

Бесплатно.

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

На правах рукописи

СТАВРОВ СТЕПАН НИКОЛАЕВИЧ

УДК:547.458.7:668.393.51:664.856 (043.3)

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В АГАРОИДЕ, ФУРЦЕЛ-  
ЛАРАНЕ И АГАРЕ, И РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ЭТИХ СТУД-  
НЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ И ТЕХНОЛОГИЮ ИХ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ

05.18.05 - Технология сахара и сахаристых веществ

02.00.06 - Химия высокомолекулярных соединений

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Москва - 1987

Работа выполнена на кафедре физической химии Кишиневского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета имени В.И.Ленина.

Официальные оппоненты:

1. Доктор технических наук, профессор А.Б. Лукьянов
2. Доктор технических наук, профессор В.С. Баранов
3. Доктор химических наук А.И. Усов

Ведущая организация:

Всесоюзный научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО), г. Москва.

Защита состоится 16 июля 1988 года на заседании Специализированного совета Д063.51.02 при Московском ордена Трудового Красного Знамени технологическом институте пищевой промышленности по адресу: 125080, Москва А-80, Волоколамское шоссе, дом № II.

С диссертацией:

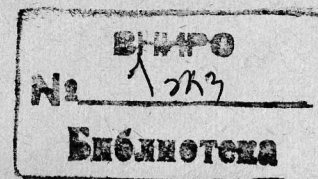
Автореферат

Учен  
Специализ

Актуальность проблемы. Современная теория структурообразования в растворах студнеобразователей из красных морских водорослей в основном раскрывает ту органическую связь, которая имеется между этим явлением и химической структурой сульфатированных полисахаридов, хотя это и делается ею только на основании некоторых особенностей строения их молекул - спиралевидной формы и нерегулярности построения цепей. В соответствии с этой теорией роль функциональных групп - остатков серной, пировиноградной и урсонных кислот, а также О-метильных, содержащихся в рассматриваемых полисахаридах, сводится лишь к изменению направления гликозидной связи в молекулах этих студнеобразователей, создавая таким образом необходимые условия для образования каркаса студня. Она не устанавливает ту роль, которую выполняет в процессе студнеобразования заряд молекул, определяемый, главным образом, как количеством содержащихся в полисахаридах сульфатных групп, так и природой катионов металлов, нейтрализующих эти группы, и не выясняет влияние этого заряда на студнеобразующие их свойства. Полностью игнорирует она также и роль среды - воды, в этом процессе. Тем не менее и заряд и способность к гидратации молекул полисахаридов является также следствием их строения.

С точки зрения этой теории непонятно и то влияние, которое оказывают на механизм образования структуры в растворах сульфатированных полисахаридов фракционный их состав, а также различные по природе ингредиенты - сахар, соли, кислоты и др., добавляемые к их растворам при практическом применении. Вместе с тем выявление этого влияния могло бы способствовать решению ряда практических вопросов, связанных с усовершенствованием различных производств, в которых они используются.

Современная теория студнеобразования сульфатированных полисахаридов, в силу указанных выше причин, лишь в отдельных, частных случаях дает возможность разрабатывать новые пути усовершенствования технологии их производства. Тем не менее, как хорошо известно, технологические процессы экстрагирования этих студнеобразователей очень продолжительны, энергоемки и не позволяют получить их с достаточно высоким выходом и хорошими физико-химическими показателями. Так, ничем не оправдывается тот факт, что фуццелларан у нас в стране получают в настоящее время





лишь с выходом 17-18% и что он из-за наличия в нем примеси карбоната кальция не может быть использован в качестве самостоятельного студнеобразователя. Не менее сложна и технология выработки агара. Особенно длителен и трудоемок этап его экстракции. Этими же недостатками обладала и технология получения агароида до того, как в производство был внедрен предлагаемый автором метод.

Создавшееся в нашей стране положение - несоответствие между производством студнеобразователей из красных морских водорослей и потребностью в них, никак нельзя оправдывать, как известно, отсутствием сырья для их выработки. Нельзя объяснить это положение и лишь тем, что в стране не имеется достаточного количества современных заводов, производящих их.

Для увеличения выработки таких студнеобразователей необходимо прежде всего усовершенствовать технологию их производства. Причем это совершенствование должно преследовать как интенсификацию технологических процессов, так и улучшение качества продуктов. На это нацеливают нас решения КПСС за последние годы. Эта проблема приобретает особое значение именно теперь, когда весь советский народ включился в процесс перестройки во всех областях деятельности каждого из нас. Другой путь частичного удовлетворения спроса на рассматриваемые студнеобразователи - это усовершенствование производств, использующих их. Достижение при этом сокращения расхода того или другого студнеобразователя равносильно приросту его производства. В работе используются оба пути.

#### Цели работы.

1. Установление влияния содержания в агароиде, фуцелларане и агаре сульфатных групп и различных по природе катионов металлов, нейтрализующих эти группы, их фракционного состава и молекулярной массы, а также различных добавок на их физико-химические свойства.

2. Выяснение механизма структурообразования в растворах рассматриваемых студнеобразователей и влияния на этот механизм различных факторов.

3. Разработка способов, позволяющих уменьшить расход агароида и фуцелларана в производстве желейного мармелада.

4. Разработка способов производства агароида, фуцелларана и агара из соответствующих водорослей.

5. Установление возможности использования шаровидной филлофоры, произрастающей в водах Черного моря, в качестве сырья для производства студнеобразователя.

Научная новизна. Развито новое и актуальное научное направление в теории студнеобразования сульфатированных полисахаридов, устанавливающее роль содержания в них сульфатных групп и катионов металлов, а также природы последних в этом явлении. На основании теоретических представлений, выдвинутых в работе, разработана и внедрена в производство новая технология получения агароида и предложен ряд способов уменьшения расхода этого студнеобразователя и фуцелларана при приготовлении на их основе желейного мармелада, один из которых также внедрен в производство. Доказывается, что предложенная технология выработки агароида применима также к экстрагированию фуцелларана и агара из соответствующих водорослей и студнеобразователя из шаровидной филлофоры.

- Агароид, фуцелларан и агар, как и соответствующие водоросли, из которых они производятся, являются природными катионообменниками. Солевые формы агароида, гидролизующиеся в воде, не обладают студнеобразующими свойствами. Н-формы полисахаридов - это сравнительно сильные и весьма неустойчивые высокомолекулярные кислоты.

- Исследованные студнеобразователи разделяются по заряду каждый в отдельности на две основные фракции, отличающиеся по содержанию 3,6-ангидрогалактозы и сульфатных групп. Фракции агароида отличаются также и местом присоединения сульфатных групп к остаткам галактопираноз. Приводятся структурные формулы молекул этих фракций.

- Агароид и фуцелларан образуют в зависимости от их концентрации в растворе студни трех типов: с молекулярной и надмолекулярной структурой и структурой, образование которой сопровождается самовысаливанием студнеобразователей. Критические концентрации перехода одной структуры в другую зависят от природы катионов, нейтрализующих сульфатные группы, и содержания последних в полисахаридах, а также от концентрации в студнях



сахара, электролитов и других добавок. Средняя энергия единичного узла связи студневой сетки в студнях с молекулярной структурой не зависит от перечисленных факторов и равна энергии водородной связи, а в студнях с надмолекулярной структурой она от них зависит и по величине немного больше энергии водородной связи.

- По способности экранировать заряд молекул в водном растворе и растворе, содержащем 60% сахара, исследованные катионы металлов в случае агароида располагаются в ряд:  $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Cs^{+} > Rb^{+} > K^{+} > Na^{+} > Li^{+}$ , а в случае фуцелларана - в ряд, отличающийся от приведенного тем, что  $Cs^{+}$  стоит раньше  $Ca^{2+}$ . Установлена зависимость между степенью экранирования соответствующими катионами заряда молекул солевых форм этих студнеобразователей и их физико-химическими свойствами. Катионные формы агара вследствие малого содержания в них сульфатных групп практически не отличаются по свойствам.

- Влияние различных по природе добавок на свойства растворов студней сульфатированных полисахаридов определяется оказываемым ими действием на соотношение установившихся при этом сил взаимодействия между их молекулами - молекулярного притяжения, осуществляемого при помощи водородных связей, и отталкивания, определяемого в конечном счете величиной заряда молекул.

- Наблюдаемая на опыте инверсия ряда расположения катионных форм агароида по прочности и температуре плавления их водных студней с ростом концентрации в растворе, а также прохождение при определенных концентрациях прочности водных студней и студней, содержащих сахар, через максимум в зависимости от состава в двойных системах, составленных из различных солевых форм агароида и фуцелларана, являются результатом содержания в студнях надмолекулярных структур. Первое из обнаруженных явлений происходит за счет усложнения структур надмолекулярных образований с ростом концентрации солевых форм агароида в растворе, приводящего к разрыхлению студней, а второе - за счет гомогенизации структуры студней одной формы полисахаридов, образующей при данной концентрации студни с более развитой надмолекулярной структурой, другой их формой, образующей при той же концентрации студни с молекулярной или с менее развитой надмолекулярной структурой.

- Современная теория студнеобразования сульфатированных полисахаридов дополняется той ролью, которую выполняют в этом процессе содержащиеся в них сульфатные группы и катионы металлов. Элементы структуры их макромолекул - спиралевидная форма и нерегулярность строения цепей, обуславливают образование каркаса студня, а наличие в них сульфатных групп и катионов металлов - его стабилизацию. Изменение направления гликозидной связи в молекулах сульфатированных полисахаридов определяется не столько наличием вдоль их цепей производных галактозы, содержащих эфирносвязанные остатки серной кислоты, сколько величиной заряда, обусловленного ионизацией этих остатков.

На защиту выносятся следующие результаты и положения:

1. Экспериментальное исследование и теоретическая интерпретация механизма образования структуры в растворах агароида, фуцелларана и агара и влияние на этот механизм таких факторов, как химическое строение, молекулярная масса и фракционный состав полисахаридов, содержание сульфатных групп, природа и количественное соотношение содержащихся в них катионов металлов, концентрация, наличие в растворах различных по природе добавок.

2. Интерпретация существования в зависимости от концентрации студнеобразователей в растворе трех типов студней: с молекулярной и надмолекулярной структурой и структурой, образование которой сопровождается самовысаливанием полисахаридов из раствора.

3. Интерпретация явления прохождения через максимум зависимости прочности студней от состава в двойных системах, составленных из различных катионных форм агароида и фуцелларана, а также обращения в сравнении с разбавленными водными студнями ряда распределения катионных форм агароида по прочности и температуре плавления студней с ростом их концентрации в растворе и введения в последний сахара.

4. Способы производства желеинового мармелада.

5. Кислотный метод экстрагирования агароида, фуцелларана и агара из соответствующих водорослей и студнеобразователя из шаровидной филофоры.

6. Способ выделения агароида в сухом состоянии из экстрак-



тов путем осаждения его изопропиловым спиртом.

7. Предложения о выработке агароида, фуцелларана и студнеобразователя из шаровидной филофоры в определенных солевых формах.

Практическая значимость результатов исследования заключается в следующем:

а) с целью уменьшения расхода агароида и фуцелларана в производстве желеино-мармелада предлагается:

1. В желеиную массу, приготовленную на агароиде, вводить 0,25-0,35% хлорида натрия. Способ внедрен в производство.

2. Замачивание агароида проводить в 1% водном растворе хлорида натрия и в желеиную массу вводить 0,2% этой же соли.

3. В желеиную массу, приготовленную на фуцелларане, вводить 0,15-0,17% хлорида калия.

4. В производстве мармелада на фуцелларане заменить лактат натрия его смесью с лактатом калия в соотношении 1:1.

5. В качестве студнеобразователя использовать смесь агароида и фуцелларана в соотношении 40:60 - 45:55. Агароид замачивают в 1% растворе хлорида калия, а фуцелларан - в воде.

Способы позволяют снизить расход студнеобразователей на 15-35%.

6. Производить агароид в натриевой или натриево-кальциевой форме, а фуцелларан - в калиевой или калиево-кальциевой форме;

б) с целью совершенствования технологии производства агароида, фуцелларана и агара предлагается:

1. Производить эти студнеобразователи по кислотному методу. В случае получения агароида способ внедрен в производство.

2. При использовании свежесобранной филофоры в качестве сырья для производства агароида подвергать ее экстракции при температуре 65-75°C.

3. Выделять агароид в сухом состоянии путем осаждения его из экстракта изопропиловым спиртом.

4. Выделять фуцелларан в сухом состоянии методом замораживания-таяния нитей его студней, полученных при вводе экстракта тонкой струей в 1% водный раствор хлорида калия;

в) использовать шаровидную филофору в качестве сырья для производства кислотным методом студнеобразователя типа агароида, главным образом, в калиевой форме.

Апробация работы. Результаты исследования были доложены на ежегодных научных конференциях профессорско-преподавательского состава Кишиневского госуниверситета (с 1967 по 1986 год), на УШ Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 1959) и Республиканской научной конференции по электронной микроскопии "Актуальные вопросы электронно-микроскопических исследований в Молдавии" (Кишинев, 1977).

Отдельные исследования вошли в монографию "Переработка морских водорослей и других промысловых водных растений" (Кизеваттер И.В., Грюнер В.С., Евтушенко В.А.), изд-во "Пищевая промышленность", М., 1967.

По результатам исследования получены 8 авторских свидетельств. Предложенные автором способы производства агароида и уменьшения расхода этого студнеобразователя путем введения в желеиную массу 0,25-0,35% хлорида натрия внедрены в производство.

Объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературной части (глава I), теоретико-экспериментальной части (главы 2-5), списка литературы и приложения. Общий объем составляет 355 страниц машинописного текста, включая 196 рисунков, 48 таблиц и 4 рецептуры. По теме диссертации опубликованы 72 работы, в том числе 4 обзорных статьи и 8 авторских свидетельств. В приложении включены акты о внедрении и справки об экономии от внедрения, список опубликованных автором работ.

#### Глава I. Сульфатированные полисахариды красных морских водорослей

Обсуждаются литературные данные по химическому составу, строению и физико-химическим свойствам сульфатированных полисахаридов, а также технологии их производства. Особое внимание уделяется вопросам структурообразования в растворах этих полисахаридов. Вкратце перечисляются основные отрасли народного хозяйства, в которых они применяются.

Глава II. Объекты и методы исследования  
Приводится физико-химическая характеристика промышленных



образцов агароида, фуцелларана и агара и их катионных форм, содержащих один из следующих ионов:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$  и  $\text{Fe}^{+++}$ . Описываются методы фракционирования агароида и получения катионных форм рассматриваемых студнеобразователей и водорослей, из которых они производятся, а также методы исследования самих полисахаридов и их растворов и студней. Описываются способы экстрагирования студнеобразователей из соответствующих водорослей.

Агароид, фуцелларан и агар взяты в качестве объектов исследования не только лишь потому, что они производятся у нас в стране и изучение их физико-химических свойств должно было привести к решению ряда практических вопросов, связанных с их применением и производством, но и потому, что они, как известно, отличаются между собой по содержанию сульфатных групп. Последний факт должен был способствовать выяснению роли, которую выполняет заряд молекул при образовании сульфатированными полисахаридами студней.

В тексте встречаются следующие сокращения: А - агароид, Ф - фуцелларан, АА - агар, АР и АТ - легко- и труднорастворимые фракции агароида. Сокращенное обозначение названия катионных форм составлено из химического символа элемента и символа студнеобразователя.

### Главе III. Физико-химическое исследование агароида, фуцелларана и агара

Изучается химическая и молекулярная гетерогенность исследованных студнеобразователей методами разделения их на ДЭАЭ-целлюлозе и сефадексе Г-100 и ИК-спектроскопией. Проводится химический анализ хроматографических фракций на содержание общих углеводов, 3,6-ангидрогалактозы, сульфатных групп и азотсодержащих веществ. Устанавливаются структурные формулы молекул фракций агароида. Исследуются свойства Н-форм студнеобразователей и их фракций. Проводится термодинамическое исследование ионного обмена на агароиде и фуцелларане и изучается влияние на этот процесс сахара и электролитов. Термогравиметрическим методом устанавливается термостойкость полисахаридов и их производных, в зависимости от природы содержащихся в них катионов металлов, а методом исследования концентрации зависимости температур плавления студней и застудневания соответствующих растворов, а

также изучения влияния на эту зависимость различных по природе добавок - электролитов, сахара, мочевины и н-бутанола - природы связей и механизм студнеобразования. Обнаруженные при этом факты подтверждаются электронно-микроскопическим исследованием студней различной концентрации.

Исследуется электропроводность и вязкость растворов, статическое предельное напряжение сдвига студней, набухание и растворимость агароида, фуцелларана, агара и их фракций и зависимости от концентрации, температуры и природы и количественного соотношения содержащихся в них катионов металлов. Изучается влияние указанных добавок на эти свойства.

Электролиты были взяты в качестве реагентов, повышающих ионную силу растворов и тем самым снижающих заряд молекул полисахаридов; мочевина - в качестве добавки, разрушающей водородные связи, а н-бутанол - в качестве добавки, гидрофобизирующей полярные группы. Влияние сахара и кислот исследовалось прежде всего с практической точки зрения.

На ДЭАЭ-целлюлозе агароид разделяется на три фракции соответственно при ионной силе 0,4; 0,8 и 0,9. Первая из них составляет 7-10% от его массы и содержит 18% 3,6-ангидрогалактозы и 13% сульфата, а следующие за ней фракции - соответственно 30 и 18% и 37,6 и 21,5%. Часть азотсодержащих веществ, присутствующих в агароиде, эликируется с первой его фракцией, а часть - с третьей. Фракции агароида биологически не взаимосвязаны. Разработан лабораторный метод разделения этого полисахарида на его основные две фракции - легко- и труднорастворимую.

Фракции агароида - легко- и труднорастворимая, эликируются на ДЭАЭ-целлюлозе при тех же ионных силах, что и его вторая и третья хроматографические фракции. В первой из них сульфатные группы присоединены к  $\text{C}_4$  и  $\text{C}_6$  остатков  $\beta\text{D}$ -галактозы, а во второй - к  $\text{C}_4$  и  $\text{C}_2$  таких же остатков. Возможно, что часть сульфатных групп, содержащихся в легкорастворимой фракции и присоединенных к шестому атому углерода, относится к остаткам  $\alpha\text{D}$ -галактозы. Труднорастворимая фракция, как и агароид, содержит кроме сульфатных, также и другие более слабые группы. Возможно карбоксильные, присутствующие в связи с наличием в ней азотсодержащих веществ.

Учитывая данные таблицы I и то, что единицей структуры мо-

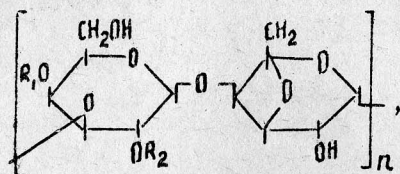


лекул агарида является, как это отмечается в литературе, кар-  
рабиоза, для третьей хроматографической (труднорастворимой)

Таблица I  
Содержание галактозы, 3,6-ангидрогалактозы и  
сульфата в агариде, фуцелларане, агаре и их фракциях

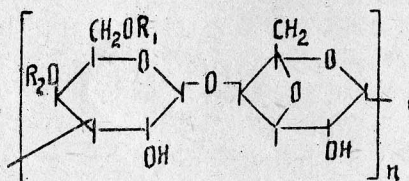
| Полисахариды и их<br>фракции | Г,<br>% | АнГ,<br>% | SO <sub>3</sub> Na,<br>% | Молярное соотношение<br>Г:АнГ: SO <sub>3</sub> Na |
|------------------------------|---------|-----------|--------------------------|---------------------------------------------------|
| Агарид                       | 44,1    | 34,0      | 21,9                     | 1:0,84:0,75                                       |
| Фракции: 1                   | 68,0    | 18,0      | 14,0                     | 1:0,31:0,33                                       |
| 2                            | 50,6    | 30,0      | 19,4                     | 1:0,67:0,60                                       |
| 3                            | 39,2    | 37,6      | 23,2                     | 1:1,00:0,90                                       |
| Фуцелларан                   | 46,9    | 36,0      | 17,1                     | 1:0,85:0,56                                       |
| Фракции: 1                   | 56,4    | 31,8      | 12,8                     | 1:0,62:0,36                                       |
| 2                            | 43,1    | 37,6      | 19,3                     | 1:0,96:0,69                                       |
| Агар                         | 55,0    | 41,4      | 3,66                     | 1:0,83:0,10                                       |
| Фракции: 1                   | 54,6    | 44,4      | 0,94                     | 1:0,91:0,02                                       |
| 2                            | 53,8    | 38,6      | 7,60                     | 1:0,79:0,21                                       |

фракции следует предложить следующую структуру:



$$\begin{aligned} \text{где } R_1 &= \text{SO}_3\text{Na} (72\%); \\ R_2 &= \text{SO}_3\text{Na} (18\%), \end{aligned}$$

а для второй (легкорастворимой) -



$$\begin{aligned} \text{где } R_1 &= \text{SO}_3\text{Na} (28\%); \\ R_2 &= \text{SO}_3\text{Na} (24\%). \end{aligned}$$

На сефадексе Г-100 агарид разделяется на легко- и трудно-  
растворимые фракции. Средневязкостная их молекулярная масса рав-  
на соответственно 27 500 и 83 800. Для агарида она составляет  
64 300.

Фуцелларан также полидисперсен по заряду и на ДЭАЭ-целлю-  
лозе разделяется при ионных силах 0,67 и 0,9 на две фракции, со-  
держащие соответственно 31,8 и 37,6% 3,6-ангидрогалактозы и  
11,0 и 18% сульфата. Эти фракции, как и в случае агарида, би-  
ологически не взаимосвязаны. На сефадексе фуцелларан не разде-  
ляется.

Часть агара элируется водой, а часть - раствором хлорида  
натрия. Последняя его часть в свою очередь разделяется на ДЭАЭ-  
целлюлозе при ионных силах 0,2; 0,3 и 0,5 на три подфракции, что  
хорошо согласуется с литературными данными.

В фуцелларане сульфатные группы присоединены к C<sub>4</sub> остат-  
ков галактозы, а в агаре - к C<sub>6</sub>.

Экспериментальный материал свидетельствует, что исследован-  
ные сульфатированные полисахариды и их фракции содержат остатки  
галактозы (Г), 3,6-ангидрогалактозы (АнГ) и сульфата (SO<sub>3</sub>Na)  
в соотношениях, указанных в табл. I.

Н-формы рассматриваемых полисахаридов и их производных при-  
надлежат к сравнительно сильным и весьма неустойчивым высокомо-  
лекулярным кислотам. Солевые же формы по крайней мере агарида в  
зависимости от природы катионов металлов, нейтрализующих в них  
сульфатные группы, делятся на нейтральные и гидролизующиеся в  
воде с образованием кислой среды. При нагревании водных раство-  
ров последних гидролиз агарида, как соль сильной кислоты и сла-  
бого основания, сопровождается гидролизом содержащихся в нем  
эфиросульфатных групп и деструкцией молекул.

Склонность ионов исследованных металлов к ассоциации с по-  
лианионами агарида в водных растворах усиливается в ряду:  
Li<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < K<sup>+</sup> < Rb<sup>+</sup> < Cs<sup>+</sup> < Ca<sup>2+</sup> < Sr<sup>2+</sup> < Ba<sup>2+</sup> (табл. 2). Изме-  
нение свободной энергии Гиббса (ΔG) отрицательно и растет по  
абсолютной величине в направлении иона бария. Симбола ΔG изме-  
няются и энтальпия (ΔH) и энтропия (ΔS) ионообмена. По аб-  
солютной величине функции ΔG, ΔH и ΔS тем больше, чем ле-  
вее стоит в приведенном ряду обменивающийся ион от иона, на ко-  
торый он обменивается. В случае фуцелларана ионы Cs<sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup> в



приведенном ряду меняются местами. Возможно из-за меньшего содержания в нем сульфатных групп. Введение сахарозы в растворы агароиде не изменяет в сравнении с водными растворами порядок расположения катионов по их способности экранировать заряд его молекул, хотя при этом ассоциация их с полианионами этого полисахарида более значительна (табл.3). Аналогично сахарозе ведут себя и низкомолекулярные электролиты (табл.4). С увеличением их концентрации в среде для ионообмена фиксация соответствующих катионов на агароиде усиливается. Этот факт указывает на возможность проведения рассматриваемого процесса и в тех случаях, когда обменивающий ион стоит в приведенном выше ряду правее иона, на который он обменивается.

Таблица 2

Функции  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  ионообмена на агароиде в водной среде

| Ионообмен                     | $-\Delta G_{278}$ | $-\Delta G_{285,5}$ | $-\Delta G_{298}$ | $-\Delta H$ | $-\Delta S_{278}$ |
|-------------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------|-------------------|
|                               | кДж/моль          |                     |                   |             | Дж/моль-град      |
| $Li^+ \rightarrow Na^+$       | 0,19              | 0,18                | 0,16              | 0,60        | 1,46              |
| $Li^+ \rightarrow K^+$        | 0,28              | 0,27                | 0,25              | 0,81        | 1,88              |
| $Li^+ \rightarrow Cs^+$       | 0,49              | 0,46                | 0,42              | 1,46        | 3,47              |
| $Li^+ \rightarrow Ca^{++}$    | 0,81              | 0,76                | 0,59              | 3,82        | 10,8              |
| $Li^+ \rightarrow Sr^{++}$    | 1,22              | 1,03                | 0,68              | 8,66        | 26,8              |
| $Li^+ \rightarrow Ba^{++}$    | 1,39              | 1,18                | 0,81              | 9,41        | 28,9              |
| $Na^+ \rightarrow K^+$        | 0,09              | 0,09                | 0,09              | 0,15        | 0,21              |
| $Na^+ \rightarrow Cs^+$       | 0,30              | 0,29                | 0,26              | 0,87        | 2,85              |
| $Na^+ \rightarrow Ca^{++}$    | 0,62              | 0,57                | 0,43              | 3,22        | 9,37              |
| $Na^+ \rightarrow Sr^{++}$    | 1,03              | 0,85                | 0,52              | 8,08        | 25,4              |
| $Na^+ \rightarrow Ba^{++}$    | 1,19              | 1,00                | 0,64              | 8,83        | 27,4              |
| $K^+ \rightarrow Cs^+$        | 0,21              | 0,20                | 0,17              | 0,72        | 1,80              |
| $K^+ \rightarrow Ca^{++}$     | 0,52              | 0,49                | 0,34              | 3,08        | 9,16              |
| $K^+ \rightarrow Sr^{++}$     | 0,93              | 0,76                | 0,43              | 7,91        | 25,1              |
| $K^+ \rightarrow Ba^{++}$     | 1,10              | 0,91                | 0,56              | 8,66        | 27,2              |
| $Cs^+ \rightarrow Ca^{++}$    | 0,32              | 0,29                | 0,17              | 2,38        | 7,45              |
| $Cs^+ \rightarrow Sr^{++}$    | 0,72              | 0,57                | 0,26              | 7,20        | 23,3              |
| $Cs^+ \rightarrow Ba^{++}$    | 0,90              | 0,72                | 0,39              | 7,95        | 25,4              |
| $Ca^{++} \rightarrow Sr^{++}$ | 0,41              | 0,28                | 0,09              | 4,85        | 16,0              |
| $Ca^{++} \rightarrow Ba^{++}$ | 0,58              | 0,43                | 0,22              | 5,56        | 18,0              |
| $Sr^{++} \rightarrow Ba^{++}$ | 0,17              | 0,15                | 0,13              | 0,74        | 2,05              |

Таблица 3

Функции  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  ионообмена на агароиде в 60% водных растворах сахарозы

| Ионообмен                  | $-\Delta G_{278}$ | $-\Delta G_{298}$ | $-\Delta H$ | $-\Delta S_{278}$ |
|----------------------------|-------------------|-------------------|-------------|-------------------|
|                            | кДж/моль          |                   |             | Дж/моль-град      |
| $Li^+ \rightarrow Na^+$    | 0,33              | 0,28              | 1,09        | 2,72              |
| $Li^+ \rightarrow K^+$     | 0,64              | 0,43              | 3,51        | 10,3              |
| $Li^+ \rightarrow Cs^+$    | 1,10              | 0,77              | 5,65        | 16,3              |
| $Li^+ \rightarrow Ca^{++}$ | 1,67              | 1,08              | 9,96        | 29,7              |
| $Na^+ \rightarrow K^+$     | 0,30              | 0,15              | 2,43        | 7,61              |
| $Na^+ \rightarrow Cs^+$    | 0,77              | 0,50              | 4,56        | 13,7              |
| $Na^+ \rightarrow Ca^{++}$ | 1,39              | 0,81              | 8,87        | 27,0              |
| $K^+ \rightarrow Cs^+$     | 0,46              | 0,35              | 4,15        | 13,3              |
| $K^+ \rightarrow Ca^{++}$  | 1,04              | 0,65              | 6,44        | 19,3              |
| $Cs^+ \rightarrow Ca^{++}$ | 0,48              | 0,31              | 4,31        | 13,8              |

Таблица 4

$\Delta G$  ионообмена на агароиде в водных растворах электролитов

| Ионообмен               | Электролит | $-\Delta G$ , кДж/моль      |       |       |       |
|-------------------------|------------|-----------------------------|-------|-------|-------|
|                         |            | Концентрация электролита, н |       |       |       |
|                         |            | 0                           | 0,1   | 0,5   | 1     |
| $Li^+ \rightarrow Na^+$ | LiCl       | 0,14                        | 0,06  | 0,04  | -0,27 |
| $Li^+ \rightarrow Na^+$ | NaCl       | 0,14                        | 0,27  | 0,42  | 0,56  |
| $Li^+ \rightarrow K^+$  | LiCl       | 0,22                        | 0,14  | 0,03  | -0,03 |
| $Li^+ \rightarrow K^+$  | KCl        | 0,22                        | 1,01  | 1,65  | 2,10  |
| $Na^+ \rightarrow K^+$  | NaCl       | 0,08                        | -0,05 | -0,20 | -0,34 |
| $Na^+ \rightarrow K^+$  | KCl        | 0,08                        | 0,87  | 1,51  | 1,95  |

В соответствии с содержанием сульфатных групп и природой катионов, нейтрализующих эти группы, находится и термическая устойчивость изучаемых студнеобразователей, определяемая температурой отщепления ими сульфата. Легче всего подвергаются термической деструкции полисахариды, которые содержат больше



сульфатных групп и двухвалентных катионов. Так легкорастворимая фракция агароида более устойчива, чем агароид и его труднорастворимая фракция. По той же причине агар термически более устойчив, чем агароид и фуцелларан. Последний, однако, хотя и содержит меньше сульфата, чем агароид, легче подвергается такой деструкции. Катионные формы агароида и фуцелларана по этой характеристике располагаются в ряд:  $K - > Na - > Li - > Ca - > Ba$ -форма.

По степени ионизации в водной среде катионные формы агароида располагаются, как и следовало ожидать, в порядке, обратном порядку распределения катионов металлов по их способности экранировать заряд его молекул. Катионные формы агара из-за малого содержания в них сульфата практически не отличаются по этой характеристике. Фуцелларан с этой точки зрения не изучался.

Устанавливается, что в зависимости от концентрации студнеобразователей в растворе образуются студни трех типов - с молекулярной и надмолекулярной структурой и структурой, сопровождающейся с их самовысаливанием из раствора. Критические концентрации переходов одной структуры в другую зависят как от природы студнеобразователя, так и от природы содержащихся в нем катионов металлов и их количественного соотношения. Солевые формы агароида и фуцелларана, для которых и было проведено это исследование, по величине критических концентраций располагаются в порядке уменьшения экранирования заряда их молекул соответствующими катионами, то есть в ряд:  $Li - > Na - > K -$

$> Ca - > Ba$ -форма. Фуцелларан, содержащий меньше сульфата, чем агароид, образует студни с надмолекулярной структурой при меньшей концентрации. Литиевая и натриевая формы агароида и его фракций в отличие от таких же форм фуцелларана не образуют студни с молекулярной структурой. Для их студней характерна надмолекулярная структура, образующаяся при сравнительно высоких концентрациях в результате уменьшения ионизации отдельных, наиболее высокомолекулярных молекул под влиянием менее высокомолекулярных.

Образование студней указанных структур в случае агароида доказывается электронно-микроскопически. В студнях с молекулярной структурой не наблюдаются какие-либо надмолекулярные

образования, тогда как в студнях с надмолекулярной структурой и структурой, образование которой сопровождается самовысаливанием агароида, они имеются и с ростом концентрации последнего их структура усложняется от глобулярной через молекулярные пачки и сетчатой.

Средняя энергия единичного узла связи студневой сетки в студнях с молекулярной структурой равна энергии водородной связи и не зависит ни от природы студнеобразователя, ни от природы катионов, нейтрализующих в нем сульфатные группы. Для студней с надмолекулярной структурой эта энергия во много раз больше и ее значение зависит как от природы студнеобразователя, так и от природы содержащихся в нем катионов. При переходе к студням со структурой, образование которой сопровождается самовысаливанием студнеобразователя из раствора, она вследствие этого процесса падает примерно до ее значения в молекулярных студнях.

Электролиты и сахар, введенные в растворы агароида, фуцелларана и их производных, смещают в меньшую сторону критические концентрации переходов одной структуры в другую и выявляют их, когда в отсутствии этих добавок они не обнаруживаются. Мочевина, будучи сильно полярным веществом, оказывает обратный эффект, а н-бутанол практически не оказывает влияния на эти переходы.

Средняя энергия единичного узла связи в студнях с молекулярной структурой не зависит также и от природы добавок. В надмолекулярных же студнях она увеличивается в присутствии электролитов и уменьшается при добавлении к ним мочевины. Сахар и н-бутанол не оказывают влияния. Приводится объяснение обнаруженным явлениям.

Установленные опытом факты свидетельствуют, что молекулярное взаимодействие в растворах рассматриваемых полисахаридов происходит по полярным группам при помощи водородных связей. Элементы тонкой структуры их макромолекул - спиралевидная форма и нерегулярность построения цепей, обуславливают возникновение карнаса студня, а сульфатные и гидроксильные группы, а также различные по природе катионы металлов, определяющие заряд молекул и их гидратацию - его стабилизацию. Соотношением этих двух противоположно действующих взаимодействий объясняется физико-химическое поведение изучаемых студнеобразователей и влияние



различных по природе добавок на свойства их растворов и студней. Взаимодействие типа  $R'-O_5O_3-Ca-O_3SO-R''$ , предполагаемое в студнях производных агароида, содержащих двухвалентные катионы, как и взаимодействие при этом по неполярным группам отрицается. Допускается взаимодействие через гидратированные гидроксильные группы.

В пользу предложенного механизма образования структуры в растворах сульфатированных полисахаридов говорит и следующий экспериментальный материал. Так, с переходом от  $LiA$  к  $BaA$ , а также от агара к его катионным формам или вообще от агароида к агару соответственно уменьшается отношение полуосей эллипсоида вращения макромолекул в растворе. Вместе с тем уменьшается и вязкость разбавленных растворов. Солевые формы агароида и фуцелларана по этому свойству располагаются в ряд, обратный ряду расположения катионов металлов по степени экранирования заряда молекул и аналогичный ряду расположения этих форм по степени ионизации. Вместе с тем уменьшается и степень набухания в воде и растёт прочность и температура плавления сравнительно неконцентрированных студней, а также степень осаждения, например, агароида из водных его растворов изопропиловым спиртом. Аналогично ведут себя в этом отношении и солевые формы фракций агароида. Причем его труднорастворимая фракция, будучи более высокомолекулярной, образует и более прочные студни, чем агароид и его легкорастворимая фракция. Катионные формы агара и по этим свойствам не отличаются между собой.

Солевые формы агароида, гидролизующиеся в воде с образованием кислой среды, не образуют студни. Они при растворении подвергнутся деструкции.

Набухание агароида и агара происходит в диффузионно-кинетической области. Показано, что уравнение кинетики их набухания является частным случаем обобщенного кинетического уравнения, предложенного для химических реакций.

Фуцелларан в сравнении с агароидом образует более прочные студни, которые плавятся также при более высоких температурах. Его катионные формы в отличие от солевых форм агароида по этим свойствам располагаются в ряд:  $KФ > BaФ > CaФ > NaФ > LiФ$ , а по растворимости их в воде - в обратном порядке. Возможно, что при растворении  $BaФ$  и  $CaФ$  в раствор помимо отдельных молекул пе-

реходят и их агрегаты.

Нейтральные электролиты, введенные в растворы или в среду для набухания рассматриваемых студнеобразователей, приводят в силу уменьшения ими электростатического отталкивания между молекулами к уменьшению вязкости разбавленных растворов и степени их набухания. На прочность студней они оказывают в зависимости от природы студнеобразователя и его концентрации в растворе различное влияние. С ростом концентрации электролитов прочность молекулярных студней проходит через максимум, а прочность надмолекулярных падает до нуля, когда студнеобразователи высаливаются из раствора. Кроме того, влияние электролитов на это свойство определяется также природой содержащихся в них ионов - катионов и анионов, и природой катионов металлов, содержащихся в полисахаридах. Влияние солей, гидролизующихся в воде с образованием кислой среды, аналогично влиянию кислот.

Мочевина в силу вышеуказанных причин способствует растворению полисахаридов и уменьшает прочность их студней, а  $n$ -бутанол практически не влияет на эти свойства. Влияние же кислот более сложно и определяется их действием как в качестве электролита, так и в качестве реагента, приводящего к деструкции макромолекул.

В присутствии молочной кислоты, мочевины или  $n$ -бутанола гидродинамический объем молекул агароида и агара в растворе также уменьшается хотя и в меньшей степени, чем в присутствии электролитов и вместе с тем падает и вязкость их разбавленных растворов. Аналогичное влияние оказывают и сами полисахариды, взятые в качестве добавок. Приводится объяснение.

Сахар способствует росту прочности студней и при его концентрации, равной 70%, катионные формы агароида распределяются в ряд:  $NaA > CaA > HA > LiA > BaA$ , что в некоторой степени обратен их ряду по прочности водных студней. В случае фуцелларана такое обращение не обнаруживается. Это явление наблюдалось и раньше. Было показано, что ряд солевых форм агароида, содержащих одновалентные катионы, в присутствии сахара полностью обращается. Объясняется этот факт тем, что в этих условиях ионы  $Li^+$  проявляют большую склонность к ассоциации с полианионом агароида, чем другие. Такое объяснение противоречит не только вышеприведенным данным по термодинамическому исследова-



нию экранирования заряда молекул агароида соответствующими катионами, но и тому факту, что такое обращение обнаруживается и для его водных студней и не только по прочности, но и по температуре их плавления. Обращаются и студни, например, КА, содержащие различное количество хлорида калия, по их прочности в зависимости от концентрации. Чем больше содержание в них хлорида калия, тем больше прочность разбавленных студней и тем меньше прочность концентрированных. Обнаруженные факты - это явления второго порядка, обусловленные усложнением структуры надмолекулярных образований с ростом концентрации катионных форм агароида или электролитов в студнях, приводящим к их разрыхлению.

Опытом обнаружены и такие факты. Прочность студней агароида, приготовленных как на воде, так и на водных растворах сахара, в зависимости от содержания в нем легкорастворимых фракций проходит через максимум. Через такой же экстремум проходит при определенных концентрациях агароида и фуцелларана и прочность водных студней и студней, содержащих сахар, от состава в двойных системах, составленных из различных катионных форм этих студнеобразователей. Эти явления также второго порядка и обусловлены гомогенизацией структуры студней одной формы или фракции полисахарида, образующей при данной концентрации студни с более развитой надмолекулярной структурой, другой его формой или фракцией, образующей при той же концентрации студни с молекулярной или менее развитой надмолекулярной структурой.

В двойных системах, составленных из различных студнеобразователей - агара, фуцелларана и агароида, максимум на кривых прочности студней от состава не обнаруживается. Он наблюдается лишь в системе Ф - КА.

Добавление в небольших концентрациях хлорида натрия к студням агароида или хлорида калия к студням фуцелларана, содержащим сахар, повышает их прочность. Эти факты, как и некоторые, изложенные выше, имеют практическое приложение. Рекомендуется производить агароид в натриевой или лучше в натриево-кальциевой форме для приготовления желей мармелада и в кальциевой форме для изготовления различного рода желе. В случае же применения его водных студней агароид следует производить в калиевой или калиево-кальциевой форме. Производство фуцелларана необходимо перевести на его выработку в калиевой или калиево-кальцие-

вой формах. С целью эффективного использования этих студнеобразователей, например, в кондитерской промышленности, агароид следует применять в сочетании с хлоридом натрия, а фуцелларан - хлоридом калия.

#### Глава IV. Разработка способов уменьшения расхода агароида и фуцелларана в производстве желейного мармелада

При разработке соответствующих методов, снижающих расход агароида в производстве мармелада, мы руководствовались следующими фактами, установленными в предыдущей главе: а) его натриевая форма в сравнении с другими формами образует студни, содержащие сахар, с наибольшей прочностью; б) добавление 0,25 - 0,35% хлорида натрия к его растворам, содержащим сахар, способствует повышению прочности студней, не влияя на их органолептические свойства; в) предварительная очистка агароида путем замачивания в воде способствует улучшению его органолептических свойств и увеличивает прочность студней, содержащих сахар. В связи с этим исследуется растворимость агароида при указанной его очистке; влияние добавок хлорида натрия на свойства студней этого студнеобразователя и его образцов, полученных в результате очистки при различных гидромодулях; влияние пищевых кислот и буферных компонентов (лактата и двухзамещенного фосфата натрия) на прочность студней; возможность замены воды водным раствором хлорида натрия при предварительной очистке агароида; влияние температуры введения лимонной кислоты в желейную массу и продолжительности ее выдержки при данной температуре на физическое состояние мармелада. На основании проведенных исследований и лабораторных и заводских испытаний определены оптимальные условия приготовления мармелада и составлены соответствующие рецепты.

В соответствии с одной из рецептов в желейную массу вводят 0,25-0,35% поваренной соли и 0,5% лактата натрия. Агароид перед варкой мармелада замачивают в воде при гидромодуле 1:25 в течение 1,5-2 часов, а соль растворяют в воде для варки желейной массы. Кислоту вводят при 65-70°C и подкисленную массу выдерживают при этих температурах не более 30 мин. Метод защищен авторским свидетельством № 593694 от 25.01.78 года и поз -



воляет снизить расход агароида примерно на 30% от существующих норм. Метод используется на некоторых кондитерских фабриках страны. При применении в производстве мармелада агароида более высокого качества, чем это требует ГОСТ, эффект от добавления хлорида натрия в желею массу менее значителен и составляет около 20%.

Вместе с тем доказывалось, что при производстве мармелада на агароиде лактат натрия не следует брать в количествах, превышающих норму (0,6%), разрешенную органами здравоохранения. Такое нарушение находится в противоречии не только с указанным запретом, но и нецелесообразно и с точки зрения производства, так как с ростом концентрации лактата в пределах 0,5-1% прочность студней практически не изменяется, а при больших его концентрациях она, напротив, падает.

В соответствии с другой рецептурой агароид перед варкой желею массы замачивают не в воде, а в водных растворах поваренной соли концентрации 1%. Затем агароид отделяют от раствора, а в воду для варки желею массы добавляют 0,2% этой же соли и мармелад варят обычным путем. Способ защищен авторским свидетельством № 797647 от 23.01.81 года и дает возможность снизить, в сравнении с методом, использующим неочищенный агароид, расход этого студнеобразователя на 34% и на 7-10% в сравнении с методом, описанным в предыдущей рецептуре.

Результаты испытания показали, что мармелад, приготовленный как этим методом, так и предыдущим, не отличается по органолептическим и физико-химическим показателям от мармелада, полученного по унифицированной рецептуре с применением лактата натрия.

Наряду с этим предлагается перевести производство желею мармелада на агароиде на использование молочной кислоты и цитрата натрия вместо лактата натрия и лимонной кислоты.

При разработке методов, снижающих расход фуцелларана в производстве желею мармелада, мы воспользовались прежде всего тем фактом, установленным в предыдущей главе, что добавление хлорида калия в количестве 0,15-0,17% к студням этого полисахарида, содержащим сахар, значительно повышает их прочность.

Метод позволяет снизить в этом производстве расход фу-

целларана на 15-17% и может быть с успехом применен на кондитерских фабриках. Хлорид калия рациональнее всего вводить в желею массу на первом этапе производства, растворяя его в воде для ее приготовления.

Сущность другого способа, приводящего к уменьшению расхода фуцелларана в производстве мармелада, сводится к тому, что половина (0,25% от массы мармелада) лактата натрия заменяется на лактат калия. Последний получают нейтрализацией молочной кислоты поташом. Способ защищен авторским свидетельством № 850037 от 30.07.81 года и позволяет снизить расход фуцелларана на 20%.

Вместе с тем доказывалось, что лактат натрия, применяемый в настоящее время в производстве мармелада на фуцелларане, отрицательно действует на физико-химические свойства этого продукта и тем самым увеличивает расход студнеобразователя более чем на 10%.

Уменьшение расхода фуцелларана в рассматриваемом производстве можно осуществить также совместным использованием обоих студнеобразователей - агароида и фуцелларана. При разработке этого способа мы воспользовались установленным выше фактом, что прочность студней в системе Ф-КА проходит через максимум при весовом соотношении компонентов, равном 70:30.

На основании проведенных исследований составлена рецептура, в соответствии с которой примерно половина фуцелларана заменяется агароидом, предварительно очищенным замачиванием его в 1,0-1,5% растворе хлорида калия в течение 1,0-1,5 часа. Фуцелларан замачивают в воде. Последующие этапы приготовления мармелада остаются неизменными. Способ защищен авторским свидетельством № 831097 от 23.05.81 года и снижает расход студнеобразователей на 20%.

С целью использования фуцелларана, содержащего карбонат кальция, в качестве самостоятельного студнеобразователя и уменьшения его расхода в производстве мармелада предлагается предварительно обработать такой студнеобразователь разведенной соляной кислотой до устойчивого pH 4-5 и затем нейтрализовать раствором гидроксида натрия или калия. Эту операцию можно производить и на этапах приготовления мармелада, используя молочную кислоту. Для этого фуцелларан заливают требуемым рецепту-



рой количеством молочной кислоты, перемешивают до устойчивого pH и нейтрализуют раствором соответствующего гидроксида до pH 6,5. Приготовление мармелада производят в соответствии с одной из вышеописанных рецептур (А.с. 1205875 от 23.01.86).

#### Глава V. Разработка способов получения агароида, фуцелларена и агара из соответствующих водорослей

Методы охватывают, главным образом, первые два этапа технологии производства сульфатированных полисахаридов - подготовку водорослей к экстракции и экстракцию, и лишь в случае получения агароида рассматривается и третий этап - выделение его в сухом состоянии из экстракта. Они основываются на ионообменной способности филофоры, фуцеллярии и анфельции. В связи с этим исследуется кинетика экстрагирования студнеобразователей из водорослей, предварительно переведенных в натриевую, калиевую и кальциевую формы, в зависимости от различных факторов (температуры, продолжительности, гидромодуля, кратности и др.) его ведения и перевода водорослей в соответствующие формы. Оптимальные условия ведения этих процессов устанавливаются на основе определения выхода студнеобразователей и исследования их химических и физико-химических показателей. Устанавливаются оптимальные условия выделения агароида из экстракта путем осаждения его изопропанолом. Обобщаются результаты за 1981 год по производству агароида на Одесском опытно-экспериментальном гидролизно-агароидном заводе Черноморского производственного объединения рыбной промышленности "Антарктика" по технологии, предлагаемой в работе.

Перевод водорослей в соответствующие катионные формы осуществляли двумя способами: а) их обработкой растворами хлоридов соответствующих металлов и б) кислотным, сущность которого сводится к обработке водорослей разведенной (0,05-0,075 н) соляной кислотой и их нейтрализацией растворами гидроксидов соответствующих металлов.

Первый способ подготовки филофоры к экстракции, хотя и давал возможность получить агароид с повышенной студнеобразующей способностью и сократить продолжительность его экстрагирования до 45-60 мин., не устранил необходимость в очистке экстрактов этого студнеобразователя активированным углем. Большой расход

хлоридов - до 3 тонн соли на 1 тонну агароида. Способ не был принят к внедрению в производство.

Результаты исследований, проведенных в лабораторных условиях по подготовке филофоры по второму способу - кислотному, и экстрагированию из них агароида неоднократно были проверены в условиях вышеуказанного завода в 1979-1980 гг. Испытания дали положительные результаты и с января 1981 года завод полностью перешел на эту технологию. Метод защищен авторским свидетельством № 938902 от 30.06.82 года и вошел в технологическую записку по строительству нового завода, к проектированию которого приступили в 1982 году. Экономический эффект от использования этого метода составил в 1981-1985 гг. 953,7 тыс.рублей.

Согласно этой технологии (рис.1), воздушносухую филофору тщательно моют в воде, а затем обрабатывают при 20-25°C и постоянном перемешивании соляной кислотой в две стадии, на первой из которых используют кислоту (~0,05 н), остающуюся от второй стадии, а на второй - свежую кислоту концентрации 0,075 н. Первую стадию проводят в течение 30 мин, а вторую - 60 мин. В дальнейшем водоросли нейтрализуют раствором гидроксида натрия и подвергают экстракции, которую осуществляют также в две стадии. Первую из них проводят 0,4-0,8% раствором агароида, а вторую - водой или слабым раствором агароида, получаемым в результате промывки остатков водорослей горячей водой. Раствор агароида от второй стадии варки подают на первую. И первую и вторую стадии проводят в течение 30 мин при температуре 90-100°C, pH 7,5-8,0 и гидромодуле 1:20. Экстракт, отделенный от остатков водорослей, отстаивают, центрифугируют или фильтруют и затем сушат на барабане. Сухую пленку агароида снимают с барабана, дробят, готовый продукт упаковывают. На 1 тонну агароида расходуется 5 тонн воздушносухой филофоры.

Внедрение в производство кислотного метода выработки агароида дало возможность получить продукт с высокой студнеобразующей способностью (табл.5). Его студни, содержащие 70% сахара, обладают прочностью 2000-3000 г и больше, в то время как получаемый ранее продукт лишь несколько превышал требования стандарта по этому показателю. Тот факт, что агароид, вырабатанный по этому методу, не образует водных студней в стандарт-



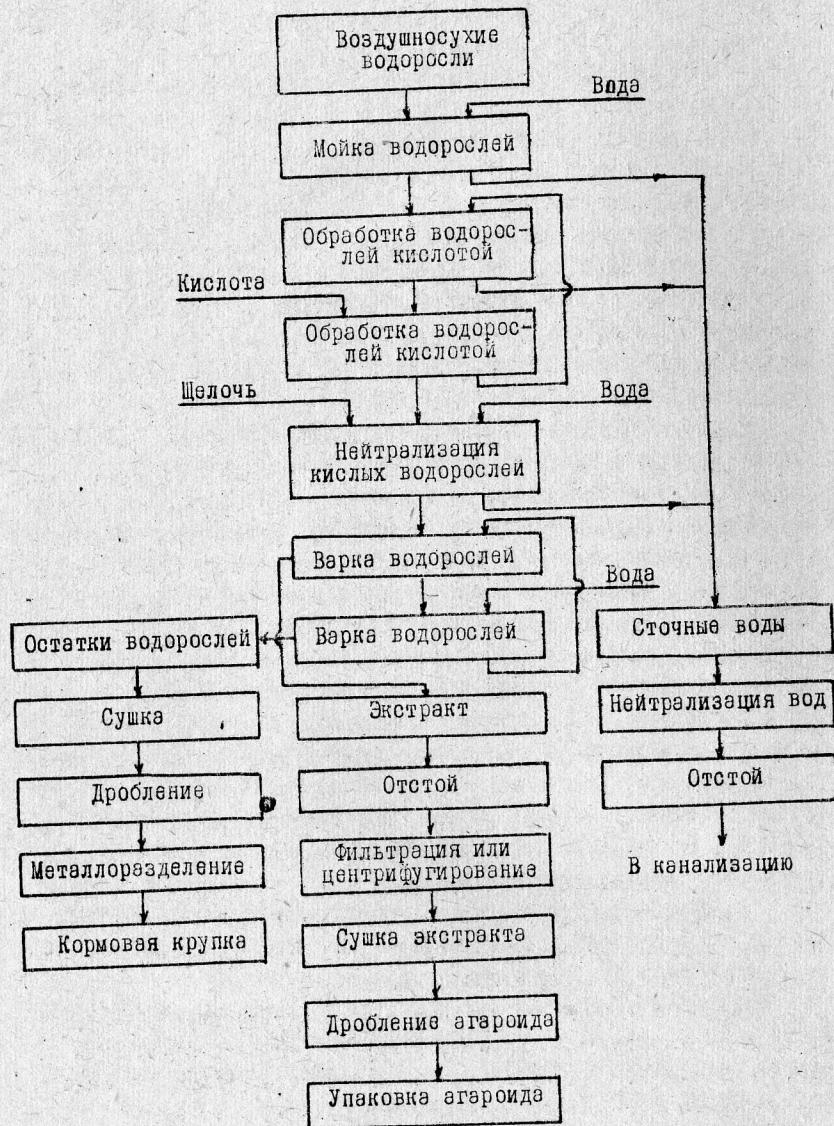


Рис.1. Технологическая схема переработки филлофоры.

Таблица 5

Сравнительная характеристика агароида, производимого заводом в 1979 году методом прямого экстрагирования его водой из филлофоры и агароида, производимого им в 1981 году по кислотному методу

| Основные технологические<br>показатели агароида                         |                         | Партии агароида |      |                     |      | По ОСТу<br>"Агароид" |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-----------------|------|---------------------|------|----------------------|
|                                                                         |                         | число           |      | % к общему<br>числу |      |                      |
|                                                                         |                         | 1979            | 1981 | 1979                | 1981 |                      |
| Зольность<br>"З", %                                                     | $3 \leq 20$             | 964             | 949  | 93,0                | 92,3 | Не более 20          |
|                                                                         | $20 < 3 \leq 21$        | 49              | 55   | 4,7                 | 5,4  |                      |
|                                                                         | $21 < 3 \leq 22$        | 16              | 18   | 1,6                 | 1,7  |                      |
|                                                                         | $22 < 3 \leq 23$        | 7               | 6    | 0,7                 | 0,6  |                      |
| Общий азот<br>"А", %                                                    | $A \leq 1$              | 889             | 865  | 85,8                | 84,2 | Не более<br>1,0      |
|                                                                         | $1 < A \leq 1,1$        | 78              | 83   | 7,5                 | 8,1  |                      |
|                                                                         | $1,1 < A \leq 1,2$      | 45              | 53   | 4,4                 | 5,2  |                      |
|                                                                         | $1,2 < A \leq 1,3$      | 24              | 27   | 2,3                 | 2,5  |                      |
| Прочность<br>2,5% студ-<br>ней, содер-<br>жащих 70%<br>сахара<br>"П", г | $P \leq 1500$           | 49              | 7    | 4,7                 | 0,7  | Не менее<br>1800     |
|                                                                         | $1500 \leq P \leq 1800$ | 174             | 17   | 16,8                | 1,7  |                      |
|                                                                         | $1800 \leq P \leq 2000$ | 605             | 87   | 58,5                | 8,5  |                      |
|                                                                         | $2000 < P \leq 2500$    | 201             | 532  | 19,3                | 51,7 |                      |
|                                                                         | $2500 < P \leq 3000$    | 7               | 331  | 0,7                 | 32,2 |                      |
|                                                                         | $3000 < P$              | -               | 54   | -                   | 5,2  |                      |
| Всего                                                                   |                         | 1036            | 1028 | 100                 | 100  |                      |

ных условиях, не является недостатком метода, так как он позволяет получать продукт и в других солевых формах - например, калиевой или калиево-кальциевой. Последние же образуют водные студни с более высокой прочностью, чем агароид, получаемый из филлофоры прямым экстрагированием водой. Кроме того, он дал возможность исключить из технологической схемы производства очень трудоемкий и мало эффективный процесс осветления и очистки экстрактов агароида активированным углем и тем самым улучшил санитарные условия труда. Выход агароида повысился примерно на 10%. К недостаткам способа следует отнести прежде всего то, что



продукт не обладает стабильными студнеобразующими показателями и при производстве мармелада на его основе желеобразная масса не только пенится. Такими же недостатками, однако, обладал и агароид, получаемый по предыдущим технологиям. Для устранения первого из них и вместе с этим уменьшения его расхода в производстве мармелада более чем на 10% предлагается вводить в желеобразную массу до 0,25 хлорида натрия. Для устранения как первого, так и второго недостатка и улучшения свойств агароида рекомендуется подвергать экстракции водоросли, которую следует проводить при 65-75°C в течение 60 мин.

Проведение экстракции водорослей становится обязательным в тех случаях, когда в качестве сырья для производства агароида используется свежесобранная филофора. В противном случае продукт содержит много золы и азота и характеризуется более низкой студнеобразующей способностью, чем агароид из высушенной филофоры.

Способ выделения агароида в сухом состоянии путем выпаривания его экстрактов на обогреваемых паром барабанах энергоемкий и не позволяет получить продукт достаточной чистоты. Предлагается осадить его из экстракта изопропиловым спиртом и затем высушить. Оптимальные условия проведения этой операции: концентрация агароида в экстракте - 2-2,5%, отношение спирта к экстракту - 60:40 по объему. Применение при этом прессования свежесобранного агароида уменьшает содержание в нем жидкости (воды и спирта) с 93 до 53%. Выход - 95-96%. Содержание в нем азота и золы составляет соответственно 0,52 и 14,8%, что намного ниже значений, требуемых стандартом. Продукт соломенного цвета и обладает повышенной студнеобразующей способностью. По сравнению с агароидом, получаемым прямой сушкой экстракта, расход этого продукта в производстве мармелада снижается на 10-12%.

Кислотный способ применим также и к экстрагированию фурцелларана и агара из соответствующих водорослей - фурцеллярии и энфельции. Условия проведения как обработки водорослей кислотой, так и экстрагирования студнеобразователя, остаются при этом практически те же, что и при выработке агароида из филофоры. Фурцелларан экстрагируется при гидромодуле 1:30 - 1:40. (Авторское свидетельство № 1024054 от 23.06.83).

Экстракты фурцелларана, получаемые из водорослей, предва-

рительно обработанных по кислотному методу, очень темные и требуют дополнительную очистку. В связи с этим и с целью получения чистого продукта предлагается использовать при его выделении в сухом состоянии из экстракта флостационарный метод. Показано, что кислотный метод в сочетании с методом замораживания - таяния студней, получаемых путем введения экстракта фурцелларана тонкой струей в 1% водный раствор хлорида калия, дает возможность получить продукт высокого качества.

Использование метода ионообмена для подготовки фурцеллярии к экстракции не дает положительных результатов, так как экстрагирование из нее студнеобразователя в отличие от филофоры не зависит от природы катионов металлов, введенных в водоросли этим методом.

Кислотный способ применим и к экстрагированию студнеобразователя из шаровидной филофоры, произрастающей в промышленных количествах в водах Каркинитского залива Черного моря. Студнеобразователь по физико-химическим показателям похож на агароид. Однако по сравнению с последним он содержит несколько меньше золы и сульфатных групп. Наиболее прочные водные студни и студни, содержащие 70% сахара, образуют, как и в случае агароида, соответственно его калиевая и натриевая формы. Причем прочность первых из них в два с лишним раза больше прочности водных студней калиевой формы агароида, а прочность студней натриевой формы, содержащих 70% сахара, - примерно на 20%. В связи с этим рекомендуется применять шаровидную филофору в качестве сырья для производства студнеобразователя в калиевой форме и использовать его в тех отраслях народного хозяйства, которые применяют водные студни полисахаридов типа агароида.

## Выводы

1. Агароид, фурцелларан, агар и соответствующие водоросли, из которых они экстрагируются, являются природными катионообменниками. И-формы полисахаридов принадлежат к сравнительно сильным и весьма неустойчивым высокомолекулярным кислотам. Солевые же формы, по крайней мере агароида, являются нейтральными и гидролизующимися. Последние не обладают студнеобразующими свойствами. Разработаны лабораторные и промышленные способы получения водорослей и полисахаридов в различных катионных формах.



2. Агароид физически и химически неоднороден. На ДЭАЭ-целлюлозе он разделяется при ионных силах 0,4; 0,8 и 0,9 на три фракции, отличающиеся как по содержанию 3,6-ангидрогалактозы и сульфатных групп, так и по месту присоединения последних к остаткам галактозы. Для последних двух его фракций - легко- и труднорастворимой, предложены структурные формулы. В первой из них сульфатные группы присоединены к  $C_6$  и  $C_4$  остатков  $\beta$ D-галактозы, а во второй - к  $C_4$  и  $C_2$  таких же остатков. Часть сульфатных групп, содержащихся в легкорастворимой фракции и присоединенных к  $C_6$ , относится к остаткам  $\alpha$ D-галактозы. Большая часть азотсодержащих веществ, имеющих в агароиде, содержится в его фракции, элюирующейся при ионной силе 0,4.

На сефадексе Г-100 агароид разделяется на две фракции - легко- и труднорастворимую. Разработан лабораторный способ разделения его на эти фракции.

3. Фурцелларан и агар также полидисперсны по заряду и на ДЭАЭ-целлюлозе разделяются каждый в отдельности на две основные фракции, отличающиеся по содержанию 3,6-ангидрогалактозы и сульфатных групп. Последние в фурцелларане присоединены к  $C_4$ , а в агаре - к  $C_6$  остатков галактозы. Фракция агара, элюирующаяся раствором хлорида натрия, разделяется при ионных силах 0,2; 0,3 и 0,5 на три подфракции. Фурцелларан на сефадексе не разделяется.

4. Исследованные катионы металлов, нейтрализующие сульфатные группы в агароиде, по способности экранировать заряд его молекул в водном растворе, располагаются в ряд:  $Ba^{++} > Sr^{++} > Ca^{++} > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ . В случае фурцелларана ионы  $Cs^+$  и  $Ca^{++}$  в этом ряду меняются местами. Сахароза, введенная в растворы агароиде, усиливает фиксацию на нем катионов, но не изменяет порядок распределения последних по этой способности. Аналогичное действие оказывают электролиты.

5. Агароид, его фракции, фурцелларан и их солевые формы образуют студни трех типов: с молекулярной и надмолекулярной структурой и структурой, образование которой сопровождается явным самовысаливанием студнеобразователя из раствора. По величине критических концентраций перехода студней одной структуры в студни другой структуры солевые формы полисахаридов распола-

гаются в ряд:  $Li^+ > Na^+ > K^+ > Ca^{++} > Ba^{++}$ -форме. Литиевая и натриевая формы агароида и его фракций не образуют студни с молекулярной структурой. Электролиты и сахар, введенные в растворы этих студнеобразователей, сдвигают переход студней с молекулярной в студни с надмолекулярной структурой в область меньших концентраций. Мочевина, будучи сильно полярным веществом, напротив, сдвигает этот переход в сторону больших концентраций, а н-бутанол практически не оказывает влияния.

6. Средняя энергия единичного узла связи студневой сетки в студнях с молекулярной структурой не зависит ни от природы студнеобразователя и содержащихся в нем катионов, ни от природы добавок, в присутствии которых готовятся его растворы, и равна примерно 20 кДж/моль связи, что свидетельствует об участии в образовании такой структуры водородных связей. Для надмолекулярных студней она варьирует от 40 до 380 кДж/моль связи и зависит как от природы студнеобразователя и содержащихся в нем катионов, так и от природы добавок. Электролиты, введенные в растворы полисахаридов, переходящие по охлаждению в такие студни, повышают эту энергию, а сахар и н-бутанол практически не влияют на ее значение. Мочевина, напротив, уменьшает энергию студневой сетки.

7. Надмолекулярные студни агароида электронно-микроскопически неоднородны и с увеличением в них концентрации структуры надмолекулярных образований усложняется - от глобул к сетчатой. В студнях с молекулярной структурой такие образования отсутствуют, а в студнях, образование которых сопровождается самовысаливанием полисахарида, они сильно развиты и создают рыхлую сетчатую структуру с вкрапленными отдельными нерастворившимися частичками.

8. Физико-химическое поведение сульфатированных полисахаридов определяется при прочих равных условиях содержанием в них сульфатных групп, природой катионов металлов, нейтрализующих эти группы, а также их молекулярной массой. В случае сульфатированных полисахаридов - фурцелларана, агароида и его фракций, физико-химические их свойства находятся в полной зависимости прежде всего от природы катионов. На свойстве же слабо сульфатированных полисахаридов, например агара, природа



катионов не оказывает существенного влияния. Свойства фракций, содержащих один и тот же катион, определяются, как это имеет место, например, в случае фракций агароида, их молекулярной массой. Свойства различных полисахаридов - агароида, фуцелларана, агара и его фракций, отличающихся между собой, главным образом, содержанием в них сульфатных групп, определяются именно этой характеристикой.

9. Набухание агароида, агара и их катионных форм в воде происходит в кинетическо-диффузионной области. Электролиты, введенные в среду для набухания, сдвигают этот процесс в диффузионную область. Мочевина способствует их растворению, а н-бутанол практически не оказывает влияния на их степень набухания. Экспериментальные данные по кинетике набухания хорошо описываются уравнением А.В.Думанского, Я.Ф.Меженного и Е.Ф.Некряча, являющимся фактически частным случаем обобщенного кинетического уравнения, предложенного А.А.Колмогоровым для химических реакций.

10. Влияние различных по природе добавок на свойства растворов и студней полисахаридов определяется оказываемым ими действием на соотношение, установившееся при этом сил взаимодействия - молекулярного притяжения, осуществляемого при помощи водородных связей, и отталкивания, определяемого в конечном счете величиной заряда молекул.

Влияние солей, гидролизующихся в воде с образованием кислой среды, аналогично влиянию кислот и определяется, кроме того, деструкцией макромолекул полисахаридов.

11. Распределение катионных форм агароида по прочности и температуре плавления водных студней обращается с увеличением их концентрации в растворе и с введением в последний сахара. Обнаруженное явление обусловлено ростом при этом численности и усложнением структуры надмолекулярных образований, содержащихся в студнях. Этот процесс идет тем глубже, чем сильнее данный катион экранирует заряд молекул агароида. Благодаря этому студни его солевых форм, содержащих двухвалентные катионы, становятся при прочих равных условиях более рыхлыми и прочными и температура их плавления в сравнении с таковыми для студней солевых форм, содержащих одновалентные катионы, медленнее рас-

тут с концентрацией.

12. Кривые зависимости прочности водных студней и студней, содержащих сахар, от состава в двойных системах, составленных из солевых форм агароида, его фракций и фуцелларана, проходят при определенных их концентрациях в растворе через максимум. Обнаруженное явление обусловлено гомогенизацией студней с надмолекулярной структурой одной из форм, происходящей при замене ее части другой формой, образующей при такой же концентрации студни с менее выраженной надмолекулярной или с молекулярной структурой.

13. Современная теория студнеобразования сульфатированных полисахаридов, рассматривающая это явление лишь как результат того, что их молекулы имеют спиралевидную форму и регулярность строения цепей последних нарушена, дополняется той ролью, которую выполняют при этом содержащиеся в них сульфатные группы и природа катионов металлов. Первые особенности структуры молекул обуславливают образование каркаса студневой сетки, а вторые - его стабилизацию. С учетом возникающих при этом сил молекулярного взаимодействия через водородные связи и электростатического отталкивания между молекулами объясняется образование двойных спиралей, агрегатов, структуры в растворах; физико-химическое поведение полисахаридов и влияние различных по природе добавок на свойства их растворов и студней. Возможность взаимодействия между гидрофобными остатками 3,6-ангидрогалактозы, ведущего к образованию структуры в растворах рассматриваемых полисахаридов, отрицается.

Изменение направления гликозидной связи в молекулах сульфатированных полисахаридов, обуславливающие образование каркаса студни, определяется не столько наличием вдоль их цепей производных галактозы, содержащих эфирносвязанные остатки серной кислоты, сколько величиной заряда, определяемого ионизацией этих остатков.

14. С целью рационального использования агароида в кондитерской промышленности рекомендуется производить его в натриево- или натриево-кальциевой формах, а в тех областях народного хозяйства, где применяются его водные студни, - в калиевой или калиево-кальциевой формах. Производство фуцелларана необходимо



перевести на его выработку в калиевой или калиево-кальциевой формах.

15. С целью уменьшения расхода агароида в производстве желеино-мармелада предлагается:

а) вводить в желеиную массу хлорид натрия в количестве 0,25-0,35% от массы мармелада. Способ снижает расход этого студнеобразователя от 15 до 30% и внедрен в производство. Лактат натрия не следует брать при этом в количестве, превышающем 0,5% от массы мармелада;

б) предварительно замачивать агароид в 1% водном растворе хлорида натрия и вводить в желеиную массу 0,2% этой соли. Способ уменьшает расход агароида на 20-35%.

16. С целью уменьшения расхода фуцелларана в производстве желеино-мармелада предлагается:

а) вводить в желеиную массу хлорид калия в количестве 0,15-0,17% от массы мармелада, а в качестве буферного компонента использовать лактат натрия в количестве 0,5%. Способ сокращает расход фуцелларана на 15-17%.

б) использовать в качестве буферного компонента смесь лактатов натрия и калия, взятых в соотношении 1:1 по весу, при общей ее концентрации в 0,5% от массы мармелада. Расход фуцелларана уменьшается на 17-20%.

17. Разработан способ приготовления мармелада с применением лактата натрия (0,5%) на основе фуцелларана и агароида, взятых в весовом соотношении 40:60 + 45:55. Агароид предварительно замачивают в 1% водном растворе хлорида калия. Расход студнеобразователей снижается примерно на 20%.

18. С целью совершенствования технологии производства агароида, фуцелларана и агара и экстрагирования полисахарида из шаровидной филофоры предлагается:

а) производить эти студнеобразователи по кислотному методу, сущность которого сводится к тому, что водоросли предварительно обрабатывают разведенной соляной кислотой, нейтрализуют раствором гидроксида соответствующего металла и экстрагируют из них полисахарид. Способ внедрен на Одесском опытно-экспериментальном гидролизно-агароидном заводе ЧПОРП "Антарктика" и в 1981 - 1985 гг. дал возможность заводу сэкономить 953,7 тыс. рублей. Он

вошел в технологическую записку по строительству нового завода, к проектированию которого приступили в 1982 году;

б) до обработки филофоры по кислотному методу подвергать ее экстракции. Операция дает возможность использовать в качестве сырья для получения агароида также и свежесобраные водоросли;

в) выделять агароид из экстрактов путем осаждения его изопропиловым спиртом с последующим отделением сырого продукта от жидкости, его прессованием и сушкой;

г) выделять фуцелларан из его экстрактов путем ввода последних тонкой струей в 1% водный раствор хлорида калия с последующим отделением от жидкости полученных нитей студня, их замораживанием, оттаиванием и сушкой.

19. Студнеобразователь из шаровидной филофоры обладает в сравнении с агароидом более высокой студнеобразующей способностью и содержит меньше золы и сульфата. Рекомендуется производить его в калиевой форме и использовать в тех областях народного хозяйства, где применяются водные студни такого рода полисахаридов.

#### Список основных публикаций по теме диссертации

1. Ставров С.Н., Морозов А.А. Влияние природы катионов на свойства анионного полиэлектролита - агароида. - Укр.хим.ж., 1957, т.23, в.6, с.721-727.

2. Морозов А.А., Ставров С.Н. Исследование катионозамещенных образцов агар-агара. - Коллоидн.ж., 1960, т.22, в.4, с.429-433.

3. Ставров С.Н., Гуля А.П., Йорга Т.П. Получение катионных форм агароида. - Изв.вузов. Пищевая технология, 1974, № 4, с. 39-42.

4. Ставров С.Н., Йорга Т.П., Гонца М.В. Влияние легкорес-творимых фракций агароида на его студнеобразующие свойства. - Изв.вузов. Пищевая технология, 1974; № 6, с.47-50.

5. Ставров С.Н., Николов И.П. О взаимном влиянии ионов  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $Ba^{2+}$  на студнеобразующие свойства агароида. - Изв. вузов. Пищевая технология, 1975, № 1, с.35-37.



6. Ставров С.Н., Бабин Д.И. Влияние ионов тяжелых металлов на студнеобразующие свойства агароида. -Изв.вузов. Пищевая технология, 1975, № 2, с.55-58.

7. Ставров С.Н. и др. О молекулярной и химической неоднородности агароида. -Изв.вузов. Пищевая технология, 1975, № 4, с.159-161.

8. Ставров С.Н., Боунегру Ф.П. Взаимное влияние ионов  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{++}$  и  $Ba^{++}$  на прочность студней агароида, приготовленных на растворах сахара. -Изв.вузов. Пищевая технология, 1975, № 5, с.22-25.

9. Ставров С.Н., Боунегру Ф.П. Дифференциальные термограммы агароида и его некоторых производных. -Иваново, 1975. - 5 с. /Рукопись представлена редколлегией журнала "Изв.вузов. Химия и хим.технология"/. Деп. в ВИНТИ 29 апреля 1975 г., № 1279-75 Деп.

10. Ставров С.Н., Боунегру Ф.П. Об Н-форме агароида. -Иваново, 1975. - II с. /Рукопись представлена редколлегией журнала "Изв.вузов. Химия и хим.технология"/. Деп. в ВИНТИ 26 мая 1975 г., № 1734-75 Деп.

11. Ставров С.Н. Галбурэ М.Ф. О влиянии содержащихся в агароиде низкомолекулярных фракций на его физико-химические свойства. -Иваново, 1975. - II с. -/Рукопись представлена редколлегией журнала "Изв.вузов. Химия и хим.технология"/. Деп. в ВИНТИ 27 октября 1975 г., № 3292-75 Деп.

12. Ставров С.Н., Николов И.П., Татиян М.Н. О взаимном влиянии различных катионных форм агароида на их студнеобразующие свойства. -Иваново, 1975. - 10 с. -/Рукопись представлена редколлегией журнала "Изв.вузов. Химия и хим.технология"/. Деп. в ВИНТИ 27 октября 1975 г., № 3293-75 Деп.

13. Ставров С.Н., Гуля А.П., Татиян М.Н. О влиянии нейтральных солей на предельное напряжение сдвига студней агароида. -Иваново, 1975. - II с. -/Рукопись представлена редколлегией журнала "Изв.вузов. Химия и хим.технология"/. Деп. в ВИНТИ 27 октября 1975 года, № 3294-75. Деп.

14. Ставров С.Н., Боунегру Ф.П. К вопросу об изоэлектрическом состоянии агароида. -В кн.: Химия координационных. Сорбционные процессы. -Кишинев: Штиинца, 1977, с.57-62.

15. Ставров С.Н., Боунегру Ф.П. К вопросу о природе связей, участвующих в образовании студней агароида. -В кн.:Химия координационных. Сорбционные процессы. -Кишинев: Штиинца, 1977, с.62-66.

16. Ставров С.Н., Боунегру Ф.П. Влияние электролитов, сахара и содержащихся в агароиде катионов на концентрационную зависимость температур плавления образуемых им студней. -Изв. вузов. Пищевая технология, 1977, № 3, с.41-44.

17. Ставров С.Н., Делиу В.Г. Взаимное влияние катионных форм фуцелларана на предельное напряжение сдвига образуемых ими водных студней. -Кишинев, 1977. - 9 с. -/Рукопись представлена Кишиневским госуниверситетом/. Деп. в ВИНТИ 31 мая 1977 г., № 2314-77 Деп.

18. Ставров С.Н. и др. О природе связей и механизме образования структуры в растворах агароида. -Кишинев, 1977. - 15 с. -/Рукопись представлена Кишиневским госуниверситетом/. Деп. в ВИНТИ 19 июля 1977 г., № 3218-77 Деп.

19. Ставров С.Н., Татиян М.Н., Лесник Т.Г. Влияние электролитов на прочность водных студней агар-агара, агароида и его катионных форм и фракций. -Кишинев, 1977. - 9 с. -/Рукопись представлена Кишиневским госуниверситетом/. Деп. в ВИНТИ 19 июля 1977 г., № 3219-77 Деп.

20. Ставров С.Н., Делиу В.Г., Арбуз В.А. Улучшение студнеобразующих свойств фуцелларана путем частичной замены содержащихся в нем ионов кальция на ионы калия. -Кишинев, 1977. - 9 с. -/Рукопись представлена Кишиневским госуниверситетом/. Деп. в ВИНТИ 19 июля 1977 г., № 3220-77 Деп.

21. А.с. 593694 (СССР). Способ производства желеино-мармелада. /С.Н.Ставров и др. - Оpubл. в Б.И., 1978, № 7.

22. Ставров С.Н., Боунегру Ф.П. Уменьшение расхода агароида в производстве желеино-мармелада. -Хлебопекарная и кондитер. промышленность, 1978, № 3, с.34-35.

23. Ставров С.Н., Делиу В.Г. Действие пищевых солей на прочность студней фуцелларана. - Хлебопекарная и кондитер. промышленность, 1978, № 7, с.28-29.

24. Ставров С.Н., Белоус Б.А. Замена лимонной кислоты ее натриевой солью в производстве мармелада. - Хлебопекарная и кондитер. промышленность, 1978, № 10, с.41-42.



25. Ставров С.Н., Белоус Б.А. Влияние катионов, содержащихся в фуцелларане, на его физико-химические свойства. - Изв. вузов. Пищевая технология, 1978, № 2, с. 79-82.

26. Ставров С.Н., Делиу В.Г., Попа М.Ф. Взаимное влияние катионных форм фуцелларана на их студнеобразующие свойства. - Изв. вузов. Пищевая технология, 1978, № 3, с. 45-47.

27. Ставров С.Н., Попа М.Ф. Взаимное влияние агар-агара, фуцелларана и агароида на их студнеобразующие свойства. - В кн.: Химия координац. неорг. и орг. соединений. - Кишинев: Штиинца, 1978, с. 70-73.

28. Ставров С.Н., Боунегру Ф.П. Влияние катионного состава агароида на прочность образуемых им студней. - В кн.: Химия координац. неорг. и орг. соединений. Кишинев: Штиинца, 1978, с. 73-76.

29. Ставров С.Н., Попа М.Ф. Улучшение экстракции агароида путем предварительного перевода филлофоры в натриевую форму. - Изв. вузов. Пищевая технология, 1978, № 6, с. 37-40.

30. Ставров С.Н., Боунегру Ф.П. Термодинамическая характеристика ионообмена на агароиде. - Кишинев, 1979. - 15 с. - /Рукопись представлена Кишиневским госуниверситетом/. Деп. в ОНИИТЭХИМ 19 июня 1979 г., № 2871-79 Деп.

31. Ставров С.Н. Агароид. - Кишинев, 1979. - 49 с. - /Рукопись представлена Кишиневским госуниверситетом/. Деп. в ОНИИТЭХИМ 19 июня 1979 г., № 2872-79 Деп.

32. Ставров С.Н., Русановская В.И. К вопросу об экстрагировании агароида из филлофоры, предварительно переведенной в натриевую форму. - Кишинев, 1979. - 16 с. - /Рукопись представлена Кишиневским госуниверситетом/. Деп. в ОНИИТЭХИМ 19 июня 1979 г. № 2873-79 Деп.

33. Ставров С.Н., Боунегру Ф.П. Влияние хлористого натрия на свойства агароида. - Изв. вузов. Пищевая технология, 1979, № 6, с. 17-20.

34. Ставров С.Н., Попович В.В. Некоторые вопросы технологии производства желейного мармелада на эстагере. - В кн.: Хим. и физико-хим. исследования соединений. - Кишинев: Штиинца, 1980, с. 138-144.

35. Ставров С.Н., Попович В.В. Снижение расхода агароида в производстве желейного мармелада. - В кн.: Хим. и физико-хим.

исследования соединений. - Кишинев: Штиинца, 1980, с. 144-149.

36. Ставров С.Н., Попович В.В., Арбуз В.А. Расход фуцелларана в производстве желейного мармелада. - Изв. вузов. Пищевая технология, 1980, № 6, с. 61-64.

37. А.С. 797647 (СССР). Способ производства желейного мармелада. /С.Н.Ставров, В.В.Попович. - Оpubл. в Б.И., 1981, № 3.

38. Ставров С.Н., Боунегру Ф.П. Хроматографическое и ИК-спектроскопическое исследования агароида, фуцелларана и агар-агара. - Изв. вузов. Пищевая технология, 1981, № 3, с. 75-78.

39. Ставров С.Н., Томак Л.А. Влияние природы катионов металлов, содержащихся в водоросли *Fuicellaria fastigiata* на кинетику экстракции из нее студнеобразователя. - Кишинев, 1981. - 13 с. - /Рукопись представлена Кишиневским госуниверситетом/. Деп. в ОНИИТЭХИМ 22 января 1981 г., № 186хп-Д81.

40. А.с. 831097 (СССР). Способ производства желейного мармелада /С.Н.Ставров, В.В.Попович, М.Ф.Попа. - Оpubл. в Б.И., 1981, № 19.

41. А.с. 850037 (СССР). Способ производства желейного мармелада /С.Н.Ставров, В.В.Попович, В.А.Арбуз. - Оpubл. в Б.И., 1981, № 28.

42. Ставров С.Н., Боунегру Ф.П. Электронно-микроскопическое исследование студней агароида. - В кн.: Реакционно-способность координац. и полимер. соединений. - Кишинев: Штиинца, 1982, с. 108-115.

43. Ставров С.Н., Попович В.В., Попа М.Ф. Смесь фуцелларана и К-агароида - новый экономичный студнеобразователь в производстве желейного мармелада. - В кн.: Реакционноспособность координац. и полимер. соединений. - Кишинев: Штиинца, 1982, с. 115-119.

44. Ставров С.Н., Шилкин А.П. Кислотный метод получения агароида из филлофоры. - Кишинев, 1982. - 27 с. - /Рукопись представлена Кишиневским госуниверситетом/. Деп. в ОНИИТЭХИМ 30 марта 1982 г., № 470хп-Д82.

45. А.с. 938902 (СССР). Способ производства агароида из красной водоросли филлофоры /С.Н.Ставров и др. - Оpubл. в Б.И., 1982, № 24.



46. Ставров С.Н., Шилкин А.П. Получение агарида из филлофоры. - Рыбн. хоз-во, 1982, № 7, с. 70-72.

47. Ставров С.Н., Шилкин А.П. Студнеобразователи красных морских водорослей и технология их производства. - Кишинев, 1982. - 40 с. - /Рукопись представлена Кишиневским госуниверситетом/. Деп. в ОНИИТЭХИМ 28.12.82, № 131хп-Д83.

48. Ставров С.Н., Томак Л.А. Фурцелларан. - Кишинев, 1982. - 41 с. - /Рукопись представлена Кишиневским госуниверситетом/. Деп. в ОНИИТЭХИМ 24.12.82, № 135хп-Д83.

49. Ставров С.Н., Томак Л.А., Ганган Т.Ф. Термодинамика ионообмена на фурцелларане. - В кн.: Координац. соединения переходных элементов. - Кишинев: Штиинца, 1983, с.96-101.

50. А.с. 1024054 (СССР). Способ производства студнеобразователя из морской водоросли фурцеллярии /С.Н.Ставров, Л.А. Томак. - Оpubл. в Б.И., 1983, № 23.

51. Ставров С.Н., Шилкин А.П. Выделение агарида из раствора путем осаждения изопропиловым спиртом. - Рыбн. хоз-во, 1983, № 4, с. 74-76.

52. Ставров С.Н., Стратичук А.С., Шилкин А.П. Студнеобразователь из шаровидной филлофоры. - Рыбн. хоз-во, 1983, № 9, с. 75-77.

53. Ставров С.Н., Шилкин А.П. Влияние искусственной сушки филлофоры на свойства экстрагированного из нее агарида. - Рыбн. хоз-во, 1984, № 6, с. 73-74.

54. Ставров С.Н., Томак Л.А., Ганган Т.Ф. К вопросу об образовании структур в растворах фурцелларана. - В кн.: Химия и физико-химия координац. соединений. Кишинев: Штиинца, 1984, с.113-119.

55. А.с. 1156024 (СССР). Способ получения агарида из филлофоры. /С.Н.Ставров и др. - Оpubл. в Б.И., 1985, № 19.

56. Ставров С.Н., Шилкин А.П. Опыт производства агарида по кислотному методу. - Изв. вузов. Пищевая технология, 1986, № 1, с. 103-105.

57. А.с. 1205875 (СССР). Способ производства желейного мармелада. /С.Н.Ставров, А.С.Стратичук, Л.А.Томак. - Оpubл. в Б.И., 1986, № 3.

58. Ставров С.Н., Томак Л.А. Взаимное влияние фурцелларана и полисахарида водоросли *Phyllophora izoidaei* на их свойства. - Изв.вузов. Пищевая технология, 1986, № 2, с.70-73.

Подписано в печать 15.XП.87. АБ 09224. Формат 60х84 I/I6.

Ротапринт. Печ.л.2, I. Уч.-изд.л.1,9. Зак.508. Т.100.

Бесплатно.

Кишиневский государственный университет,  
277014. Кишинев-14, ул. Садовая, 60-а.

Отдел оперативной полиграфии КГУ.  
277014. Кишинев-14, ул. Пирогова, 65-а.