstrakcję prowadzono przy ciągłym mieszaniu w temperaturze pokojowej w ciągu 20 godzin.

W czasie pierwszych 4-ch godzin utrzymywano temperaturę około 40°C. Wodorosty po ekstrakcji wytłoczono na prasie. Ekstrakt przed filtrowaniem oczyszczono za pomocą wirówki dla oddzielenia resztek glonów i innych zanieczyszczeń. Do filtrowania zastosowano filtr ramowy komorowy z wkładem Carlsona-Forda W-2 4832. Wytrącenie kwasu alginowego prowadzono za pomocą stężonego kwasu siarkowego przy ciągłym mieszaniu do wartości pH=2. Kwas alginowy po przemyciu wodą suszono w suszarni próżniowej w temperaturze nie przekraczającej 45°C.

Wodorosty wyekstrahowane po przepłukaniu wodą do odczynu obojętnego poddano działaniu około 0,4%-owego roztworu tlenku wapnia w ciągu 4 godzin, a następnie ponownie przemyciło wodą do wartości pH=7, po czym ekstrahowano agar-agar dwukrotnie wodą w środowisku obojętnym. Stosunek wody wraz z ekstraktem z drugiej ekstrakcji do suchej masy wodorostów wynosił w pierwszej ekstrakcji 9:1 również druga ekstrakcja w takim samym stosunku, a ekstrakt z drugiej ekstrakcji dodano do pierwszej.

Sucha masa roztworu wynosiła około 2%.

Ekstrakt po odwirowaniu przetłoczono do zbiornika z płaszczem wodnym, podgrzano do temperatury 90°C i dodano węgla aktywowanego w ilości 0,4% wagowych w stosunku do ilości ekstraktu przy jednoczesnym mieszaniu. Po równomiernym rozprowadzeniu substancji bielącej w ekstrakcie i uzyskaniu jasnego koloru, roztwór przepuszczano powtórnie przez wirówkę, a następnie przez filtr ramowy z wkładem Carlson-Ford W-2 4832.

Przesącz przetłoczono do zbiornika z płaszczem wodnym a następnie podgrzano do temperatury 95—100°C i dodano równocześnie mieszając, elektrolit w postaci KCl w ilości 0,2% wagowych uprzednio rozpuszczony w wodzie do równomiernego rozprowadzenia i niedopuszczenia do tworzenia się miejscowych żeli. Przesącz ze zbiornika rozlano do tac metalowych i żelowano w komorach chłodniczych w czasie 10 godzin w temperaturze około 3°C. Żel agar-agaru pokrojono na paski o długości 25 cm, szerokości i grubości 0,4 cm, które następnie ułożono na siatkach metalowych zamrożono w temperaturze —15°C, a następnie rozmrożono pod natryskiem w ciągu 3 minut. Uzyskano ubytek wagi żelu w ilości 73%.

Paski rozmrożonego żelu agarowego suszono w tunelu suszarniczym w temperaturze 60°C. Uzyskano agar-agar o wyższej jakości niż w przypadku stosowania technologii według opisów patentowych nr nr 51703, 53780, 59224 a mianowicie: siła żelowania 1,5% roztworu agaru wynosiła 220 g/cm²,

temperatura krzepnięcia 39°C, a temperatura topnienia 78°C, a 1,5% roztwór był przezroczysty i klarowny. Kolor agaru był jaśniejszy od otrzymywanego według stosowanej technologii i posiadał kolor jasno-słomkowy.

Wydajność agar-agaru w stosunku do suchej masy czystych wodorostów wynosiła 17% i była wyższa od średnich wyników uzyskiwanych dotychczas o 26%.

Przykład II. Postępując tak jak w przykładzie I lecz dodając elektrolit w postaci 0,2% K₂SO₄ zamiast 0,2% KCl uzyskano wydajność agar-agaru w ilości 15,5% w stosunku do suchej masy czystych wodorostów i siłę żelowania 1,5% roztworu agarowego 140 g/cm². Temperatura krzepnięcia wynosiła 33°C a temperatura topnienia 71°C. Kolor 1,5 roztworu agarowego był klarowny i przezroczysty.

Kolor otrzymanego agar-agaru był podobny jaki uzyskano z elektrolitem KCl. Wydajność agaru, jak również parametry jakościowe z elektrolitem K₂SO₄ były niższe od zastosowania elektrolitu KCl.

Przykład III. Postępując tak jak w przykładzie I, lecz dodając elektrolit w postaci 0,2% (NH₄)₂SO₄ zamiast 0,2% KCl lub 0,2% K₂SO₄ uzyskano wydajność agar-agaru w ilości 15,5% w stosunku do suchej masy czystych wodorostów, a siła żelowania 1,5% roztworu agarowego wynosiła 200 g/cm². Temperatura krzepnięcia 35°C a temperatura topnienia 78°C. Kolor 1,5% roztworu agarowego zmętniał nie klarowny. Natomiast kolor otrzymanego agar-agaru był podobny do gotowego wyrobu z przykładu I i II.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób obróbki agar-agaru z wodorostów bałtyckich takich jak widlik (*Furcellaria*) lub mieszanki wodorostów bałtyckich (*Furcellaria* i *Fucus*) w postaci roztworu wodnego uzyskanego na drodze dwukrotnej ekstrakcji wodą wodorostów polegający na bieleniu mieszką ziemi bielącej i węgla aktywowanego w ilości 0,4% wagowych lub węglem aktywowanym w ilości również 0,4% wagowych albo ziemią bielącą w ilości 0,3% wagowych w stosunku do ilości roztworu, żelowaniu, wymrażaniu i suszeniu, **znamienny tym**, że do roztworu agarowego uzyskanego z ekstrakcji wodorostów dodaje się elektrolit taki jak KCl, K₂SO₄ albo (NH₄)₂SO₄ w ilości 0,1—0,5% wagowych w stosunku do ilości roztworu, przy czym ilość elektrolitu dobiera się w zależności od żądanej siły żelowania, po czym roztwór w znany sposób poddaje się żelowaniu, kraje i suszy lub uzyskany żel kraje się na paski o długości 20—30 cm i średnicy lub szerokości i grubości do 0,4 cm, które następnie poddaje się wymrażaniu w temperaturze od —10 do —18°C i rozmrożeniu pod natryskiem nie dłużej niż 3 minuty do uzyskania minimum 60% wagowo ubytku wody z wymrożonego żelu, a następnie suszeniu.