

Технология переработки
водных биоресурсов

УДК 665.939.351:57.087.1

Ранжирование красных водорослей-агарофитов по критериям их качества с применением методов математического анализаТ.А. Игнатова¹, А.В. Подкорытова¹, А.И. Усов², Т.В. Родина¹¹Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии (ФГБНУ «ВНИРО»), г. Москва²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ФГБНУ «ИОХ им. Н.Д. Зелинского»), г. Москва

E-mail: ignatovavniro@yandex.ru

Качество сырья красных водорослей-агарофитов изменяется в зависимости от их вида, условий роста или культивирования. В связи с этим возникают трудности при оценке их качественных показателей. Показаны результаты исследований выхода полисахаридов водорослей, моносахаридного состава и физических свойств 1,5%-ных гелей водных растворов агаров различных агарофитов. Научно-обосновано использование для расчёта критериев качества водорослей таких показателей как выход агара и прочность его геля. Используя данные по выходу агара и прочности его геля, проведены расчеты критериев качества водорослей с использованием методов детерминированной комплексной оценки (метод «сумм», метод «суммы места», метод «средней геометрической величины», метод «расстояний», способ «многомерного сравнительного анализа»). Показано, что для расчёта комплексных критериев качества водорослей при получении природного агара целесообразно применять метод «расстояний», а при получении модифицированного агара — способ «многомерного сравнительного анализа». Предложена шкала ранжирования водорослей для определения их качества и способов переработки.

Ключевые слова: водоросли-агарофиты, критерии качества, ранжирование, математические методы.

ВВЕДЕНИЕ

Красные водоросли-агарофиты широко распространены географически и представлены водорослями *Gracilaria* (более 150 видов), *Gelidium* (не менее 10 видов) и *Ahnfeltia* (2 вида). Главным полисахаридом красных водорослей-агарофитов является агар, который получают из них в промышленных масштабах. Агар это — коммерчески важный полисахарид,

который широко применяют в пищевой промышленности, биотехнологии, медицине и микробиологических исследованиях [Кизеветтер и др., 1981; Подкорытова, 2005; Hong et al., 2007]. По данным ФАО на 2015 г. 98,7% красных водорослей производится методами аквакультуры, что составляет около 18 млн тонн. На долю агарофитов приходится 22% от всего объёма аквакультуры красных водорослей

[Статистика мирового рыболовства: Мировое производство..., 2017; Статистика мирового рыболовства: Мировые уловы..., 2017]. Свойства агара в большей степени зависят от вида и рода красных водорослей агарофитов, а также от возраста, места и условий произрастания. Все это обуславливает непостоянство состава и свойств полисахаридов, что приводит к необходимости проведения регулярных исследований химико-технологических характеристик агарофитов [Daugherty, 1988; Yenigül, 1993; Chirapart, 1995; Rebello et al., 1997; Sasikumar, 1997; Givernaud et al., 1999; Игнатова и др., 2009; Игнатова, Подкорытова, 2010].

В связи с этим очевидна необходимость разработки критериев качества водорослей, которые могут стать главными в комплексной системе обеспечения качества водорослей.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

В качестве объектов исследований использованы 14 образцов красных водорослей, относящихся к восьми видам (табл. 1).

При проведении собственных исследований экстрагирование агара из каждой навески водоросли проводили дважды. Полученные экстракты объединяли, центрифугировали при 6000 тыс. об/мин и температуре 80–90 °С в течение 30 мин. Очищенные экстракты охлаждали при 20±2 °С в течение 5 ч. Гели резали на кусочки, замораживали при температуре минус 20±2 °С, в течение 24 ч. Затем гели размораживали, отделяли от коагеля талые воды прессованием. В коагелях определяли содержание сухих веществ по ГОСТ 26185.

Выход агара рассчитывали по формуле:

$$\eta = \frac{m_{\text{коа}} \times X_{\text{сух}}}{m_{\text{вод}}}, \quad (1)$$

где η — выход агара, %; $m_{\text{коа}}$ — масса коагеля, г; $m_{\text{вод}}$ — масса водоросли, взятая для выделения агара, г; $X_{\text{сух}}$ — содержание сухих веществ в коагеле, %.

Коагель агара использовали для приготовления 1,5%-ного водного раствора. Оценку прочности, температуры плавления и гелеобразования гелей 1,5%-ного водного раствора агара проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 26185.

За содержание агара в водорослях принимали сумму содержания галактозы и 3,6-ангидрогалактозы, определяемые с помощью количественной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе Hewlett-Packard 5890А после восстановительного гидролиза образцов биомассы водорослей, с учётом поправочного коэффициента, найденного при построении калибровочного графика для заведомого Бакто-агара Дифко. Восстановительный гидролиз образцов биомассы водорослей проводили по методу [Усов, Элашвили, 1991].

Моносахаридный анализ полисахаридных препаратов проводили методом их полного кислотного гидролиза [Усов, Элашвили, 1991], а затем осуществляли перевод освободившихся нейтральных моносахаридов в ацетаты полиолов, которые количественно анализировали с помощью ГЖХ на хроматографе Hewlett-Packard 5890А по методике [Слонекер, 1975]. Идентификацию пиков на хроматограммах проводили сравнением с заведомыми образцами ацетилированных полиолов.

Таблица 1. Образцы водорослей, использованные в качестве объекта исследований

№ образца	Наименование вида	Автор и год описания вида	Место сбора
1	<i>Gracilaria blodgettii</i>	Harvey, 1853	
2	<i>G. tenuistipitata</i>	C.F.Chang & B.M. Xia, 1976	Социалистическая Республика Вьетнам
3	<i>G. firma</i>	Chang & Xia, 1976	
4	<i>Gracilariopsis bailinea</i>	J.Zhang & B.M. Xia, 1991	
5	<i>G. dura</i>	(C. Agardh) J. Agardh, 1842	Черное море, Россия
6	<i>Celidium amansii</i>	Okamura, 1934	Южная Корея
7	<i>Ahnfeltia plicata</i>	(Hudson) E.M. Fries, 1836	Белое море, Россия
8	<i>Ahnfeltia tobuchiensis</i>	(Kanno & Matsubara) Makienko, 1970	о. Сахалин, лагуна Буссе, Охотское море, Россия

Для обоснования критерия качества агарофитов были использованы как собственные, так и зарубежные научные данные о содержании агара в водорослях и прочностей их гелей 1,5% растворов. Всего было проанализировано 85 образцов красных водорослей, представленные 50-ю видами, в число которых входят и отечественные агарофиты.

Расчёт критериев качества водорослей-агарофитов по методу «сумм» проводили в соответствии с формулой 2 [Дягель, 2005; Лысенко, 2009].

$$K_j = \sum_{i=1}^n k_i \frac{x_{ij}}{x_{i\alpha}}, \quad (2)$$

где K_j — критерий для j -го образца водоросли; k_i — коэффициент значимости i -го показателя в системе оценочных показателей (на основании мнения экспертов ФГБНУ «ВНИРО» для проведения расчётов были выбраны весовые коэффициенты: выход полисахарида — 0,25, прочность геля агара — 0,75); x_{ij} — значение i -го показателя для j -го образца; $x_{i\alpha}$ — значение i -го показателя для образца эталона (на основании многочисленных данных отечественной и зарубежной литературы в качестве водоросли-эталона была принята условная водоросль с максимальными значениями выхода полисахарида — 60% и прочностью геля 1,5% растворов — 2000 г/см²).

Расчёт критериев качества водорослей по методу «сумм мест» проводили в соответствии с формулой 3 [Дягель, 2005; Лысенко, 2009].

$$K_j = \sum_{i=1}^n p_{ij}, \quad (3)$$

где K_j — критерий для j -го образца водоросли; p_{ij} — место j -го образца водорослей в ряду ранжирования по i -му показателю с учетом коэффициентов значимости показателя в системе оценочных показателей. Значения коэффициентов значимости аналогично как для формулы 2.

Расчет критериев качества водорослей по методу «средней геометрической величины» проводили в соответствии с формулой 4 [Дягель, 2005; Лысенко, 2009].

$$K_{ij} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n a_{ij}} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n \frac{x_{ij}}{x_{i\alpha}}}, \quad (4)$$

где K_j — критерий для j -го образца водоросли; a_{ij} — коэффициент, присвоенный значению i -го показателя качества для j -го объекта; x_{ij} — значение i -го показателя для j -го образца; $x_{i\alpha}$ — значение i -го показателя для образца эталона. Значения показателей для образца эталона аналогично как для формулы 2.

При расчёте критерия по методу «расстояний» вначале определяли коэффициенты по каждому показателю как отношение его значения к эталонному показателю. Затем рассчитывали критерий качества водорослей с учётом весовых коэффициентов по формуле 5 [Дягель, 2005; Лысенко, 2009].

$$K_j = \sqrt{\sum_{i=1}^n k_i \left(1 - \frac{x_{ij}}{x_{i\alpha}}\right)}, \quad (5)$$

где K_j — критерий для j -го образца водоросли; k_i — коэффициент значимости i -го показателя в системе оценочных показателей; x_{ij} — значение i -го показателя для j -го образца; $x_{i\alpha}$ — значение i -го показателя для образца эталона. Значения коэффициентов значимости и показателей для образца эталона аналогично как для формулы 2.

После расчёта критерий для каждого образца водорослей проводили их ранжирование по данному показателю.

Расчёт критериев качества водорослей по способу «многомерного сравнительного анализа» проводили в соответствии с формулой 6 [Дягель, 2005; Лысенко, 2009].

$$K_j = \sqrt{\sum_{i=1}^n k_j a_{ij}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n k_j \frac{x_{ij}}{x_{i\alpha}}}, \quad (6)$$

где K_j — критерий для j -го образца водоросли; k_i — коэффициент значимости i -го показателя в системе оценочных показателей; a_{ij} — коэффициент, присвоенный значению i -го показателя качества для j -го объекта; x_{ij} — значение i -го показателя для j -го образца; $x_{i\alpha}$ — значение i -го показателя для образца эталона. Значения коэффициентов значимости и показателей для образца эталона аналогично как для формулы 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для обоснования выбора показателей, которые могут быть основой для расчета кри-

териев качества агрофитов, проведены исследования по определению выхода агара, его моносахаридного состава и физических свойств его гелей.

Одними из качественных показателей для красных водорослей-агарофитов может являться молярное соотношение 3,6-ангидрогалактозы к галактозе (А/Г), которое является маркером регулярности структуры [Rees, 1969; Усов, 2001]. В таблице 2 представлены данные соотношения А/Г для некоторых видов красных водорослей.

Значение молярного соотношения 3,6-ангидрогалактозы к галактозе для водорослей родов *Gracilaria*, *Gracilariopsis* составляет от 0,19 до 0,58 и ниже по сравнению с агарами из *A. tobuchiensis* (0,61), *A. plicata*

(0,73), *Gelidium amansii* (0,79) и некоторыми образцами *Gr. bailinea* (0,62–0,74), что указывает на нерегулярность строения полисахарида в этих образцах, особенно это ярко выражено для *G. tenuistipitata* (А/Г 0,19–0,43) (табл. 2).

Для повышения регулярности структуры полисахарида применяют щелочную обработку водорослей. В результате данной обработки происходит отщепление 6-сульфата в остатке галактозы и замыкания 3,6-ангидроцикла, что в дальнейшем приводит к повышению прочности геля агара [Усов, 2002]. Таким образом, в технологическом процессе при переработке водорослей с применением щелочи получают агар модифицированный, а без применения щелочи — природный. На основании значения

Таблица 2. Характеристика моносахаридного состава красных водорослей-агарофитов в зависимости от их вида и места сбора

Вид водоросли	Место сбора	Содержание, % от навески						А/Г*
		2-О-метил-3,6-ангидрогалактозы	3,6-ангидрогалактозы	6-О-метилогалактозы	галактозы	галактозы	агара	
<i>A. tobuchiensis</i>	Дальний Восток, о. Сахалин, лаг. Буссе	1,25	6,04	–	4,36	13,17	20,5	0,61
<i>A. plicata</i>	Белое море	–	12,0	0,26	7,65	18,55	38,67	0,73
<i>Gelidium amansii</i>	Южная Корея, о. Чеджу	0,52	15,40	0,45	5,15	23,74	40,1	0,74
<i>G. dura</i>	Черное море	–	7,75	8,26	5,08	7,75	33,9	0,57
<i>Gracilaria spp.</i>	Крым, з. Судакский, мыс. Коба-Кая, Черное море	–	7,70	8,10	6,40	19,60	35,4	0,32
<i>G. blodgettii</i>	Nha Trang City, (природная форма)	–	8,51	6,92	4,86	10,46	25,9	0,57
<i>G. firma</i>	Sông Cầu-Phú Yên	1,80	1,40	7,50	6,10	9,70	20,4	0,21
<i>G. tenuistipitata</i>	Nha Trang City (культивируемая форма, прибрежная зона)	–	4,60	2,70	13,90	25,20	32,5	0,19
<i>G. tenuistipitata</i>	Van Phong Bay	0,10	2,70	2,00	15,00	14,60	19,4	0,19
<i>G. tenuistipitata</i>	Đông Bò-Nha Trang	0,74	6,12	3,98	8,41	14,17	25,0	0,43
<i>Gr. bailinea</i>	Cam Ranh Bay (культивируемая форма, лагуна)	0,70	6,40	3,10	4,60	9,40	19,6	0,64
<i>Gr. bailinea</i>	n. Doc Nha Ngoi (культивируемая форма)	–	9,40	2,30	8,10	13,40	25,1	0,68
<i>Gr. bailinea</i>	Rony Cầu Chi Vãng	–	8,88	3,13	3,01	14,24	37,5	0,58
<i>Gr. bailinea</i>	Sông Cầu-Phú Yên	–	8,15	2,22	4,82	12,74	23,1	0,62

Примечание: * соотношение 3,6-ангидрогалактозы к галактозе.

соотношения А/С можно предварительно оценить целесообразность применения щелочной обработки агарофитов. На основании данных таблицы 2 при получении агара из водорослей *Gr. bailinea*, *G. blodgettii*, *G. firma* и особенно для *G. tenuistipitata* для улучшения его качественных характеристик рекомендуется применять щелочную обработку водорослей.

Поскольку значение соотношения А/С зависит от содержания в полисахариде биомассы водорослей 3,6-ангидрогалактозы, то соответственно прочность геля агара должна коррелироваться с данным показателем. Например, наибольшее значение величины А/С (0,74), биомассы красной водоросли *Gelidium amansii*, соответствует максимальному значению прочности геля водного раствора агара (762 г/см² при концентрации агара в растворе

0,85%). Однако недостаточно четко прослеживается взаимосвязь прочности геля агара, как основного показателя качества данного полисахарида, со значением соотношения А/С (табл. 2, 3).

Таким образом, соотношения А/С в биомассе водорослей можно использовать для оценки целесообразности использования щелочи в технологии производства агара.

Результаты анализа температур гелеобразования и плавления гелей агаров, полученных из различных видов *Gracilaria* и *Gracilariopsis*, показали, что данные показатели изменяются в пределах от 41 до 52 °С и от 78 до 86 °С соответственно (табл. 3). Содержание в водоросли 6-О-метил-производного влияет на температуру гелеобразования гелей [Murano, 1995], что показано на примере образцов *G. dura*,

Таблица 3. Физические свойства гелей природных агаров, выделенных из красных водорослей родов *Gracilaria*, *Gracilariopsis*, *Gelidium*, *Ahnfeltia* разных мест сбора

Вид водоросли	Место сбора	№ экстракта агара	Физические свойства 1,5%-ного водного геля агара		
			прочность, г/см ²	температура, °С	
				гелео-образования	плавления
<i>Gelidium amansii</i>	Южная Корея, о. Чеджу	1	762*±25	42±2	83±1
<i>G. dura</i>	Черное море	1	300±45	42±1	84±2
<i>G. blodgettii</i>	Nha Trang City, (природная форма)	1	472±38	48±1	80±2
		2	458±20	51±2	79±1
<i>G. firma</i>	Sông Cầu-Phú Yên	1	417±15	47±2	85±2
		2	251±25	41±2	84±2
<i>Gr. bailinea</i>	Cam Ranh Bay (культивируемая форма, лагуна)	1	467±27	42±2	85±1
		2	358±34	43±1	83±2
<i>Gr. bailinea</i>	п. Doc Nha Ngoi (культивируемая форма)	1	584±46	43±2	82±2
		2	198±36	42±2	78±2
<i>G. tenuistipitata</i>	Nha Trang City (культивируемая форма, прибрежная зона)	1	445±23	52±2	85±2
		2	409±28	42±1	83±2
<i>G. tenuistipitata</i>	Van Phong Bay	1	243±38	41±2	83±2
		2	266±41	43±2	85±1
<i>A. tobuchiensis</i>	Дальний Восток, о. Сахалин, лаг. Буссе	1	699	35±2	87±1
		2			
<i>A. plicata</i>	Белое море	1	241	35±1	87±2
		2	298	35±2	87±1

Примечание: * концентрация агара в растворе 0,85%.

G. firma и *G. blodgettii* в которых содержится от 6,92 до 8,26 6-О-метилгалактозы соответственно. Агар, полученный из этих видов, отличается наибольшей температурой гелеобразования (табл. 2, 3). Таким образом, не целесообразно использовать такие показатели как температуры гелеобразования и плавления гелей агаров, для расчета критериев качества водорослей, так как данные показатели изменяются в зависимости от семейства агарофита, а внутри семейства для каждого вида варьируется незначительно (табл. 2).

В природе существует большое разнообразие водорослей-агарофитов, различающихся содержанием и структурой полисахаридов с различными комбинациями основных компонентов (галактозы, 3,6-ангидрогалактозы, 6-О-метилгалактозы, 2-О-метил-3,6-ангидрогалактозы), что отражается на физических свойствах гелей раствора агара. Одновременно с этим физические свойства гелей зависят и от способа получения полисахаридов. Таким образом, рациональным является выбор прочности геля раствора агара определённой концентрации как одного из показателей качества водорослей-агарофитов. Именно этот показатель позволяет учесть разнообразие водорослей-агарофитов как объектов промысла, так и аквакультуры, которые используются для получения агара, а также и способов их переработки.

Важным технологическим показателем любого вида сырья является выход целевого продукта. При выделении агара водным экстрагированием (природный агар) показано, что его извлечение проходит практически полностью. Исключение составляют некоторые виды, такие как *G. dura*; *G. tenuistipitata* и *Gr. bailinea*, степень экстрагирования агара из которых составляет менее 50% [Игнатова, Подкорытова, 2008]. При применении щелочи в технологическом процессе получения агара (модифицированный агар) из водорослей выход его снижается [Игнатова, Подкорытова, 2012]. Таким образом, очевидно, что выход полисахарида зависит от вида водоросли и способа его получения также как и прочность геля агара. В связи с этим целесообразным является применение данного технологического показателя для расчета критериев качества водорослей.

Исходя из специфики основного коммерческого компонента водорослей (агара), для расчёта критериев качества водорослей-агарофитов выбраны два основных показателя — это выход агара и прочность геля его водного раствора.

При разработке критериев качества агарофитов необходимо учитывать аспект целесообразности применения или неприменения щелочи в технологическом процессе получения агара с целью получения модифицированного или природного агара, так как щелочная обработка водорослей не всегда приводит к повышению качества полисахарида [Tagawa et al., 1961; Orosco, 1992; Oyieke, 1993; Macchiavello et al., 1999].

Наиболее ярким примером является красная водоросль *Gelidium amansii*, для которой установлено, что модификация агара не является необходимым процессом, так как природный полисахарид, выделенный из этой водоросли, по своим качественным показателям соответствует агару микробиологическому сорта экстра (табл. 3).

Для определения критериев качества водорослей-агарофитов можно применять различные методы обобщения показателей выхода агара и прочности геля в единый интегральный показатель. Объединение ряда параметров в единый интегральный показатель позволяет сделать вывод о свойстве конкретного образца агарофита относительно других, в результате чего возможно произвести выбор наиболее качественного сырья для производства агара. Одним из возможных подходов к решению данной задачи могут служить способы и методы детерминированной комплексной оценки, к которым относятся: метод «сумм», метод «суммы места», метод «средней геометрической величины», метод «расстояний», способ «многомерного сравнительного анализа» и др. [Дягель, 2005; Лысенко, 2009].

Самым простым и распространённым методом детерминированной комплексной оценки является метод «сумм». Оценка качества водорослей на основе метода «сумм» определяется путём суммирования отношений фактических значений показателей к базе сравнения.

Метод «сумм» более предпочтителен для определения критерия качества водорослей

по показателям выхода агара и прочности его геля, так как оба показателя являются однонаправленными.

Метод «суммы места» предполагает предварительное ранжирование водорослей по каждому показателю отдельно в соответствии с его значением. Для каждого образца водорослей-агарофитов суммируются занятые им места в ряде ранжирования при рассмотрении каждого показателя, а затем в соответствии с суммой мест производится ранжирование образцов.

Метод «средней геометрической величины» базируется на расчёте коэффициентов для оцениваемых показателей, значение коэффициентов варьируется от 0 до 1. Этот метод целесообразно применять при относительно малом числе оцениваемых показателей и при условии, что большинство их значений приближается к единице.

При использовании метода «расстояний» устанавливается близость конкретного образца водорослей к образцу-эталону по каждому из сравниваемых показателей. Согласно этому методу, вначале определяются коэффициенты по каждому показателю как отношение его значения к показателю эталону. Затем рассчитывается критерий качества водорослей с учётом весовых коэффициентов и после расчёта критерия для каждого образца водорослей проводится по нему ранжирование образцов.

Способ «многомерного сравнительного анализа» основан на методе «расстояний» и позволяет учитывать как абсолютные значения сравниваемых показателей, так и степень их отклонения от эталона. Как и в методе «расстояний», в основу этого способа положен расчёт коэффициентов, характеризующих отношение значения показателя конкретного образца к значению этого показателя в образце-эталоне. Наибольшему значению рейтинговой оценки в данном случае в отличие от наименьшей оценки, полученной методом «расстояний», соответствует первое место в ранжировании объектов. В основу данного способа положено приближение к эталону.

Алгоритм расчёта по этим пяти методам един и состоит из расчета критерия качества водоросли в соответствии с методом и поиска аналогичного значения рассчитанного критерия

в ряду ранжирования водорослей (каждому значению критерия соответствует определённый образец водоросли).

Точность критерия качества водорослей с использованием методов детерминированной комплексной оценки повышается с увеличением количества образцов агарофитов.

Анализ рядов ранжирования водорослей, используемых для получения природного агара, показал, что ряд, соответствующий расчёту по методу «суммы мест», значительно отличается от таковых, полученных по другим методам. Это свидетельствует о неприемлемости использования метода «суммы мест» для расчёта критерия качества водорослей-агарофитов.

Для оставшихся четырёх методов выбран один из наиболее рациональных методов расчёта критерия качества водорослей-агарофитов, при котором определяется средний ряд ранжирования, и проводится расчёт среднеарифметического значения ранга для каждого исследованного образца. Затем был вычислен квадрат отклонения ранга для каждого метода от среднеарифметического ряда ранжирования. Сравнение суммированных квадратов отклонений рангов от среднеарифметического ряда по каждому методу показало, что в качестве наилучшего метода для расчёта критерия водорослей с целью получения из них природного агара следует использовать метод «расстояний».

Для водорослей, которые будут перерабатываться с использованием щелочи с целью получения модифицированного агара, были проведены аналогичные вычисления и определены суммы квадратов отклонений рангов от среднеарифметического ряда. В результате расчётов сумм квадратов отклонений для трёх методов (метода «сумм», метода «расстояний» и способа «многомерного сравнительного анализа») показана целесообразность расчёта критерия качества водорослей, при получении модифицированного агара, методом «сумм» или способом «многомерного сравнительного анализа». При большом массиве информации целесообразно использовать метод «сумм», как наиболее простой метод по сравнению со способом «многомерного сравнительного анализа».

Таким образом, для водорослей, из которых планируется получать природный агар, при расчёте критерия качества необходимо исполь-

зовать метод «расстояний» (форм. 5), а для водорослей, из которых будут получать модифицированный агар — способ «многомерного сравнительного анализа» (форм. 6).

В России согласно документам по стандартизации и другой технической документации агары подразделяются на агар микробиологический, агар особой очистки, агароза, агар пищевой. По физико-химическим показателям к высококачественным агарам можно отнести агар микробиологический, агар особой очистки, агарозу, а к среднему качеству — агар пищевой. Остальные агары, обладающие низкими значениями прочности геля, можно отнести к низкокачественным. Таким образом, агары можно разделить на три группы (высококачественные, среднего качества, низкокачественные). Использование данной классификации агаров и значения разработанного критерия позволяет принимать решение о целесообразности использования конкретного образца водорослей в качестве сырья для производства полисахарида и выборе способа его переработки для получения агара конкретного типа.

В табл. 4 представлены данные о разделении агарофитов на группы в соответствии со шкалой оценки качества агарофитов, которая базируется на критериях качества водорослей.

Из данных табл. 4 видно, что для качественных водорослей, используемых для получения природного агара, критерий принимает значение в диапазоне от 0 до 0,7, а для модифицированного от 0,5 до 1,0. Образцы водорослей, для которых значение критерия для

природного агара составляет 0,8–1,0, а для модифицированного 0–0,4, не целесообразно использовать в качестве сырья для производства этого полисахарида.

На рис. 1 и 2 представлены алгоритмы определения качества красных водорослей-агарофитов и выбору способа переработки по значениям их критериев.

Таким образом, оценку качества красных водорослей-агарофитов и определение способа их переработки с целью получения агара заданного свойства можно осуществить, рассчитав критерии качества водорослей по формулам 5 и 6, при этом используются данные по выходу агара и прочности его гелей, а также применяется шкала ранжирования водорослей, представленная в табл. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность применения методов детерминированной комплексной оценки для расчёта критериев качества водорослей. Результаты показали целесообразность применения для расчёта критериев качества водорослей с целью получения природного агара метод «расстояний», а в случае получения модифицированного полисахарида — способ «многомерного сравнительного анализа». Предложена шкала ранжирования агарофитов для оценки качества и определения способа переработки водорослей на основании разработанных критериев.

Таблица 4. Ранжирование водорослей по критериям качества

Тип полисахарида	Ранг качества водорослей и агара		
	агар		
	высокий	средний	низкий
	водоросли		
	высокий	средний	низкий
Природный	0–0,7	0,7–0,8	0,8–1,0
Модифицированный	0,5–1,0	0,4–0,5	0–0,4

Примечание: Критерий качества водорослей для природного агара вычисляли по методу «расстояний», для модифицированного — по способу «многомерного сравнительного анализа».

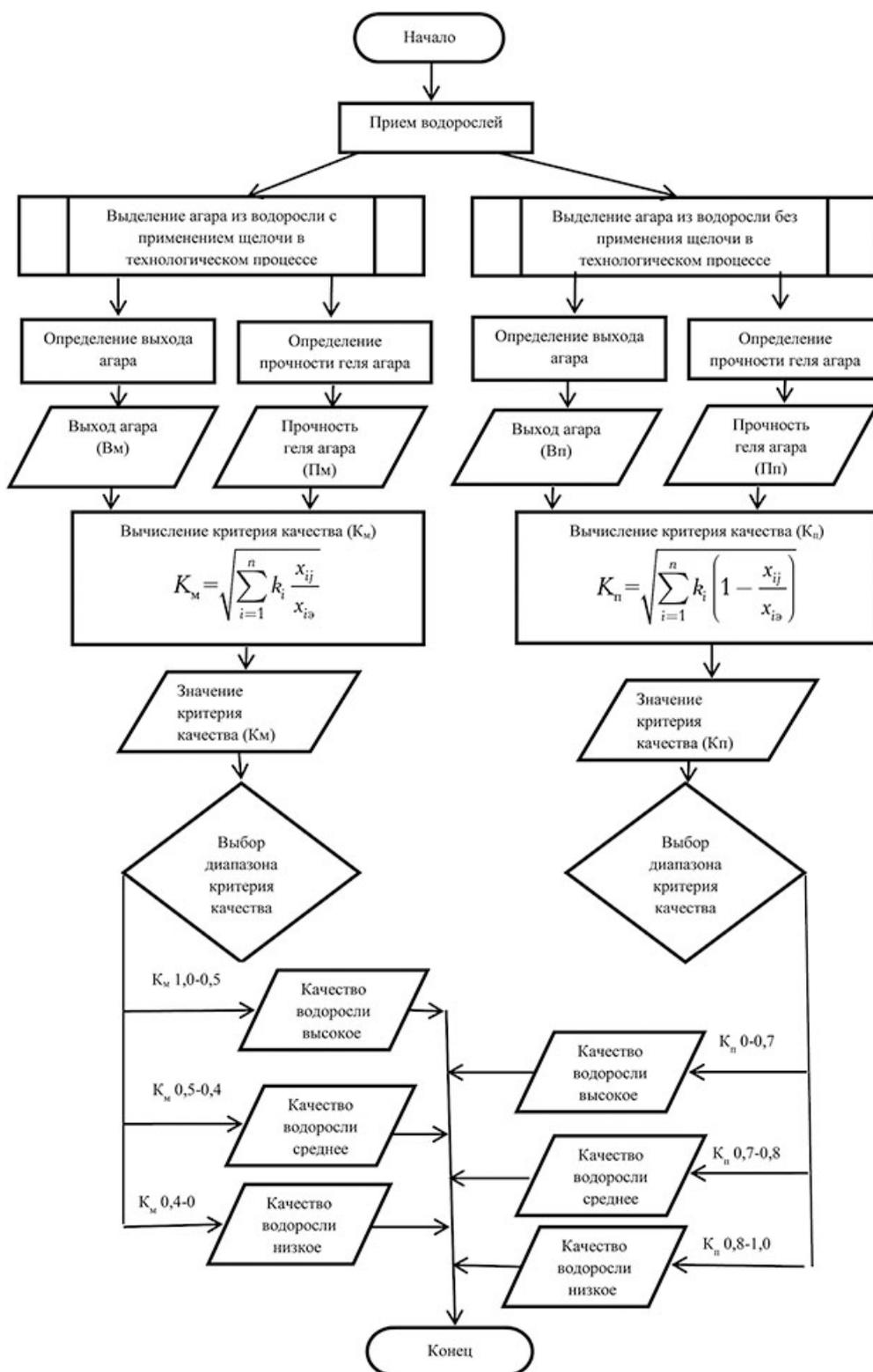


Рис. 1. Алгоритм определения качества водорослей по значению разработанных критериев

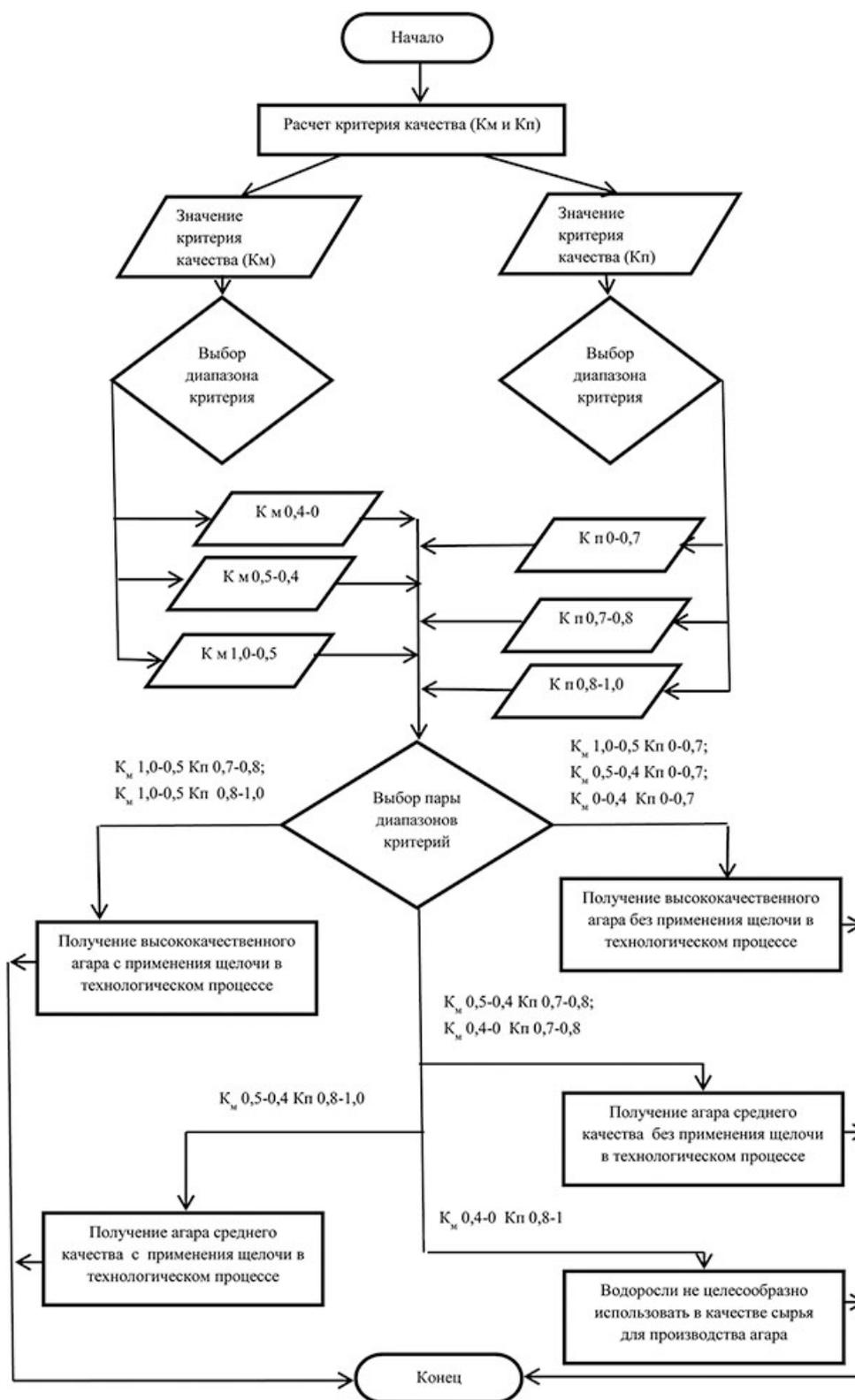


Рис. 2. Алгоритм определения способа переработки водорослей по значению их критериев качества

ЛИТЕРАТУРА

- Дягель О.Ю. 2005. Теория экономического анализа. Краснояр. гос. торг. — экон. ин-т. Красноярск. 187 с.
- Игнатова Т.А., Подкорытова А.В. 2010. Агар: от сырья к продукту // Рыбпром. № 3. С. 58–62.
- Игнатова Т.А., Подкорытова А.В. 2008. Методика выделения природного агара из красной водоросли рода *Gracilaria* и изучение его свойств // Мат. I Межд. науч. — практ. конф., посвящённой 450-летию города Астрахани «Биотехнологические процессы и продукты переработки биоресурсов водных и наземных экосистем». Астрахань: Изд-во АГТУ. С. 95–98.
- Игнатова Т.А., Подкорытова А.В. 2012. Технология получения агара из *Gracilaria*: математическое моделирование процесса модификации структуры агара // Рыбное хозяйство № 6. С. 103–111.
- Игнатова Т.А., Подкорытова А.В., Усов А.И., Тран Тхи Тан Ван. 2009. Красные водоросли родов *Gracilaria* и *Gracilariopsis*, культивируемые во Вьетнаме: химический состав биомассы и свойства агара // Мат. III Межд. науч.-практ. конф. «Морские прибрежные экосистемы. Водоросли, беспозвоночные и продукты их переработки». Владивосток. С. 193–202.
- Кизеветтер И.В., Суховеева М.В., Шмелькова Л.П. 1981. Промысловые морские водоросли и травы дальневосточных морей. М.: Лёгкая и пищевая промышленность. 113 с.
- Лысенко Д.В. 2009. Комплексный экономический анализ хозяйственной деятельности. М.: Инфра-М. 320 с.
- Подкорытова А.В. 2005. Морские водоросли — макрофиты и травы. М.: Изд-во ВНИРО. 175 с.
- Статистика мирового рыболовства: Мировое производство аквакультуры в 2011–2015 гг. 2017. ФГУП ВНИРО. 233 с.
- Статистика мирового рыболовства: Мировые уловы рыбы и нерыбных объектов промысла за 2011–2015 гг. 2017. ФГУП ВНИРО. 144 с.
- Слонекер Дж. 1975. Методы исследования углеводов. Пер. с англ. Под ред. А.Я. Хорлина. М.: Мир. С. 22–25.
- Усов А.И. 2001. Проблемы и достижения в структурном анализе сульфатированных полисахаридов красных водорослей // Химия растительного сырья. № 2. С. 7–20.
- Усов А.И. 2002. Полисахариды красных водорослей: взаимосвязь между строением полисахаридов и таксономическим положением водорослей // Мат. I межд. науч.-практ. конф. Морские прибрежные экосистемы: водоросли, беспозвоночные и продукты их переработки. С. 34–44.
- Усов А.И., Элашвили М.Я. 1991. Количественное определение 3,6-ангидрогалактозы и специфическое расщепление галактанов красных водорослей в условиях полного восстановительного гидролиза // Биоорганическая химия. Т. 17, № 6, с. 839–848.
- Chirapart A. 1995. Physical and chemical properties of agar from a new member of *Gracilaria*, *G. lemaneiformis* (Gracilariales, Rhodophyta) in Japan // Fish. Sci. Vol. 61 (3). P. 450–454.
- Daugherty B.K. 1988. Salinity and temperature effects on agar production from *Gracilaria verrucosa* strain G-16 // Aquaculture. Vol. 75. P. 105–113.
- Givernaud T., Gourji A.E., Mouradi-Givernaud A., Lemoine Y., Chiadmi N. 1999. Seasonal variations of growth and agar composition of *Gracilaria multipartita* harvested along the Atlantic coast of Morocco // Hydrobiology. P. 167–172.
- Hong D.D., Hien H.M., Son P.N. 2007. Seaweeds from Vietnam used for functional food, medicine and biofertilizer // J. Appl Phycol № 19. P. 817–826.
- Macchiavello J., Saito R., Garófalo G., Oliveira E.C. 1999. A comparative analysis of agarans from commercial species of *Gracilaria* (Gracilariales, Rhodophyta) grown *in vitro* // Hydrobiology. P. 397–400.
- Murano E. 1995. Chemical structure and quality of agars from *Gracilaria* // J. of Applied Phycology 7 P. 245–254.
- Orosco C.A. 1992. Yield and physical characteristics of agar from *Gracilaria chorda*. Holmes: comparison with those from southeast asian species // Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. Vol. 58 (9). P. 1711–1716.
- Oyieke H.A. 1993. The yield, physical and chemical properties of agar gel from *Gracilaria species* (Gracilariales, Rhodophyta) of the Kenya Coast // Hydrobiology. 260/261. P. 613–620.
- Rebello J., Ohno M., Ukeda H., Sawamura M. 1997. Agar quality of commercial agarophytes from different geographical origins: 1. Physical and rheological properties // J. of Applied Phycology. Vol. 8. P. 517–521.
- Rees D.A. 1969. Structure, conformation, and mechanism in the formation of polysaccharide gels and networks // Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. V. 24. P. 267–332.
- Sasikumar C. 1997. Effect of alkali treatment of red algae *Gracilaria blodgettii* and *Gracilaria verrucosa* (Rhodophyta) on agar quality // Indian J. of Marine Sciences. Vol. 26. P. 191–194.
- Tagawa S., Tateyama Y., Kojima Y. 1961. On the agar-agar prepared from *Gracilaria verrucosa* in Africa // J. Shimonoseki Coll. Fish. Vol. 11. P. 71–78.
- Yenigül M. 1993. Seasonal changes in the chemical and gelling characteristics of agar from *Gracilaria verrucosa* collected in Turkey // Hydrobiology. P. 627–631.

Поступила в редакцию 20.04.2018 г.
Принята после рецензии 20.05.2019 г.

Aquatic bioresources processing technologies

Ranking of red algae-agarophytes by their quality criteria using the methods of mathematical analysis

T.A. Ignatova¹, A.V. Podkorytova¹, A.I. Usov², T.V. Rodina¹

¹Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography (FSBSI «VNIRO»), Moscow

²N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, Moscow

It is known that the quality of raw materials of red agarophytes varies depending on their type, conditions of growth or cultivation. In this regard, there are difficulties in assessing the quality of agarophytes. The results of studies of the yield of algae polysaccharides, monosaccharide composition and physical properties of 1.5% gels of aqueous solutions of agar of various agarophytes are shown. It is scientifically based on the use of the indicators of the quality of agar and the strength of its gel for calculating the quality criterion of algae. Using the data on the yield of agar and the strength of its gel, we calculated the quality criterion of algae using the methods of deterministic integrated assessment (the method of «amounts», the method of «amount of place», the method of «average geometric value», the method of «distance», the method of «multidimensional comparative analysis»). It is shown that for calculating the complex criteria for the quality of algae, when obtaining natural agar, it is advisable to use the “distance” method, and when obtaining modified agar — the method of “multidimensional comparative analysis”. The proposed scale ranking of algae to determine their quality and processing approaches.

Keywords: agarophytes, quality criteria, ranking, mathematical methods.

REFERENCES

- Dyagel' O. Yu.* 2005. *Teoriya ehkonomicheskogo analiza* [Theory of Economic Analysis] // Krasnoyar. gos. torg.-ehkon. in-t. Krasnoyarsk. 187 s.
- Ignatova T.A., Podkorytova A.V.* 2010. Agar: ot syr'ya k produktu [Agar: from raw material to product] // Rybprom. № 3. S. 58–62.
- Ignatova T.A., Podkorytova A.V.* 2008. Metodika vydeleniya prirodnogo agara iz krasnoj vodorosli roda *Gracilaria* i izuchenie ego svojstv [Methods of extraction of the natural agar from red alga of genus *Gracilaria* and studying of its properties] // Mat. I Mezhd. nauch. — prakt. konf., posvyashchenoj 450-letiyu goroda Astrakhani «Biotekhnologicheskie protsessy i produkty pererabotki bioresursov vodnykh i nazemnykh ehkosisem». Astrakhan': Izd-vo AGTU. S. 95–98.
- Ignatova T.A., Podkorytova A.V.* 2012. Tekhnologiya polucheniya agara iz *Gracilaria*: matematicheskoe modelirovanie protsessa modifikatsii struktury agara [Obtaining technology of agar from *Gracilaria*: mathematical simulation of type agar structure modification] // Rybnoe khozyajstvo № 6. S. 103–111.
- Ignatova T.A., Podkorytova A.V., Usov A.I., Van Ch.T.T.* 2008. Krasnye vodorosli rodov *Gracilaria* i *Gracilariopsis*, kul'tiviruemye vo V'etname: khimicheskij sostav biomassy i svojstv agara [Red algae of the genera *Gracilaria* and *Gracilariopsis* cultivated in Vietnam: the chemical composition of biomass and properties agar] // Tez. dokl. III Mezhd. nauch. — prakt. konf. «Morskije pribrezhnyje ehkosisemy. Vodorosli, bespozvonochnyje i produkty ikh pererabotki». Vladivostok: TINRO-Tsentr. S. 315–316.
- Ignatova T.A., Podkorytova A.V., Usov A.I., Tran Tkhi Tan Van.* 2009. Krasnye vodorosli rodov *Gracilaria* i *Gracilariopsis*, kul'tiviruemye vo V'etname:

- khimicheskij sostav biomassy i svojstva agara [Red algae of the genera *Gracilaria* and *Gracilariopsis* cultivated in Vietnam: chemical composition of the biomass and agar properties] // Mat. III Mezhd. nauch. — prakt. konf. «Morskie pribrezhnye ehkositemy. Vodorosli, bespozvonochnye i produkty ikh pererabotki». Vladivostok. S. 193–202.
- Kizeveter I.V., Sukhoveeva M.V., Shmel'kova L. P. 1981. Promyslovye morskie vodorosli i travy dal'nevostochnykh moryj [Commercial algae and herbs of the Far Eastern seas]. M.: Legkaya i pishchevaya promyshlennost'. 113 s.
- Lysenko D.V. 2009. Kompleksnyj ehkonomicheskij analiz khozjaystvennoj deyatel'nosti [Comprehensive economic analysis of economic activity] M.: Infra-M. 320 s.
- Podkorytova A.V. 2005. Morskie vodorosli — makrofity i travy [Marine Macrophytic Algae and Grasses]. M.: Izd-vo VNIRO. 175 s.
- Statistika mirovogo rybolovstva: Mirovoe proizvodstvo akvakul'tury v 2011–2015 gg. 2017. [World Fisheries Statistics: World Aquaculture Production 2011–2015 gg.] FGUP VNIRO. 233 s.
- Statistika mirovogo rybolovstva: Mirovoe ulovy ryby i nerybnykh ob'ektov promysla za 2011–2015 gg. 2017. [World fisheries statistics: World catches of fish and non-fish fishing objects for 2011–2015 gg.] FGUP VNIRO. 144 s.
- Usov A.I. 2002. Polisakharidy krasnykh vodoroslej: vzaimosvyaz' mezhdru stroeniem polisakharidov i taksonomicheskim polozheniem vodoroslej [Polysaccharides of red algae: the relationship between the structure of polysaccharides and the taxonomic position of algae] // Mat. I Mezhd. nauch.-prakt. konf. Morskie pribrezhnye ehkositemy: vodorosli, bespozvonochnye i produkty ikh pererabotki. 2002. S. 34–44.
- Usov A.I., Ehlashvili M. Ya. 1991. Kolichestvennoe opredelenie 3,6-angidrogalaktozy i specificheskoe rassheplenie galaktanov krasnykh vodoroslej v usloviyah polnogo vosstanovitel'nogo gidroliza [Quantitative definition 3,6-anhydrogalactose and particular splitting galactan red algae in conditions of a full regenerative hydrolysis] // Bioorganicheskaya himiya. T. 17, № 6, S. 839–848.
- Usov A.I. 2001. Problemy i dostizheniya v strukturnom analize sul'fatirovannykh polisakharidov krasnykh vodoroslej [Problems and achievements in the structural analysis of sulfated polysaccharides of red algae] // Khimiya rastitel'nogo syr'ya. № 2. S. 7–20.
- Chirapart A. 1995. Physical and chemical properties of agar from a new member of *Gracilaria*, *G. lemaneiformis* (Gracilariales, Rhodophyta) in Japan / Fish. Sci. Vol. 61 (3). P. 450–454.
- Daugherty B.K. 1988. Salinity and temperature effects on agar production from *Gracilaria verrucosa* strain G-16 / Aquaculture. Vol. 75. P. 105–113.
- Givernaud T., Gourji A.E., Mouradi-Givernaud A., Lemoine Y., Chiadmi N. 1999. Seasonal variations of growth and agar composition of *Gracilaria multipartita* harvested along the Atlantic coast of Morocco // Hydrobiology. P. 167–172.
- Hong D.D., Hien H.M., Son P.N. 2007. Seaweeds from Vietnam used for functional food, medicine and biofertilizer // J. Appl Phycol № 19. P. 817–826.
- Macchiavello J., Saito R., Garófalo G., Oliveira E.C. 1999. A comparative analysis of agarans from commercial species of *Gracilaria* (Gracilariales, Rhodophyta) grown *in vitro* // Hydrobiology. P. 397–400.
- Murano E. 1995. Chemical structure and quality of agarans from *Gracilaria* Journal of Applied Phycology 7 P. 245–254.
- Orosco C.A. 1992. Yield and physical characteristics of agar from *Gracilaria chorda*. Holmes: comparison with those from southeast asian species / Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. Vol. 58 (9). P. 1711–1716.
- Oyieke H.A. 1993. The yield, physical and chemical properties of agar gel from *Gracilaria species* (Gracilariales, Rhodophyta) of the Kenya Coast / Oyieke H.A. // Hydrobiology. 260/261. P. 613–620.
- Rebello J., Ohno M., Ukeda H., Sawamura M. 1997. Agar quality of commercial agarophytes from different geographical origins: 1. Physical and rheological properties // Journal of Applied Phycology. Vol. 8. P. 517–521.
- Rees D.A. 1969. Structure, conformation, and mechanism in the formation of polysaccharide gels and networks // Adv. Carbohydr.Chem. Biochem. V. 24. P. 267–332.
- Sasikumar C. 1997. Effect of alkali treatment of red algae *Gracilaria blodgettii* and *Gracilaria verrucosa* (Rhodophyta) on agar quality / Indian Journal of Marine Sciences. Vol. 26. P. 191–194.
- Sloneker, J.H. 1972. Gas-liquid chromatography of alditol acetates. Methods in Carbohydrate Chemistry, 6, New York, Academic Press, Inc. P. 20–24.
- Tagawa S., Tateyama Y., Kojima Y. 1961. On the agar-agar prepared from *Gracilaria verrucosa* in Africa // J. Shimonoseki Coll. Fish. Vol. 11. P. 71–78.
- Yenigül M. 1993. Seasonal changes in the chemical and gelling characteristics of agar from *Gracilaria verrucosa* collected in Turkey // Hydrobiology. P. 627–631.

TABLE CAPTIONS

Table 1. Algae samples used as research object

Table 2. Characteristics of the monosaccharides composition of red algae-agarophytes, depending on their type and collection site

Table 3. Physical properties of natural agar gels isolated from red algae of the genera *Gracilaria*, *Gracilariopsis*, *Celidium*, *Ahnfeltia* of various collection sites

Table 4. Algae ranking by quality criteria

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1. Algorithm for determining the quality of algae by the value of the developed criteria

Fig. 2. Algorithm for determining the method of processing algae by the value of their quality criteria