

Технологии переработки гидробионтов

3.1. Технологии переработки морских гидробионтов

Области применения продуктов жизнедеятельности морских гидробионтов и технологические способы их переработки определяются прежде всего химической структурой и свойствами продуцируемых ими метаболитов. Для многих веществ морского биогенеза характерна химическая структура, которая не имеет аналогов среди соединений, выделенных из организмов суши. Их биологическая активность нередко на порядок и более превышает соответствующие показатели известных науке веществ, выделенных из наземных растений и животных. Эти факторы позволяют по-новому рассматривать место биологических ресурсов Мирового океана в экономике и науке, а постоянно воспроизводимые запасы таких соединений превращают морские гидробионты в колоссальный источник сырья для ряда отраслей промышленности, сельского хозяйства и медицины. Утилизация морских гидробионтов с целью получения биологически активных веществ, лечебно-профилактических пищевых и кормовых продуктов, а также медицинских препаратов свидетельствует о наступлении качественно нового этапа в использовании биологических ресурсов океана — этапа рациональной эксплуатации на основе комплексной переработки по приоритетным направлениям.

Реализация принципа комплексной утилизации гидробионтов требует в первую очередь интенсивного изучения химического состава метаболитов. Только знание состава продуктов жизнедеятельности морских организмов, в том числе и биотоксинов, определение спектра их биологической активности создает научную основу для рациональной переработки ценнейших сырьевых источников. Такое пристальное внимание к химическому составу метаболитов морских организмов и использование их по более приоритетным направлениям — в диетическом и лечебном питании, в производ-

стве фармацевтических и ветпрепаратов — обуславливает ряд факторов (Моисеев и др., 1985):

- возросшая потребность в новых химических соединениях, обладающих высокой биологической активностью;
- истощение традиционных источников биологически активных соединений флоры и фауны суши;
- усиление роли лекарственного вмешательства в различные области медицины при сужении спектра неизученных в качестве потенциальных лекарств химических соединений сухопутного генеза и повышение стоимости новых лекарств;
- видовое многообразие гидробионтов, недостаточные сведения о химическом составе их метаболитов;
- огромное жизненное пространство Мирового океана, в десятки раз превышающее обитаемую часть суши, а также разнообразие условий обитания и колоссальная биомасса гидробионтов — производителей органических веществ, из которого человечество в основном использовало лишь пищевые и кормовые компоненты;
- открытие в настоящее время среди метаболитов морских организмов ряда уникальных в фармакологическом отношении соединений, создание на их основе ценнейших эффективных медицинских и ветпрепаратов и успешное внедрение в клиническую практику;
- и что особо важно — формирование и рост многофакторных экологических, социальных, физических и психических нагрузок на состояние здоровья населения, что требует, прежде всего, разработки профилактических мероприятий, в том числе и вследствие расширения ассортимента лечебно-профилактических пищевых добавок — препаратов, позволяющих позитивно влиять на здоровье человека, его психику и репродуктивные функции.

Таким образом, современная наука определила стратегическую концепцию эксплуатации биологических ресурсов Мирового океана, в основе которой предусматривается комплексная утилизация широкого спектра метаболитов гидробионтов как источника пищи, корма, биологически активных веществ и уникальных химических соединений.

Как и многие страны, Украина испытывает значительный прессинг экономических, социальных и экологических проблем, многие из которых обусловлены тяжелейшими последствиями техногенных катастроф, в частности на ЧАЭС, ставших серьезной угрозой психическому и физическому здоровью нации.

В результате спада промышленного производства, в том числе лекарственных средств, и разрыва экономических связей на территории бывшего СССР Украина зависит от импорта фармпрепаратов и лечебно-профилактических продуктов. Кроме того, имеет место снижение либо полное отсутствие в этике производственных отношений заботы о здоровье людей, занятых на предприятиях с тяжелыми и вредными условиями труда.

Тем не менее для развития отрасли производства лечебных средств, лечебно-профилактических пищевых продуктов и получения уникальных химических соединений Украина обладает значительными ценными ресурса-

ми, в том числе морского происхождения. В научно-исследовательских организациях разработан ряд оригинальных технологий. В свете мировых тенденций украинские ученые исследуют гидробионты в качестве сырьевых источников для получения приоритетной продукции — лечебной.

Учитывая экологические и социальные проблемы Украины, особую ценность представляют лечебные и лечебно-профилактические средства, которые стимулируют кроветворение и иммунитет, повышают общую резистентность организма, активизируют обменные процессы, а также оказывают радиопротекторное, противоопухолевое и антивирусное действие.

Доказана и подтверждена практическая возможность получения продуктов с такими свойствами из черноморских мидий и некоторых видов макрофитов («Мидийный кислотный гидролизат — МИГИ-К», «Белково-углеводный концентрат — БУК-М», «Митилан», «Вирамид», «Мидийно-водорослевый кислотный гидролизат — МИВГИ-К» и др.).

Учитывая современные тенденции использования биологических ресурсов Мирового океана, ОФ ИнБЮМ НАН Украины с начала 1990-х годов проводит исследования по направлению «Разработка научных основ и технологий рационального использования природных полимеров и биологически активных веществ черноморских гидробионтов для получения диетических, лечебно-профилактических, технических и кормовых продуктов: стабилизаторов, энтеросорбентов, концентратов, гидролизатов, изолятов, премиксов».

Определенные на перспективу и выполненные в настоящее время исследования направлены на решение следующих задач:

- изучение санитарно-гигиенических характеристик, химического состава, питательной и пищевой ценности, строения и свойств основных биополимеров промысловых, массовых и перспективных для культивирования гидробионтов, определение возможности использования их по приоритетным направлениям;
- создание новых технологических решений и совершенствование применяемых традиционных технологий переработки морских организмов с достижением ресурсосберегающего эффекта, в том числе за счет неиспользуемых ранее источников сырья;
- обеспечение экологической безопасности технологий и получаемой продукции;
- разработка технологий производства из гидробионтов пищевых лечебно-профилактических продуктов — стимуляторов и корректоров иммунной и кроветворной систем, радиопротекторов, энтеросорбентов, необходимых для населения Украины, которое подвергается опасным для здоровья многофакторным нагрузкам.

На стадии лабораторных и полупроизводственных исследований находятся следующие разработки:

- совместно с Институтом биохимии НАН Украины — безотходная технология производства биологически активных веществ из мидий — кристаллических препаратов 7-дегидрохолестерина и холестерина, которые могут быть использованы для получения витамина Д₃, а также оригинальных препаратов видеина и видехола (Морозова, Кандюк, 1995);

- совместно с Одесским производственным химико-фармацевтическим объединением (ОПХФО) «Биостимулятор» — технология производства новых таблетированных форм белково-углеводного концентрата из мидий (БУК-М), обладающего радиопротекторным и иммуностимулирующим свойствами. В производственных условиях изготовлены опытные образцы продукции. Результаты данной разработки позволили полностью механизировать процесс изготовления ценного лечебно-профилактического продукта из мидий, обеспечить требования санитарии и гигиены, оптимизировать процесс фасовки и транспортирования. Таблетированные формы дают возможность продлить сроки хранения, замаскировать неприятные органолептические свойства (вкус, запах, цвет), что облегчает длительный прием значительных доз БУК-М;

- безреагентная экологически безопасная технология получения студнеобразователя — агара, отвечающего требованиям международных стандартов, — из перспективной для культивирования в Черном море красной водоросли грацилярии (Микулич, Замбриборщ, 1999; Микулич и др., 2002);

- способы выделения стабилизаторов различного назначения из нового сырьевого источника — штормовых выбросов супергалинного фитопланктона (Микулич, Замбриборщ, 1999);

- биотехнологические способы переработки трудноусвояемых полимеров водорослей, в том числе штормовых выбросов и отходов производств студнеобразователей, с помощью глубокой и твердофазной ферментации. При этом показана возможность иммобилизации лактобактерий водорослевыми субстратами и получение лечебно-профилактического продукта — пробиотика. В процессе обработки водорослевых субстратов ферментами микромицетов получен легкоусвояемый белково-витаминно-минеральный кормовой продукт (Микулич и др., 2002);

- технологии производства ассортимента гидролизатов из мидии, культивируемой в СЗЧМ, в том числе с целью очищения загрязненной бытовыми стоками акватории, а также из комбинированного сырья — мидий и йодсодержащих водорослей. Технологии позволяют обеспечить токсикологическую безопасность получаемых продуктов, обладающих антиоксидантными, противоопухолевыми, радиопротекторными, кроветворными и иммуностимулирующими свойствами. Эти препараты являются аналогами широко известного кислотного мидийного гидролизата — МИГИ-К, который разработан во ВНИРО (Бойко и др., 1998; Бойко, 2001);

- новый способ покомпонентной переработки водорослей, включающий фракционирование сырья с получением студнеобразователя и йодсодержащего комплекса, рекомендуемого как сырьевое средство для производства медпрепаратов.

Теоретические, прикладные и технологические исследования ОФ ИнБЮМ проведены по хозяйственным договорам с НТЦ «Шельф» (г. Севастополь), МП «Квант» (г. Геническ), ОПХФО «Биостимулятор» (г. Одесса), в рамках Национальной программы исследований и использования ресурсов Азово-Черноморского бассейна и других районов Мирового океана по темам «Биопозитивные системы», «Лекарственные препараты», «Корма», а также по договору



о творческом сотрудничестве с Одесским медицинским университетом. Эти исследования продолжаются и в настоящее время.

Основная часть химико-технологических исследований завершилась созданием схем переработки гидробионтов и проектов нормативно-технической документации, определением области применения получаемых продуктов, защищена патентами.

3.2. Полисахариды красных водорослей

Прогресс производства продуктов пищевого, кормового и медицинского назначения зависит прежде всего от наличия возобновляемых биологических ресурсов, которые обычно рассматриваются как ограниченные либо как все более и более сокращающиеся.

Предметом интенсивных биотехнологических исследований в настоящее время является повышение продуктивности биологических объектов, в частности морского происхождения, а их основной задачей — увеличение содержания (выхода) полезных компонентов в сырье и получение заданных потребительских свойств целевых продуктов, на которых базируется их широкое практическое использование. Так, высокое содержание в составе гидробионтов таких органических соединений, как белки, углеводы, пигменты, витамины, липиды, а также ценных микроэлементов обеспечивает использование этих объектов непосредственно в пищу либо как кормовые средства, либо как ценное сырье, в частности для пищевой технологии и медицины (Ажгихин и др., 1980; Моисеев и др., 1985).

Среди объектов морского промысла особое место принадлежит водорослям, которые синтезируют такие биополимеры, как белки, полисахариды и их производные. К специфическим органическим соединениям красных водорослей относятся агары и каррагинаны — полисахариды, которые нигде более в природе не встречаются и обладают уникальными физико-химическими свойствами. Основное и наиболее ценное из этих свойств — высокая стабилизирующая способность их растворов — обеспечивает широкое использование данных продуктов в различных отраслях народного хозяйства, медицине, военном деле и многих других, где они являются незаменимыми и применяются в качестве студнеобразователей, загустителей, разрыхляющих и вяжущих добавок.

По химической природе агары и каррагинаны — это сульфатированные галактаны, макромолекулярные цепи которых линейны и построены из последовательно чередующихся звеньев галактозы и ее производных.

В СЗЧМ произрастают многочисленные представители красных водорослей, однако технологическая ценность большинства из них не изучена. Главное внимание исследователей, особенно в последние 20 лет, уделено изучению химического состава и технологических свойств наиболее широко распространенной в этом регионе красной водоросли филлофоры, а именно двум ее видам: филлофоре ребристой *Phyllophora nervosa* (DC.) Grev. и филлофоре Броди *Ph. brodiaei* (Turn.) J. Ag. Филлофора ребристая широко-членистой формы (*Ph. nervosa* f. *latifolia*) до настоящего времени была промысловой водорослью и использовалась как сырье для получения студне-

образователя агароида. Отсутствие знаний о химической природе полисахарида филлофоры, эмпирический подбор условий переработки этой водоросли, низкий уровень технологии — все это обуславливало получение из филлофоры продукта невысокого качества, используемого главным образом в производстве кондитерских изделий.

Результаты углубленных исследований состава и структурных особенностей полисахарида филлофоры ребристой позволили научно обосновать и разработать принципиально новые способы ее переработки, при осуществлении которых получили студнеобразователи, по качеству намного превосходящие агароид. Так, было установлено, что полисахариды филлофор по химической природе являются каррагинанами. Их свойства определяются структурными особенностями, которые, в свою очередь, существенно зависят от видовой принадлежности водоросли, возраста, условий и района произрастания. В результате исследования строения полисахарида филлофоры ребристой ширококленистой формы было показано, что этот полимер представляет собой к-каррагинан, имеющий некоторые отклонения от предельной структуры. Они выражаются, в частности, в наличии значительного количества сульфатных групп и специфическом местоположении их в углеводной цепочке (Усов, Архипова, 1981; Бойдык и др., 1987). По современным представлениям, такие отклонения в структуре, характерные для каррагинанов, негативно сказываются на их студнеобразующих свойствах. Однако эти нарушения могут быть устранены физико-химическими методами. Так, щелочная обработка некоторых каррагинанов, проводимая преимущественно при высокой температуре, способствует уменьшению количества сульфатных групп в углеводной цепочке, увеличению содержания 3,6-ангидрогалактозы и существенному повышению студнеобразующей способности полисахаридов (Усов, 1985). Щелочная обработка оказалась чрезвычайно эффективной для полисахарида филлофоры: выделенный модифицированный к-каррагинан обладал свойствами, принципиально отличающимися его от агароида. Низкое содержание сульфата и азотистых соединений обуславливало высокие органолептические показатели и, главное, высокую студнеобразующую способность этого полисахарида.

Полученные результаты исследований были положены в основу новых способов переработки филлофоры: технологические процессы в качестве одного из основных приемов включали предварительную обработку сырья горячими щелочными растворами. Разные варианты такой обработки обуславливали различную степень модификации полисахарида филлофоры, что позволило получать высококачественные каррагинаны (Бойдык и др., 1978; Медведева и др., 1989), студнеобразующая способность которых в несколько раз выше таковой агароида: показатель прочности стандартного студня для некоторых из них превышал 1000 г, для агароида он составлял 200–300 г.

Филлофора ребристая шаровидной формы (*Ph. nervosa* sf. *sphaerica*), обитающая на Малом филлофорном поле (Каркинитский залив), синтезирует полисахарид, по химическому строению сходный с полисахаридом филлофоры ширококленистой формы. Однако он характеризуется несколько

большим содержанием к-каррагинана, большей регулярностью строения и, как следствие, обладает более высокой студнеобразующей способностью. В результате исследования было установлено, что щелочная модификация полисахарида этой водоросли не будет эффективной, поэтому технологический процесс ее переработки осуществляется преимущественно с помощью традиционных приемов обработки красных водорослей (Бойдык и др., 1987).

Интерес к изучению химического состава и технологических свойств филлофоры Броди вызван широкой распространенностью этой водоросли в СЗЧМ, где она обитала в промысловых количествах как в чистом виде, так и в ассоциациях с филлофорой ребристой. В результате многочисленных исследований структуры полисахарида филлофоры Броди установлено, что он также может быть отнесен к группе каррагинанов, однако имеет существенные структурные особенности. Высокое содержание сульфатных групп и их специфическое расположение в углеводной цепочке — при C_2 остатка 3,6-ангидрогалактозы — характеризует этот полисахарид как близкий к *i*-каррагинану (Усов, 1979). Студнеобразующая способность полисахарида филлофоры Броди незначительна, однако он обладает очень высокой загущающей способностью. Результаты исследований структурных особенностей этого полисахарида стали научным обоснованием технологических процессов переработки филлофоры Броди для получения ряда каррагинанов пищевого и технического назначения (Замбриборщ и др., 1987).

Ухудшение экологической ситуации в северо-западной части моря, связанное, в частности, с усилением антропогенного пресса на водную среду, вызвало резкое сокращение промысловых запасов черноморских филлофор. Наиболее критичным оказалось состояние запасов этой водоросли на Филлофорном поле Зернова в начале 1980-х годов, а в 1990—1992 гг. отмечалось дальнейшее их сокращение.

Исследования по культивированию филлофоры и других макрофитов начаты в регионе Черного моря с 1980-х годов. Главное внимание при этом уделено изучению способов культивирования таких макрофитов, как грацилярия (*Gracilaria*) и гелидиум (*Gelidium*), традиционно используемых в мировой практике в качестве ценных сырьевых источников для получения агаров. Однако при чрезвычайной ценности гелидиума, многие виды которого являются источником агаров наиболее высокого качества, трудности, связанные с решением вопросов таксономического характера, ограничивают развитие марикультуры этого ценного агарофита.

Грацилярия — один из наиболее значимых видов сырья для производства пищевых агаров. Она широко распространена во многих регионах мира, а также культивируется в тех морях, где это экономически выгодно.

Результаты многочисленных исследований грацилярии показывают, что содержание агара и его физико-химические свойства зависят от многих факторов, среди которых главными являются таксономическая принадлежность водоросли, условия среды обитания либо культивирования, регион произрастания. При этом природа и строение полимера играют важную роль в формировании свойств агара (Rebello et al., 1996, 1997). Однако, как считают японские исследователи, факторы, определяющие физические свой-

ства большинства полимерных систем, преимущественно обусловлены условиями переработки, а не молекулярным строением полимеров. Специфичные структурные особенности многих полисахаридов красных водорослей, в частности агаров, обеспечивают широкие возможности формирования заданных свойств этих полимеров в процессе технологической обработки водорослевого сырья и промежуточных продуктов.

Возросший в последние годы интерес к изучению черноморской грацилярии *Gracilaria verrucosa* (Huds.) Papenf. f. *procerrima* и *G. dura* (Ag.) J. Ag. связан с тем, что эту водоросль можно успешно культивировать в регионе Черного моря. Разработанные технологии, включающие плантационное выращивание водорослей, а также их культивирование в системах инженерного типа дают возможность получения значительного количества сырья с заданными технологическими характеристиками (Беляев, Миронова, 1997).

Для обоснования развития марикультуры грацилярии проведены многочисленные исследования химического состава этой водоросли, состава и свойств синтезируемого ею агара. Изучены технологические процессы переработки грацилярии и рекомендованы наиболее оптимальные условия получения агаров, которые по основным показателям соответствуют требованиям, предъявляемым к известным аналогам.

Результаты исследования химического состава грацилярии свидетельствуют о ее высокой технологической ценности. Водоросль синтезирует такие органические соединения, как сложные липиды, жирные кислоты, пигменты, витамины, белки, которые являются полноценными по аминокислотному составу и могут быть утилизированы с помощью технологий, разработанных для красных водорослей (Судьина и др., 1994; Микулич и др., 2002).

Среди органических соединений грацилярии много углеводов, преимущественная часть которых представлена структурными легкогидролизуемыми полисахаридами — основными составными компонентами агара. Содержание этих полимеров зависит от видовой принадлежности грацилярии, а также подвержено сезонным колебаниям. Так, наименьшее их количество водоросль синтезирует зимой, несколько больше — весной, достигая максимума в летние месяцы (например, для *G. dura* в июне оно составляет 51,9 %). Моносахаридный состав легкогидролизуемых полисахаридов идентичен для обоих видов грацилярии и представлен типичными для красных водорослей галактозой, глюкозой, арабинозой и ксилозой с преимущественным содержанием первых двух (Микулич и др., 2002).

Изучение структуры агаров из черноморской грацилярии показало, что значительная часть галактозных звеньев полимерных цепочек данного полисахарида метилирована в различных позициях (Усов, Иванова, 1990). Это обеспечивает их высокую студнеобразующую способность: по величине показателя прочности стандартного студня агара из черноморской грацилярии превосходят агар из дальневосточной грацилярии и даже бактоагар Дифко.

Однако известно, что агар из грацилярии используется преимущественно в пищевой технологии. Высокая температура застудневания растворов

этого полисахарида, связанная с наличием в его составе значительного количества метилированных производных, а также высокая студнеобразующая способность ограничивают его использование в медицине, микробиологии, где необходимы агары с более низкими показателями.

Главной задачей многочисленных исследований способов переработки черноморской грацилярии, проведенных ОФ ИнБЮМ, было получение максимально возможного количества (выхода) агара высокого качества. Отличительной особенностью таких исследований являлось то, что в их задачу входило не только улучшение технологических показателей процесса, но и достижение его максимальной экологической чистоты. Для этого были проведены многочисленные эксперименты по определению химического состава сточных вод — технологических растворов, образующихся на различных стадиях обработки грацилярии, изучению количества и ценности минеральных и органических соединений в отходах переработки.

Основные стадии получения агаров из красных водорослей, в том числе из грацилярии, приведены ниже:

- предварительная подготовка сырья, включающая замачивание, промывку водорослей водой либо обработку водными растворами химических реагентов при различных условиях с последующей промывкой;
- экстрагирование агара;
- очистка экстрактов;
- высушивание экстрактов.

Во многих современных технологиях получения промышленных агаров, в частности из грацилярии, предварительная обработка водорослей проводится концентрированными растворами щелочей при высокой температуре. Эффективность такой жесткой щелочной обработки, оцениваемая по количеству агара и его студнеобразующей способности, различна в зависимости от вида грацилярии, условий проведения процесса и среды обитания (Sasikumar et al., 1997): чем жестче эти условия, тем выше прочностные характеристики агара. Так, прочность 1,5%-го студня агара, экстрагированного из *Gracilaria blodgettii*, предварительно обработанной 8 н раствором NaOH, составляет $414 \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$, температура плавления достигает $101 \text{ }^\circ\text{C}$. Обработка *G. lemaneiformis* из Японского моря 7—10%-м раствором NaOH позволяет получать агар с прочностью студня $2056 \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$ (Rebello et al., 1996, 1997; Sasikumar et al., 1997).

Однако несмотря на преимущества обработки грацилярии и других красных водорослей горячими щелочными растворами, которая заключается прежде всего в увеличении студнеобразующей способности целевого продукта, этот прием экологически небезопасен: высокие температуры обработки, высокие концентрации щелочных растворов (в некоторых случаях более 30 %) обуславливают значительную загрязненность сточных вод. Разработанные способы очистки таких вод достаточно эффективны, однако требуют больших энергозатрат (Бойдык и др., 1987). Более приемлемы физико-химические способы, обеспечивающие практически полную очистку сточных вод (Микулич и др., 1997).

Процессам предварительной обработки и экстрагирования, условия проведения которых формируют необходимые свойства агара, уделено главное

внимание при исследовании технологических режимов переработки черноморской грацилярии.

Изучались жесткие режимы предварительной обработки грацилярии растворами гидроксида натрия, а также мягкие режимы, которые исключают применение щелочей и высоких температур. В работе использованы методы физического и математического моделирования: на экспериментальных установках осуществлены матричные планы экспериментов типа 2^3 и полуреплика 2^4 . При реализации первых варьируемыми факторами были концентрация обрабатываемого раствора гидроксида натрия ($X_1 = 0,5–2,0 \%$), температура ($X_2 = 60–90 \text{ }^\circ\text{C}$) и продолжительность обработки ($X_3 = 0,5–3,0 \text{ ч}$), концентрация экстрагента ($X_4 = 0,014–0,020 \text{ г-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$). Экстрагирование агара осуществляли в следующих условиях: экстрагент — разбавленный раствор серной кислоты (H_2SO_4), гидромодуль 25, температура экстракции $95–100 \text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность 3 ч.

Эффективность технологических режимов оценена по студнеобразующей способности экстрактов агара 1,5%-й концентрации (Упр) и степени извлечения (выходу) агара (Ув). Кроме того, для относительной оценки экологической чистоты процесса в качестве параметров оптимизации введены показатели, характеризующие степень загрязненности отработанных щелочных растворов — сухой остаток, химическое потребление кислорода (ХПК) — $У_{\text{хпк}}$. Это позволило оценить их вклад в общую оценку эффективности и оптимизировать экологические показатели данного процесса.

Результаты анализа уравнения (3.1) свидетельствуют, что обработка грацилярии горячими щелочными растворами положительно сказывается на студнеобразующей способности агара, которая возрастает в исследуемом диапазоне варьируемых факторов с 394 до 605 г. В то же время увеличение концентрации щелочного раствора, температуры и продолжительности обработки снижает выход агара (3.2). Такая зависимость характерна для процесса жесткой обработки грацилярии бородавчатой, проводимой в иных условиях, а также для других видов этой водоросли (Sasikumar et al., 1997). Одновременно с повышением жесткости ее обработки (увеличением значений всех факторов до верхнего уровня в исследуемом диапазоне их варьирования) резко возрастает загрязненность сточных вод, ХПК достигает $14\,919 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ (3.3):

$$У_{\text{пр}} = 466 + 30,2X_2 + 24,5X_3 + 35,2X_1X_4; \quad (3.1)$$

$$У_{\text{в}} = 14,6 - 0,89X_1 - 2,2X_2 - 0,71X_3 - 0,99X_1X_3 + 0,56X_4; \quad (3.2)$$

$$У_{\text{хпк}} = 10\,551 + 1174X_1 + 1659X_2 + 1154X_3 + 381X_2X_3. \quad (3.3)$$

Таким образом, несмотря на высокую эффективность жесткой щелочной обработки грацилярии, указанный прием экологически опасен, что может резко ограничить его использование.

В последующих экспериментах был изучен процесс предварительной обработки грацилярии, проведенной в менее жестких условиях. Обработку водоросли осуществляли щелочными растворами при температуре $18–20 \text{ }^\circ\text{C}$, затем проводили промывку и экстрагирование. Снижение температуры су-



щественно уменьшило загрязненность сточных вод. Однако технологические показатели, в частности студнеобразующая способность агара, были намного ниже, чем агара, выделенного в жестких условиях. В целом указанный способ охарактеризован как неэффективный.

Попытка исключения щелочных растворов на стадии предварительной обработки грацилярии была предпринята в следующей серии экспериментов. Водоросли промывали водопроводной водой; температура и продолжительность обработки исследованы в тех же диапазонах, что и в первой серии опытов.

Результаты анализа уравнений (3.4)—(3.6) свидетельствуют, что студнеобразующая способность агара в зависимости от условий обработки изменяется от 200 до 670 г, т. е. она значительно превышает таковую для агара, полученного с применением жесткой обработки. Выход агара из грацилярии также высок: за 3 ч экстракции при уменьшении температуры обработки до нижнего уровня и увеличении концентрации экстрагента он составляет 32 %. При этом загрязненность отработанных растворов существенно снижается: среднее значение ХПК сточных вод для исследованных режимов составляет 3379 мг · дм⁻³ против 10551 мг · дм⁻³ для аналогичного режима, включающего обработку грацилярии горячей щелочью:

$$Y_{\text{пр}} = 643 + 14,2X_1 + 13,2X_2 + 13,6X_1X_2 + 2,7X_1X_3; \quad (3.4)$$

$$Y_{\text{в}} = 23,4 - 3,7X_1 + 4,1X_3 - 3,5X_1X_2 - 3,1X_2X_3; \quad (3.5)$$

$$X_{\text{хпк}} = 3379 + 383,7X_1 + 229,2X_2 - 30,2X_1X_2. \quad (3.6)$$

Таким образом, жесткая предварительная обработка черноморской грацилярии, осуществляемая с помощью горячих и холодных щелочных растворов, не имеет преимуществ перед водной обработкой. Агар с высокой студнеобразующей способностью можно получать без применения щелочных реагентов, осуществляя промывку водорослей водой температурой не выше 60 °С. Данные режимы предварительной обработки были охарактеризованы как наиболее эффективные и экологически безопасные (Микулич, 1994; Микулич и др., 1997).

При исследовании процесса экстрагирования агара из черноморской грацилярии изучены такие параметры, как природа и концентрация экстрагента, рН, температура и кратность экстракции.

Известно, что снижение рН экстракции способствует увеличению выхода агара при всех комбинациях параметров процесса. Известно также, что частичный кислотный гидролиз некоторых агаров, проводимый в контролируемых условиях, улучшает их качество (Roleda et al., 1997). В связи с этим оптимальное значение рН экстрагента определяли с учетом того, что деструкция, которой подвержены макромолекулы агара в кислой среде, отсутствует. Установлено, что концентрация экстрагента (раствора серной кислоты) при экстрагировании агара из грацилярии должна быть ограничена значением 0,015 г-экв · дм⁻³, что обеспечивает рН экстракции 6,7—7,0. Дальнейшее повышение его концентрации (снижение рН) способствует увеличению выхода сухих веществ в экстракт, но приводит к частичной деструкции агара и уменьшению студнеобразующей способности.

При одинаковых условиях проведения процесса экстрагирования для *G. verrucosa* и *G. dura* отмечаются различные значения рН экстрагирующей среды, что, в свою очередь, сказывается на технологических показателях — концентрации экстракта, выходе сухих веществ и, в конечном итоге, на суммарном выходе агара и его студнеобразующей способности. Выход агара из *G. dura* значительно выше, чем из *G. verrucosa*. Более высокая степень извлечения агара из *G. dura* может свидетельствовать о лучшей его растворимости, т. е. о наличии в нем значительного количества низкомолекулярных фракций, что, возможно, и обуславливает более низкую студнеобразующую способность агара из грацилярии этого вида. Значительное увеличение выхода агара из грацилярии обоих видов достигается в результате последовательной (не менее 3 раз) экстракции.

Таким образом, при одинаковых условиях предварительной обработки и экстрагирования агар с наиболее высокой студнеобразующей способностью можно получить из *G. verrucosa*, а высокий выход агара, но с меньшей студнеобразующей способностью — из *G. dura*. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными о характеристике агара из индийской *G. dura*: выход агара из этой водоросли составляет 25–40 % массы сухой водоросли, студнеобразующая способность 200–260 г • см⁻² (Siddhanta et al., 1997).

При исследовании процесса экстрагирования агара из грацилярии показано, что в качестве экстрагента кроме разбавленного раствора серной кислоты можно использовать растворы органических кислот. В частности, применение раствора уксусной кислоты позволяет получить агар с высокой студнеобразующей способностью в количестве 40 % массы исходных водорослей.

Высокий выход агара (более 40 %) из грацилярии достигается также путем его многократной экстракции при избыточном давлении (температура 120 °С). Студнеобразующая способность такого агара достаточно высокая, однако она несколько ниже, чем для агара, извлеченного при атмосферном давлении. Поэтому можно утверждать, что технологические режимы экстрагирования агара при избыточном давлении и прочих равных условиях не имеют преимуществ перед режимами, где этот процесс осуществляется при температуре 95–100 °С.

В табл. IV.3.1 приведены химико-технологические показатели агаров из грацилярии, выделенных с помощью описанных выше способов, студнеобразователей из филлофоры и пищевого агара из анфельдии. Результаты сравнительного анализа свидетельствуют, что основные потребительские характеристики — студнеобразующая способность, температура застудневания растворов и плавления студней — агаров из грацилярии и таких студнеобразователей из филлофоры, как филлофорин и каррагинан, соответствуют требованиям, предъявляемым к пищевым студнеобразователям. Они могут быть рекомендованы для использования в пищевой промышленности — производстве кондитерских изделий, молочных, мясных, рыбных и других пищевых продуктов, а также их аналогов.

Таким образом, полученные результаты и их анализ позволяют сделать следующие выводы.



ТАБЛИЦА IV.3.1. Характеристика студнеобразователей, получаемых из красных водорослей

Показатель	Gracilaria		Phyllophora			Ahnfeltia	
	f. procerrima	f. dura	Филлофорин	Каррагинан пищевой (ТУ, 1987)	Агароид (ТУ, 1986)	Агар (ГОСТ, 1988)	
						I сорт	Высший сорт
Прочность, г водного студня сахарно-водного студня	500	250	1000	120	Не желирует	300	200
	1200	940	3700	2500	1800	1600	1400
Температура, °С плавления студня застудневания водного раствора	91	88	61	52	—	80	80
	45	42	23	18	—	30	30
Массовая доля, % зола общего азота	5,7	11,7	15,1	22,0	20,0	4,5	6,0
	0,57	0,72	5,4	6,0	6,2	0,2	0,4

Наибольший интерес представляет изучение состава, структуры и свойств основных биополимеров таких макрофитов Черного моря, как филлофора и грацилярия. Выявленные специфические структурные особенности полисахаридов этих водорослей обеспечивают их высокую технологическую пластичность. В зависимости от исходной структуры полисахаридов черноморских водорослей и условий технологической обработки можно получать из них широкий спектр целевых продуктов (агаров, каррагинанов) с разнообразными (заданными) физико-химическими свойствами.

Красная водоросль грацилярия — перспективный объект для культивирования и последующей переработки. Спектр агаров с высокой студнеобразующей способностью можно получать из этой водоросли, исключив жесткие условия обработки сырья: агрессивные химические реагенты и высокие температуры.

В целом результаты проведенных исследований полисахаридов красных черноморских водорослей филлофоры и грацилярии, структуры, свойств и способов их выделения свидетельствуют о высокой технологической ценности этих макрофитов как сырья для получения уникальных студнеобразователей и загустителей. При этом разработанные технологии их переработки высоко эффективны, экологически чистые и могут осуществляться в промышленных условиях.

3.3. Биохимический потенциал макрофитов

Одна из экологических проблем Черного моря — катастрофическое снижение запасов массовых и промысловых водорослей, в частности цистозеры и филлофоры. Эти водоросли синтезируют уникальные по строению и

свойствам полисахариды, обладающие высокой стабилизирующей способностью, и являются сырьем для производства альгината и каррагинана — агароида. Как следствие — прекращение функционирования заводов по производству альгината в Новороссийске, агароида — в Одессе, полная зависимость Украины от импорта этих видов продуктов.

Значение подобной продукции трудно переоценить. Стабилизаторы из водорослей обеспечивают заданное агрегатное состояние и, главное, устойчивость различных систем — растворов, пен, суспензий, эмульсий. Коммерческий интерес представляют наиболее ценные из них — агары, каррагинаны, альгинаты, которые используются как загущающие, желеобразующие, эмульгирующие компоненты.

Стабилизаторы, полученные из водорослей, широко применяют в пищевой, микробиологической, фармацевтической, текстильной, бумаго- и кожеобрабатывающей, нефтедобывающей и оборонной промышленности.

Мировое производство фикоколлоидов, в том числе агаров, каррагинанов, альгинатов составляет около 40 000 т с ежегодным оборотом свыше 300 млн долларов. Цены на эти продукты и водорослевое сырье во всем мире неуклонно растут. Так, стоимость агара, предназначенного для биохимических исследований, по данным трансконтинентальной корпорации Sigma, может варьировать от 16 до 40 дол. США за 100 г продукта.

Вследствие возрастающего спроса на сырье (красные и бурые водоросли) и получаемые из него продукты, многим из которых придан статус стратегических, каждому производителю обеспечен сбыт также и на внешнем рынке.

Бесспорно, в процессе разрешения комплекса экологических проблем Черного моря необходимо приложить все усилия для спасения и восстановления природных запасов ценных видов гидробионтов, в том числе красных водорослей, и прежде всего уникального естественного поселения филлофоры — Филлофорного поля Зернова, на что потребуются многие годы.

Реальная перспектива выхода Украины из сложившегося в этой области кризиса — марикультура ценных видов макрофитов. В настоящее время страна располагает отечественными биотехнологиями культивирования грацилярии и других водорослей, разработанными в ИнБЮМ НАН Украины (Беляев, Миронова, 1997).

Для обеспечения рентабельности марихозязств и производства основных продуктов — стабилизаторов — необходимо изучить и использовать все ценные компоненты культивируемого сырья и получить максимально широкий спектр приоритетной и коммерческой продукции.

Цель проводимых исследований — изучение биохимического потенциала и технологических свойств перспективных для культивирования красных черноморских водорослей, определение направлений их комплексного использования для обоснования создания высокоэффективных производств по выращиванию уникального сырья и изготовлению из него дефицитных продуктов.

Объекты исследований — филлофора *Phyllophora nervosa* (D.C.) Grev. sf. *latifolia* и грацилярия *Gracilaria verrucosa* (Huds.) Parenf.

При изучении биохимического потенциала водорослей применяли такие современные физико-химические методы исследований, как объемно-весовой анализ, хроматография, гельфильтрация, спектрометрия, колориметрия и др. Пищевую, биологическую и энергетическую ценность оценивали методами, рекомендованными ВОЗ. Переваримость основных биополимеров — полисахаридов и белков — определяли *in vitro* с помощью необходимых комплексов амилаз и протеаз.

Результаты исследования общего химического состава свидетельствуют о том, что сухое вещество водорослей представлено в основном органическими веществами: до 86 % в составе филофоры, до 94 % — грацилярии. Содержание в сухом веществе легкогидролизуемых полисахаридов составляет соответственно 40—46 и 35—38 %, сумма трудногидролизуемых полисахаридов и лигноподобных соединений — 10—12 и 12—14 %, «сырого» протеина — 22—24 %; на долю истинного белка при этом приходится 80 и 65 % соответственно. Содержание «сырого» жира в сухом веществе филофоры и грацилярии составляет 3—14 %, каротина в нативном веществе — 0,42 и 0,72 мкг · г⁻¹, минеральных веществ — 13—15 и 6—12 % соответственно. Энергетическая ценность 100 г сухого вещества филофоры 1300—1450, грацилярии - 1200—1300 кДж.

Мономерный состав легкогидролизуемых полисахаридов исследуемых водорослей представлен галактозой, глюкозой, арабинозой, ксилозой, однако преобладающим полисахаридом филофоры является галактогликан (/)-ряда — основа получаемого из филофоры гелеобразователя каррагинана, а грацилярии — галактогликан Z-ряда, наиболее ценный и эффективный природный гелеобразователь. Следует также отметить, что в образцах культивируемой грацилярии содержание галактозы более высокое, чем в дикорастущей водоросли, что позволяет предположить возможность получения большего выхода целевого продукта — агара из марикультуры.

Результаты исследования биологической ценности второго по значению биополимера водоросли — белка — свидетельствуют о том, что в его составе идентифицировано 18 аминокислот, в том числе все незаменимые и полунезаменимые. Их содержание у филофоры достигает 57—60 % общего количества в расчете на 100 г белка, у грацилярии — 47—50 %. Первой лимитирующей аминокислотой филофоры, в сравнении со стандартным белком казеином, является изолейцин, дефицит которого достигает 70—80 %, грацилярии — тирозин (дефицит 65—68 %). Заменяемые аминокислоты характеризуются оптимальным набором и соотношением, учитывая степень использования их людьми и наземными животными.

Липиды изучаемых объектов содержат большое количество ненасыщенных высших жирных кислот — до 60 %; на долю незаменимой олеиновой кислоты приходится 25—27 %, что свидетельствует о высокой биологической ценности липидов красных водорослей. Содержание биогенных макро- и микроэлементов в исследуемых водорослях как минимум на порядок превышает аналогичные показатели в наземных растениях, поэтому их можно рассматривать в качестве естественных минеральных премиксов. Особую ценность представляет комплекс микроэлементов (железо, медь, кобальт), регулирующих кроветворение, а уникальным является высокое со-

держание йода — микроэлемента, который участвует во всех жизненно важных обменных процессах человека, от рождения до глубокой старости. Содержание йода в 100 г сухого вещества филофоры достигает 0,25 г. Для покрытия суточной потребности человека в этом микроэlemente достаточно употребить 0,1 г сухой либо 0,5 г сырой водоросли. Важно отметить и тот факт, что большая часть йода в водорослях присутствует в наиболее биологически активной форме — в связи с белком, а именно в составе йодтирозина и йодтироксина, основных элементов гормонов щитовидной железы.

Однако органический комплекс красных водорослей малодоступен для ферментной системы человека и наземных животных. Степень переваримости полисахаридов достигает лишь 30—35, белков — 8—10 % вследствие специфичности строения биополимеров и наличия недоступных типов связи между мономерами. Так, в составе легкогидролизуемых полисахаридов красных водорослей преобладают нетипичные мономеры — галактоза и ксилоза, связанные между собой малодоступными связями: а -»(1 -» 3); р -> (1 -> 3); р -» (1 -» 4). Основная масса белков принадлежит к гликопротеинам с недоступными пептидазам сложноэфирными и О-гликозидными связями. Эти данные свидетельствуют о необходимости разработки специальных технологических приемов, позволяющих расфракционировать потенциально ценные компоненты водорослей и рационально их использовать.

Результаты собственных исследований и анализ литературы о строении и свойствах биополимеров водорослей позволили определить возможность модификации их структуры, выявить зависимость выхода и качества продукта от условий обработки, варьировать свойства готового продукта.

При исследовании технологических свойств водорослей, разработке новых процессов переработки либо совершенствовании традиционных технологий мы руководствовались основными экологическими принципами: ресурсосбережение в результате комплексного использования сырья, снижение водопотребления и экологическая чистота процесса переработки.

Так, доказана возможность получения из черноморской грацилярии высококачественного агара на уровне мировых стандартов с использованием мягких, экологически безопасных режимов обработки и исключением из технологического процесса жесткой щелочной предварительной обработки, применяемой в мировой практике для обработки данного вида сырья (Микич, 1994).

Мы разработали и апробировали ряд технологических приемов утилизации отходов, образующихся в процессе производства студнеобразователей:

- обогащение обезагаренных водорослей молочнокислыми бактериями и получение лечебно-профилактического продукта — эубиотика (Бойко, 1999);
- биотрансформация неиспользованных в процессе экстракции агароида и неусвояемых биополимеров водорослей (белков, трудногидролизуемых полисахаридов, лигноподобных соединений) методом твердофазной ферментации в мицелий микромицетов и получение легкоусвояемого белково-витаминно-минерального кормового продукта (Бойко и др., 1995);

- кислотный гидролиз отходов и получение кормового препарата аминокислот и пептидов (Медведева и др., 1975).

На стадии предварительной обработки водорослей рационально выделение ценных биологически активных веществ: пигментов, в том числе каротиноидов, полиненасыщенных жирных кислот, йодобелковых соединений для производств фармацевтических, ветеринарных и лечебно-профилактических препаратов.

Так, ценнейший йодаминокислотный комплекс водорослей мы использовали для получения комбинированного лечебно-профилактического пищевого продукта — мидийно-водорослевого кислотного гидролизата, что позволило расширить его лечебные свойства и область использования (Бойко и др., 1998).

Анализ научно-технической литературы и результаты исследований позволяют сделать заключение о том, что Украина располагает научным потенциалом и отечественными разработками, которые дают возможность решить ряд экологических, экономических и социальных проблем, связанных с Черным морем, с помощью марикультуры красных водорослей, производства по переработке этого ценнейшего сырья, выпуска на его основе дефицитной приоритетной и коммерческой продукции — стабилизаторов, лечебно-профилактических пищевых и кормовых продуктов.

3.4. Утилизация мидийного сырья

Структура Черного моря и функции экосистемы претерпевают глубокие негативные изменения, о чем свидетельствуют такие факты, как увеличение средней биомассы одноклеточных водорослей, выражающееся в «цветении» воды, заморы донной фауны, массовая гибель и даже исчезновение ценных видов морских организмов.

Однако некоторые гидробионты, в частности мидии (*Mytilus galloprovincialis*), по-прежнему являются наиболее массовыми, промысловыми и перспективными для культивирования. Многолетние исследования ОФ ИнБЮМ показали возможность создания в эвтрофированных прибрежных водах СЗЧМ высокоэффективных марихозяйств производительностью до 500 т мидии-сырца с одноквартальной установки «Риф» при плотности постановки — 1 коллектор на 1 м² (Зайцев, Иванов, 1986).

Вследствие массового оседания личинок на различных субстратах и конструкциях, высокой биопродуктивности в исследуемом регионе, а также уникальной способности фильтровать и улучшать качество морской воды данный объект представляется перспективным для использования в качестве биофильтра в системах гидробиомелиорации.

Цель проводимых в течение 1990—2002 гг. исследований, в том числе сезонных, — изучение питательной и пищевой ценности, санитарно-гигиенических и технологических свойств, токсикологической безопасности мидийного сырья, добываемого в эвтрофированных водах с естественных поселений и искусственных конструкций, определение направлений комплексного его использования. Исследовано сырье из следующих районов: 8-я станция Большого Фонтана, мидии естественных поселений на камени-

стом грунте на глубине 10 м; 16-я станция Большого Фонтана, мидии, выращенные на установках «Риф» в 800 м от берега на глубине 4—10 м; Каркинитский залив, обрастатели металлических буровых опор на глубине 7 м; Малый Аджалыкский, Тилигульский и Сухой лиманы, донные поселения мидий на глубине от 1,5 до 8 м.

По технологическим показателям мидийное сырье из СЗЧМ можно охарактеризовать следующим образом: в зависимости от места, глубины, сезона добычи сырья уровень загрязняющих примесей может колебаться от 5 до 29 % изымаемой массы; выход товарной мидии с размером створок более 40 мм может составлять 40—80 %, нетоварной (менее 40 мм) — 20—40 %; выход мяса — 8—20 %, мидийного бульона, образующегося при бланшировании мидий, — 11—20, створок — до 20—30 %.

Питательная ценность мяса мидии, добытой в изучаемых районах, характеризуется следующими показателями: содержание сухих веществ 22—30 %, «сырого» протеина — 17—22 %; последний состоит из белка — 85—90 %, «сырого» жира — 2—4, углеводов — 1,7—4,5, минеральных веществ — 1,6—2,2 %, калорийность 100 г мяса 450—530 кДж. В расчете на сухое вещество содержание протеина составляет 65—80%, жира— 8—13, углеводов — 6—15, минеральных веществ — 6,0—7,5 %, калорийность 100 г сухого вещества 1745—1820 кДж.

Результаты исследований пищевой ценности мяса мидий свидетельствуют о высоких пищевых и диетических достоинствах данного продукта. Качество белка изучали по показателям, рекомендованным ФАО/ВОЗ в сравнении со стандартным белком казеином. В составе белка мидии определено 18 аминокислот, в том числе все незаменимые и полунезаменимые, содержание которых достигает 45—50 %. Первой лимитирующей аминокислотой является изолейцин, второй — валин, третьей — лейцин, дефицит которых по отношению к казеину составляет соответственно 32, 28 и 17 %. Заменяемые аминокислоты характеризуются оптимальным набором и соотношением, учитывая степень использования их человеком и наземными животными в соответствии со схемой Рекцигля (FAO/WHO, 1967).

По содержанию биогенных макро- и микроэлементов, рекомендованных ФАО/ВОЗ, пищевые достоинства мяса мидий можно оценить очень высоко. Данный продукт является концентратом микроэлементов по сравнению с мясом рыб и наземных животных. Именно такой статус — концентраты — придают некоторым морским организмам, содержание микроэлементов в которых на порядок и более выше, чем в наземных животных. Эти необходимые для организма людей биологически активные вещества участвуют в регуляции всех видов обмена и в важнейших физиологических и биохимических процессах. Во влажном натуральном мясе мидий в зависимости от возраста, физиологического состояния и сезона их сбора содержание ($\text{мкг} \cdot \text{г}^{-1}$) никеля составило 0,9—2,4, меди — 1,7—2,8, цинка — 40,2—52,6, марганца — 10,3—16,5, железа — 52,6—83,7, алюминия — 29,0—40,5, кобальта— 0,75—1,00, хрома— 1,5—3,8, ванадия— 1,2—1,6. Содержание биогенных макроэлементов ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$) было следующим: калия — 1,15—1,35, натрия — 1,8—2,9, кальция — 1,1 — 1,5, магния — 0,85—0,93.

Проведенные в СЗЧМ исследования качества мидийного сырья установили, что лучшими технологическими показателями и более высокой пи-

щевой ценностью характеризуется сырье, собранное в осенне-зимний сезон с искусственных конструкций в толще воды на глубине 2—4 м.

По питательной и пищевой ценности мясо мидий исследуемого региона соответствует качеству сырья, которое добывается с естественных поселений либо культивируется в экологически благополучных регионах и используется для получения пищевой деликатесной, диетической и лечебной продукции (Кизеветтер, 1973). При этом токсикологические исследования выявили, что содержание регламентируемых металлов (цинка, железа, олова, ртути, свинца, кадмия, хрома), мышьяка, основных хлор-, фосфор- и азотсодержащих пестицидов в мясе и продуктах переработки мидий не превышало ПДК и максимально допустимого уровня (МДУ).

Полученные результаты санитарно-гигиенических исследований оказали решающее значение на выбор способов использования данного сырья. Локально, в основном в районе м. Большой Фонтан, акватории загрязнены неочищенными хозяйственно-бытовыми стоками станции «Южная», что приводит, особенно в летне-осенний сезон, к высокой обсемененности мидий патогенной микрофлорой. Так, содержание клеток *Escherichia coli* в 1 г сырого вещества мяса мидий достигало в районе с. Григорьевка $0,9 \cdot 10^9$, с. Сычавка $—0,2—0,7 \cdot 10^9$, с. Санжуйка $— 0,3 \cdot 10^9$, м. Большой Фонтан $— 7,5—8,5 \cdot 10^9$. Проваривание мидий в кипящей воде в течение 5—10 мин обеспечивает полную элиминацию бактерий кишечной группы и галофильной виброфлоры, снижает общую микробную обсемененность до единичных клеток на 1 см³ гомогената мяса моллюсков.

Наиболее рациональным направлением по переработке мидийного сырья, основным источником загрязнения которого является бактериальное, представляется кислотный либо щелочной гидролиз. Термо- и хемодеструкция, происходящие в процессе гидролиза, обеспечивают полное устранение всей аккумулированной мидиями патогенной микрофлоры.

Именно в этом направлении были проведены технологические исследования и разработаны модифицированные варианты получения из мидийного сырья СЗЧМ кислотных гидролизатов, аналогичных широко известному лечебно-профилактическому пищевому продукту МИГИ-К (Рехина и др., 1994). Установлено, что гидролизаты проявляют более высокую биологическую активность по сравнению с мясом мидий, обладают свойствами радиопротекторов и стимуляторов функций кроветворной и иммунной систем, повышают общую резистентность организма (Гончаренко и др., 1995).

Разработанные в ОФ ИнБЮМ модификации, в том числе кислотно-щелочной мидийный гидролизат, мидийно-водорослевый гидролизат (Бойко и др., 1998), дают возможность полностью утилизировать мидийное сырье, как товарное, так и нетоварное, и образующийся при бланшировании мидий бульон, а также обогатить гидролизат биологически активными веществами водорослей, в частности лечебными дозами йода, что позволяет повысить антиоксидантную активность продукта и расширить область его использования, например в геронтологии и гериатрии.

Присутствие в мидиях широкого спектра веществ, обладающих потенциальными лечебными свойствами (иммунностимулирующими, противо-

опухолевыми, антиоксидантными) определяет в настоящее время общую тенденцию: использование моллюсков по более приоритетному направлению — получению ряда ценных лечебных и лечебно-профилактических пищевых продуктов и препаратов (Гурин, Ажгихин, 1981).

Для Украины такое направление особо актуально. Спектр и масштабы заболеваний в Украине связаны не только с возрастающей угрозой глобального экологического загрязнения среды обитания; они существенно скорректированы трагическими последствиями аварии на ЧАЭС. Это патология тканей, органов и систем, в первую очередь страдающих как от прямого, так и от инкорпорированного облучения, — крови, эпителия кишечника, щитовидной и половых желез. По прошествии 10—15 лет со дня аварии возникшие проблемы усугубились в результате возрастания инкорпорированного (внутреннего) облучения пострадавших накопленными в костной ткани радионуклидами. В связи с этим увеличивается потребность не только в медикаментах, помогающих организму человека бороться с последствиями внешней радиации (первого источника), но и в природных препаратах, продуктах питания, которые обладают протекторными свойствами против внутреннего облучения, способны выводить из организма радионуклиды, ионы тяжелых металлов и другие токсические вещества, стимулировать иммунитет и кроветворение, повышать общую резистентность организма. В этом плане значительный интерес представляют гидролизаты (Гончаренко и др., 1995).

Таким образом, учитывая социально-экологические проблемы Украины и исследуемого региона, является целесообразным использование ценного природного сырья мидий из северо-западной части моря по приоритетному направлению — производству медпрепаратов и лечебно-профилактических пищевых продуктов. Украина имеет возможность получать из мидийного сырья ассортимент природных социально значимых продуктов, обладающих широким спектром лечебных свойств.

При исследовании рынка продуктов из мидий на примере ферментативного гидролизата (Биполана) с учетом норм потребления, продолжительности приема и численности населения, подвергшегося радиоактивному облучению (5 млн человек), потребность в данном продукте составляет 1750 т. Нормы потребления приведены в работе Н.В. Наумовой и А.Х. Козыряцкой (1999).

С учетом необходимости оздоровления населения, занятого на производствах с тяжелыми и вредными условиями труда, получающего радио- и химиотерапию, проживающего на территориях, пострадавших от последствий различных техногенных катастроф, потребность в подобных продуктах практически не ограничена.

При организации в СЗЧМ марихозяйств по выращиванию мидий либо биомелиоративных систем, основным видом обрастателей которых будут эти моллюски, с 1 км² акватории можно получать как минимум до 200 т мидий. Комплексное безотходное использование сырья дает возможность получать из каждой тонны до 100 кг мидийного мяса и 200 кг бульона, из них — до 120 кг гидролизата, из створок — 175 кг минеральной кормовой муки и крупки, из остатка после гидролиза — 40 кг белково-минеральной кормовой пасты.

3.5. Биологически активные вещества культивируемых мидий

Как известно, черноморская мидия *Mytilus galloprovincialis*, наиболее часто культивируемая, — богатый источник биологически активных веществ, которые можно использовать для приготовления лечебных (витамин Д₃, витамин Е, витамин К, витамин РР, витамин В₁₂, витамин В₆, витамин В₂, витамин В₁, витамин С, витамин А, витамин Д₂, витамин Д₃, витамин Д₄, витамин Д₅, витамин Д₆, витамин Д₇, витамин Д₈, витамин Д₉, витамин Д₁₀, витамин Д₁₁, витамин Д₁₂, витамин Д₁₃, витамин Д₁₄, витамин Д₁₅, витамин Д₁₆, витамин Д₁₇, витамин Д₁₈, витамин Д₁₉, витамин Д₂₀, витамин Д₂₁, витамин Д₂₂, витамин Д₂₃, витамин Д₂₄, витамин Д₂₅, витамин Д₂₆, витамин Д₂₇, витамин Д₂₈, витамин Д₂₉, витамин Д₃₀, витамин Д₃₁, витамин Д₃₂, витамин Д₃₃, витамин Д₃₄, витамин Д₃₅, витамин Д₃₆, витамин Д₃₇, витамин Д₃₈, витамин Д₃₉, витамин Д₄₀, витамин Д₄₁, витамин Д₄₂, витамин Д₄₃, витамин Д₄₄, витамин Д₄₅, витамин Д₄₆, витамин Д₄₇, витамин Д₄₈, витамин Д₄₉, витамин Д₅₀, витамин Д₅₁, витамин Д₅₂, витамин Д₅₃, витамин Д₅₄, витамин Д₅₅, витамин Д₅₆, витамин Д₅₇, витамин Д₅₈, витамин Д₅₉, витамин Д₆₀, витамин Д₆₁, витамин Д₆₂, витамин Д₆₃, витамин Д₆₄, витамин Д₆₅, витамин Д₆₆, витамин Д₆₇, витамин Д₆₈, витамин Д₆₉, витамин Д₇₀, витамин Д₇₁, витамин Д₇₂, витамин Д₇₃, витамин Д₇₄, витамин Д₇₅, витамин Д₇₆, витамин Д₇₇, витамин Д₇₈, витамин Д₇₉, витамин Д₈₀, витамин Д₈₁, витамин Д₈₂, витамин Д₈₃, витамин Д₈₄, витамин Д₈₅, витамин Д₈₆, витамин Д₈₇, витамин Д₈₈, витамин Д₈₉, витамин Д₉₀, витамин Д₉₁, витамин Д₉₂, витамин Д₉₃, витамин Д₉₄, витамин Д₉₅, витамин Д₉₆, витамин Д₉₇, витамин Д₉₈, витамин Д₉₉, витамин Д₁₀₀) и лечебно-профилактических препаратов (Морозова, Кандюк, 1995; Кандюк, 1999).

Проведенные совместно с Институтом биохимии НАН Украины (к.б.н. Р.П. Морозова) исследования показали, что мясо мидий содержит большое количество липидных соединений, ценных белков, жиро- и водорастворимых витаминов, каротиноидов, углеводных компонентов и др. Мы разработали безотходную технологию производства биологически активных веществ из мидий и способ получения кристаллических препаратов 7-дегидрохолестерина и холестерина.

Краткое описание технологического процесса. Технология переработки сырья состоит из нескольких стадий: промывка и сортировка, измельчение, отделение мяса от створки, щелочной гидролиз, экстракция биологически активных веществ, отгонка растворителя, кристаллизация стерина, выделение фракций производных стерина, холестерина и провитаминов Д₃, а затем жирных кислот, каротина, пептидов и свободных аминокислот.

После гидролиза, экстракции биологически активных веществ и кристаллизации стерина приступают к выделению производных стерина. Полученные кристаллы представляют собой смесь стерина, основными компонентами которой являются холестерин и 7-дегидрохолестерин, минорными компонентами — пероксистеринами. Эта фракция трудноразделима, в связи с чем подвергается ацелированию и дальнейшей очистке.

После разделения ацетатов чистоту полученных стерина проверяли методом тонкослойной хроматографии на оксиде алюминия, импрегнированном азотнокислым серебром. Содержание холестерина определяли с помощью химической реакции Либермана—Бурхарда (Moore, Baumann, 1952), содержание 7-дегидрохолестерина — спектрофотометрическим методом (Яхимович и др., 1974).

Спиртовый гидролизат, оставшийся после экстракции гексаном, упаривают до 1/3 первоначального объема, нейтрализуют уксусной кислотой и экстрагируют петролейным эфиром (фракция 40—70 °С). Экстракт фильтруют через безводный сульфат натрия и упаривают в вакууме досуха.

Водно-спиртовой остаток после всех экстракций осаждают трихлоруксусной кислотой и центрифугируют. Осажденные пептиды отмывают, а центрифугат используют для получения свободных аминокислот.

Провитамин А (р-каротин) получают из неомыляемой фракции после кристаллизации стерина. Смолку подвергают очистке с помощью колонной хроматографии, а затем кристаллизуют р-каротин. В этой же фракции содержатся витамины А, Д и Е.

Результаты исследования липидной фракции. Из липидных компонентов, которые составляют 2,0—2,5 % сырой и 18—20 % сухой массы сырья, идентифицированы следующие классы: углеводороды + эфиры стерина; метил-

эферы жирных кислот + триглицериды; жирные кислоты; метилстерины (C_{29} - и C_{30} -стерины); C_{28} -стерины; C_{27} -стерины; перокси- и эпоксистерины; оксистерины; фосфолипиды + протеолипиды + жирорастворимые витамины + каротиноиды.

Фракция, из которой получены стерины, составляет 0,4–0,5 % сырой массы сырья и представляет собой смесь следующих соединений: сквален, метилстерины, C_{27} -стерины (холестерин + провитамины D_3), перокси- и эпоксистерины, оксистерины, витамины А, Д, Е, каротиноиды, следы свободных жирных кислот и их метиловых эфиров.

Выход стеринов из этой фракции достигает 30–35 %. Содержание провитамина D_3 в стериновой фракции составляет 15–20, содержание холестерина — 45–50 %.

Фракция жирных кислот представляет собой концентрат данных веществ с небольшими примесями стеринов, их выход — 0,96 % сырой массы сырья и 4,5–5 % сухой. В состав входят насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, которые применяются в медицине и сельском хозяйстве.

На долю пигментов (фракция каротиноидов) приходится примерно 2,2 %. Из этой фракции можно получить кристаллический р-каротин, который является прекрасным противоожоговым препаратом, восстанавливающим до 90 % пораженной кожи.

Фракция пептидов и свободных аминокислот представляет интерес для косметической, фармацевтической и пищевой промышленности.

Минеральная крупа из створок мидии используется в качестве минеральной кормовой добавки для сельскохозяйственных животных и птицы.