

TALLINNA 21. KOOL

KRISTJAN KÕSTER

11.A KLASS

## **VETIKAST *FURCELLARIA LUMBRICALIS* EKSTRAHEERITUD FURTSELLARAANI SUHKRUGEELI TUGEVUSE SÕLTUVUS FURTSELLARAANI LAHUSE PH-ST**

JUHENDAJA: LILIAN KIPPASTO

### **SISSEJUHATUS**

*Furcellaria lumbricalis* ehk punavetikas on vetikaliik, mis kasvab Eestis Kassari lahes. Punavetika keetmisel vees 100 °C juures eraldub punavetikast geelistuv aine furtsellaraan. Furtsellaraanil on omadus moodustada geele (tarret). Selle omaduse tõttu saab seda kasutada erinevates tootmisharudes, näiteks toiduainetetööstuses.

Kirjanduses kirjeldatakse karrageenide tootmist leeliselises keskkonnas. Kuna furtsellaraan kuulub karrageenide hulka, siis saab seda võrrelda nende tootmisega. Furtsellaraani tootmine maailmas on jäänud vaid ühte ettevõttesse Saaremaal (Est-Agar AS). Ettevõttes on ekstraheeritud furtsellaraani aastakümneid neutraalses keskkonnas ning leelisegea on töödeldud produkti peale ekstraktsiooni. Sellist meetodikat on rakendatud keskkonnasäästlikkuse tõttu ning see on ühtlasi ka majanduslikult odavam. Eestis toodetud furtsellaraani kasutatakse toiduainetetööstuses marmelaadi ning sefiiri valmistamisel. Seetõttu on tootjale oluline furtsellaraani omaduste, mis on seotud suhkrugeelide tugevusega, parandamine. Kuna ettevõtte arvates on kasutusel olev tehnoloogia optimaalne ja parim, siis tekivad lahkkelid kirjanduse ning reaalse elu vahel. Kätesaadavas kirjanduses ei ole käsitletud furtsellaraani kasutamist suhkrugeelide tootmisel ning ekstraktsioonikeskkonna mõju suhkruga geelide tugevusele. Käesoleva uurimistöö eesmärgiks on välja selgitada, missuguses keskkonnas on otstarbekam ekstraheerida furtsellaraani, et toota tugevaid furtsellaraani suhkrugeele.

Käesoleva uurimistöö katsed on teostatud AS Est-Agari ruumides ning ettevõtte tehnoloogi juhendamisel. Uurimistöö ajendiks oli isiklik huvi toiduainetetööstuse ja marmelaadi tootmise

vastu ning saada selgust erialavalikule. Antud uurimistöö tulemused on olulised furtsellaraani tootmisel ning furtsellaraani kasutavatele toiduainetetööstustele.

Uurimisküsimused:

1. Kuidas ja kui palju muutub ekstraktsiooni jooksul furtsellaraani lahuse pH?
2. Kuidas on furtsellaraani lahuse pH muutus ja furtsellaraani suhkrugeeli tugevus omavahel seotud?

Eesmärkide väljaselgitamiseks kasutati kvantitatiivset andmekogumismeetodit ning viidi läbi katsed, mille käigus teostati furtsellaraani ekstraktsioon erinevates pH keskkondades ning pärast ekstraktsiooni mõõdeti furtsellaraani tugevust suhkruga. Uurimistöö koosneb neljast peatükist. Esimeses peatükis antakse ülevaade furtsellaraanist ning tema omadustest, teises osas antakse ülevaade furtsellaraani tootmisest. Kolmandas osas käsitletakse meetodikat ning neljandas esitatakse tulemused ning analüüsitakse neid.

## SISUKORD

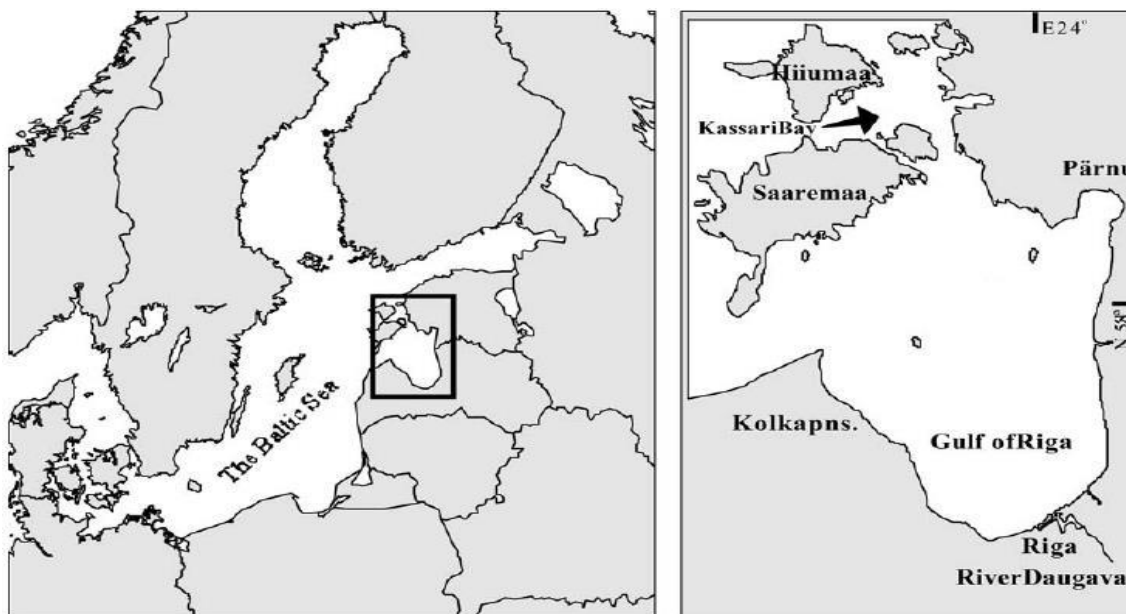
1. FURTSSELLARAAN.....	4
1.1. <i>Furcellaria lumbricalis</i> 'e leidumine looduses.....	4
1.1.1 Tootmise ajaloost Eestis .....	5
1.2 Furtsellaraani ja punavetika füüsikalised omadused.....	5
1.3 Furtsellaraani keemilised omadused .....	5
2. KARRAGEENI TOOTMISE VÕIMALUSED .....	8
2.1 Rafineeritud karrageen.....	8
2.1.1 Alkoholsadestamine .....	8
2.1.2 Geeltootmine .....	8
2.2 Rafineerimata karrageen.....	8
2.3 Tootmine Eestis .....	9
2.4 Furtsellaraani kasutamine .....	9
3. METOODIKA .....	9
4. TULEMUSED JA ANALÜÜS .....	11
KOKKUVÕTE .....	15
KASUTATUD KIRJANDUS .....	16
LISA 1.....	18

# 1. FURTSSELLARAAN

## 1.1. *Furcellaria lumbricalis*'e leidumine looduses

Punavetikat, millest saab ekstraheerida furtsellaraani, võib leida nii Põhja-Euroopa kui ka Kanada vetest. *Furcellaria lumbricalis* kasvab tüüpiliselt kaljudel ja kividel, kasvab kuni 20 m sügavusel kaitstud või mõõdukalt avatud rannikualadel. Samuti võib seda leida kuni 30 m sügavusel selges vees. Taim eelistab kõrge soolsusega vett ning kasvab avameres palju suuremaks kui madala soolsusega lahtedes (The Marine Life Information Network 2008).

*Furcellaria lumbricalis*'e kinnitumata vorm elab sümbioosis *Coccotylus truncatus*'ega ning sellist kooslust võib leida Eestis Väinameres Kassari lahes. *Furcellaria lumbricalis* esineb kahe vormina: merepõhjas olevatele kividelle kinnituv vorm ja mere pinnal hõljuv vorm. Seetõttu on punavetikal ka kaks koristusviisi. Kinnitumata vormi traalitakse paatidega ja kinnituvat vormi korjatakse rannalt. Oma ehituselt on kinnitumata vorm nõrgem ja kiduram kui kinnitunud vorm (Tuvikene jt. 2005).



**Joonis 1.** Kassari lahe geograafiline asukoht (Tuvikene jt. 2005).

Nimetatud vetikaliiki on tootmise eesmärgil kasutatud Taanis, Eestis, Kanadas, Poolas ja ka Lätis. Praegu kasutatakse *Furcellaria lumbricalis*'t tootmises vaid Eestis. Kanadas ja Taanis traaliti meri punavetikast tühjaks, sest oli suurenenud furtsellaraani tootmise nõudlus. Poolas hävines liik tänu eutrofeerumis- ja saastatusprobleemide tõttu ning Lätis hävitas karile jooksnud naftatanker punavetika ehk agariku. Seetõttu toodetakse punavetikast furtsellaraani ainukesena Eestis (Tuvikene jt. 2005).

## **Tootmise ajaloost Eestis**

Agari kui želeeruva aine tootmine merevetikast sai alguse 17.sajandil Jaapanis. Euroopas hakkas esimesena agarit tootma 1945. aastal Taani. 1960. aastal olid Eesti Mereihütoloogia Laboratooriumi töötajad kindlaks teinud, et Kassari lahes leidub vetikat *Furcellaria lumbricalis*, millest on võimalik toota želeeruvat ainet – furtsellaraani. Eesti vetika eripära tõttu ei saanud kasutada ühtegi olemasolevat tehnoloogiat ja tuli välja töötada uus, eesti vetikale kõige sobivam. Punavetika kinnitumata vormile töötati välja tehnoloogia kondiitritoode vabrikus „Kalev“ 1964. aastal. 1966. aastal alustati furtsellaraani tootmist vetikast *Furcellaria lumbricalis* Eestis, Saaremaal. 1976. aastast hakati furtsellaraani tootma nii punavetika kinnitunud kui ka kinnitamata vormist. Tänapäeval toodab furtsellaraani AS Est-Agar (Tamleht, Köster, Jalakas 2006).

### **1.1 Furtsellaraani ja punavetika füüsikalised omadused**

*Furcellaria lumbricalis*'el on pruunikasmust tallus ja kobarast korduvalt kaheks hargnevad, sirged, kitsad, teravatipulised varred. Ta võib kasvada kuni 20 cm kõrguseks. Punavetikas on looduses punakaspruun, kuid kuivatades muutub ta mustjaks (Seaweed ... 2014). Normaalingimustel paikneb furtsellaraan vetika varre kogu ulatuses. Punavetika keetmisel 100 °C juures ehk teda ekstraheerides hakkab agaraine liikuma vetika servaaladele. Kui vetika rakukestadesse on tekkinud mikropraod või on töödeldud auruga, on lastud seista kuus kuud, rakukestad on lõhustunud, siis on punavetikast furtsellaraani väljumine kiirem. Ekstraheerimisel furtsellaraan eraldub kõige varem vetika harudest, kõige hiljem varrest (Meetod .... 2005).

Sõltuvalt valmistusmeetodist on furtsellaraani värvus beežist pruunikaskollaseni. Furtsellaraan lahustub 75–77 °C juures vees ning keevas piimas. Pärast lahuse jahutamist suureneb lahuse viskoossus senikaua kuni muutub geeliks (Furia 1973; Whistler 1973).

### **1.2 Furtsellaraani keemilised omadused**

Furtsellaraan on polüsahhariid, mis koosneb pikkadest monosahhariidide ahelatest (Martma 2005). Need monosahhariidid moodustavad niitjaid ahelaid. Kui furtsellaraani kuumutada keemistemperatuurini või sellest kõrgemale, siis hakkavad ahelad moodustama topeltheeliksi kujulist struktuuri. Kui furtsellaraani lahuses esinevad vajalikud katioonid, siis hakkab lahuse jahtumisel moodustuma geel. Suhkruga furtsellaraani geeli moodustamise omadusi pole uuritud (Laos jt. 2005). Furtsellaraani vesigeeli moodustamise kiirus sõltub sellest, kui kõrge

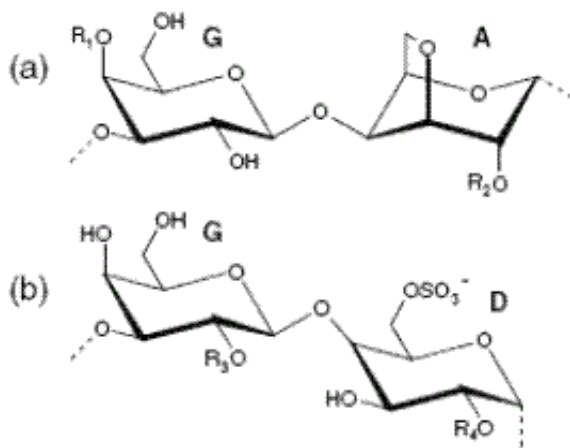
on geelistumistemperatuur, aga geelistumistemperatuur omakorda furtsellaraani omadustest ja kontsentratsioonist lahuses. Mida suurem on kontsentratsioon, seda kõrgem on geelistumistemperatuur (Furia 1973; Whistler 1973).

Furtsellaraan kuulub karrageenide hulka. Karrageenid on punavetikatest ekstraheeritud lineaarsed sulfiteeritud polüsahhariidid. Erinevalt teistest karrageeniühenditest on furtsellaraanil vähem sulfiteeritud rühmi ning seetõttu erinevad tema geelistumisomadused teistest karrageeniühenditest. Seetõttu tuleb tema keemilisi omadusi vaadelda eraldi karrageenide omadest. (McHube 2003). Furtsellaraani juures on eelkõige uuritud geeli moodustamise omadusi ning geeli tugevust mõjutavaid tegureid, sest need tegurid on kõige olulisemad prima kvaliteediga furtsellaraani tootmiseks. Karrageenide juures eristatakse 17 erinevat struktuuritüüpi ning neid tähistatakse kreeka tähtedega (Tuvikene, Robal 2015).

Taani teadlased O. Smidsrød ja A. Haug (1967) on kirjutanud, et vetikast *Furcellaria lumbricalis* saadud furtsellaraan on karrageeni tüüpi ning koosneb  $\kappa$ -,  $\lambda$ - ja  $\iota$ -karrageenist, mis oma koostiselt on sulfiteeritud polüsahhariidid ehk polüsahhariidid, mille küljes on sulfiteeritud esterrühmad (vt joonis 2). Need vetika polüsahhariidid erinevad üksteisest sulfaatühmade ja nende poolt moodustatud geelide omaduste poolest.

Kappa karrageenil on üks sulfaatester kahe suhkru kohta, ioota karrageen sisaldab kahte sulfaatühma kahe suhkru kohta ning lambda karrageenis esineb kolm sulfaatühma. Kappa karrageeni geelile annavad suurima tugevuse  $K^+$  ja  $Ca^{2+}$  ioonid, ainult kaltsiumioon teeb tardaine elastsemaks,  $Ca^{2+}$  katioon teeb geeli rabedaks.  $\iota$ -karrageeni geeli teeb elastseks kaltsiumioonide olemasolu.  $\lambda$ -karrageenist ei moodustu geele, sest tema kordusühik esineb kolm sulfaatühma, kuid see teeb vesilahused üksnes viskoosseks. Seega geel tekib  $\kappa$ - ja  $\iota$ -karrageenist (Tuvikene, Robal 2015).

Kuna furtsellaraani valdavaks komponendiks on  $\kappa$ -karrageen, siis iseloomustavad tema geelistumisomadusi  $\kappa$ -karrageeni omadused ehk geeli omaduste paranemine  $K^+$ iooni juuresolekul. Kuid ka  $Ca^{2+}$  katioon on üpris efektiivne geeli omaduste parandamisel. Sulfaatestrid on tundlikud kaltsium- ja kaaliumioonide suhtes, sest nimetatud ioonid eemaldavad osa furtsellaraani sulfiteeritud rühmadest. Sellisel moel saab vetikast sadestada furtsellaraani. Furtsellaraanis on palju vähem sulfiteeritud rühmi, mille tõttu on furtsellaraani tootmiseks vaja palju vähem metallioone kui tavalise karrageeni tootmiseks (Tuvikene, Robal 2015).



**Joonis 2.** Furtsellaraani põhistruktuur. (a):  $R_1 = \text{SO}_3^-$ ,  $R_2 = \text{H}$  ( $\kappa$ -karrageen);  $R_1 = R_2 = \text{SO}_3^-$  ( $\iota$ -karrageen); (b):  $R_3 = R_4 = \text{SO}_3^-$  ( $\lambda$ -karrageen) (Est-Agar 2005)

Nomenklatuuri järgi koosneb furtsellaraan D-galaktoosist, 3,6-anhüdros-D-galaktoosist ja D-galaktoos-4-sulfaadist (vt. joonis 2) (Est- Agar 2005). D-galaktoos on tavaliselt piimasuhkrus leiduv monosahhariid (Tervise Arengu Instituut 2010).

Taani teadlased Smidsrød ja Haug (1967) jõudsid järeldusele, et furtsellaraan käitub ekstraktsiooni ajal adsorbendina ning metalliooni ja  $\text{ROSO}_3^-$  küljes oleva hapniku vahel tekib ionvahetus. Selle tulemusena hakkab suurenema geeli tugevus ning ekstraktsiooni jooksul hakkab furtsellaraani lahuse pH neutraliseeruma. Sama omadust on kirjeldanud ka Norman Stanley (1967).

Furtsellaraani lahuse pH mõjutab ka furtsellaraani geeli tugevust. Happelisel keskkonnal on furtsellaraani struktuurile hävitav mõju, neutraalsel ja aluselisel keskkonnal on pigem positiivne mõju (Furia 1973; Wüstenberg 2014).

Osa kirjandust käsitleb furtsellaraani kui taani agarikust ehk *Furcellaria fastigata*'st ekstraheeritud tardainet ehk taani agarit (Downing 1996; Furia 1973; Whistler 1973; jt.). Ei saa väita, et furtsellaraan ja nn Taani agar on sarnaste keemiliste omadustega, sest päritoluvetikad kasvavad erinevates tingimustes. Näiteks *Furcellaria lumbricalis*'e ekstraktsiooni ajal leeliselises keskkonnas tekib algiinhape, sest punavetikas elab sümbioosis *Coccolytus truncatus*'ega. Tekkinud hape mõjub furtsellaraani struktuurile hävitavalt (Meetod .... 2005).

Tallinna Ülikooli loodusteaduste osakonna aruandes on kirjeldatud, millisel pH tasemel ja temperatuuril on otstarbekas viia läbi *Furcellaria lumbricalis*'est ekstraheeritud furtsellaraani ekstraktsioon. Vetikast eraldunud furtsellaraan, mida ekstraheeriti neutraalses keskkonnas, oli hele ning selle saagis oli suur, kuid furtsellaraani struktuur degradeerunud. Aluselises keskkonnas (pH 9–11) furtsellaraani ekstraheerimisel olid saagised madalad, kuid furtsellaraani polüsahhariidid ei olnud degradeerunud. Seetõttu soovitatakse ekstraktsiooni läbi viia 100–121 °C juures 80 minutit ning aluselises keskkonnas, pH 9–11 juures. Ei ole

kirjeldatud, kuidas peaks tootma furtsellaraani, mida kasutatakse suhkrugeeli valmistamiseks (Tuvikene, Robal 2015).

## **2. KARRAGEENI TOOTMISE VÕIMALUSED**

Kuna furtsellaraan kuulub karrageenide hulka, saab lähtuda kirjandusest, mis puudutab karrageenide tootmist, sest furtsellaraani saab toota ka nende meetodite abil. Samuti ei leidu kirjanduses kokkuvõtlikku materjali furtsellaraani tootmiseks. Toota on võimalik nii rafineerimata ja rafineeritud karrageeni (McHube 2003).

### **2.1 Rafineeritud karrageen**

Rafineeritud karrageen on leelisest puhastatud karrageen. Selle tootmine on aeglasem ja kulukam (McHube 2003).

#### **2.1.1 Alkoholsadestamine**

Vetikad pestakse mustusest ja saasteainetest puhtaks ning ekstraheeritakse lahjendatud aluse lahuses. Et toota 1–2% karrageeni lahust, eraldatakse jäägid ja karrageen filtreeritakse läbi aktiivsöe. Karrageeni lahuse kontsentreerimiseks kasutatakse aurusteid ning selle sadestamiseks lisatakse isopropüülalkoholi. Üleliigse vee eemaldamiseks kuumutatakse alkoholi ja karrageeni lahust auruahjus. Pärast seda kuivatatakse karrageen tahkeks ning tükeldatakse soovitud suuruseks. Seda meetodit saab kasutada iga karrageeni puhul (McHube 2003; Nussinovitch, Hirashima 2013).

#### **2.1.2 Geeltootmine**

Sarnaneb eelmise meetodiga, kuid kui eelmises sadestatakse karrageen alkoholiga, siis selle meetodi juures töödeldakse seda KCl-ga. Saadud geeli hoitakse surve all, et eemaldada üleliigset vett. Geel tükeldatakse ning kuivatatakse ahjus ja jahvatatakse sobivaks suuruseks (McHube 2003; Nussinovitch, Hirashima 2013).

### **2.2 Rafineerimata karrageen**

Rafineerimata karrageen on leelisest puhastamata karrageen. Meetodi juures ei eraldata vetikast karrageeni, vaid vetikast pestakse teised ained maha, nii et järele jääb karrageen koos lahustumatute ainetega. Seda lahust töödeldakse leeliselega, lahus kuivatatakse ja jahvatatakse. See kirjeldatud tootmisviis on oluliselt odavam kui rafineeritud karrageeni



tootmine. Rafineerimata furtsellaraani ei toodeta ning sellepärast seda teemat ei puudutata (McHube 2003).

### **2.3 Tootmine Eestis**

Eestis toodetakse kahte liiki rafineeritud furtsellaraani: helbelist ning pulbrilist (vt Lisa 1). Peamine erinevus Eesti tootmismeetodite ning kirjanduses kirjeldatud tootmismeetodite vahel on see, et Eesti furtsellaraani ekstraktsioon kestab ajaliselt kauem, toimub neutraalses keskkonnas ning töödeldakse leeliselega peale ekstraktsiooni. Ioonvahetus viiakse läbi ainult pulbrilise furtsellaraani tootmisel, helbelise puhul seda ei toimu.

Pulbrilise furtsellaraani tootmiseks vetikad pestakse sooja veega ning ekstraheeritakse kahes järjestikusel ekstraktoris 18 tundi. Lahus filtreeritakse, jahutatakse ning seejärel viiakse läbi ioonvahetus, kus vahetatakse magneesiumi- ja kaltsiumioonid kaaliumioonide vastu, ning valgendatakse. Pärast kuuma ioonvahetust eraldatakse kõik ebavajalikud ioonid, pestakse, pressitakse, kuivatatakse, purustatakse (Meetod .... 2005).

Helbelise furtsellaraani tootmise algus sarnaneb pulbrilise furtsellaraani omaga, ainult pärast ekstrakti filtreerimist kuivatatakse see trummvaltsidel ning saadakse must furtsellaraan. Must ja kuivanud furtsellaraan purustatakse purustajas, pärast seda pestakse furtsellaraan, valgendatakse ja pestakse uuesti viis korda veega. Märk aine kuivatatakse, purustatakse, pakitakse. Helbelist furtsellaraani eelistatakse maiustuste tootmisel. (Informatsioon tootjalt, Est-Agarilt).

### **2.4 Furtsellaraani kasutamine**

Furtsellaraani kasutatakse valdavalt toiduainetetööstuses paksendava ja geelistava ainaena. Seda saab kasutada ka põllumajanduses, kosmeetika- ja farmaatsiatööstuses. Toiduainetetööstuses kasutatakse seda enim piimapudingites ja teistes piima baasil valminud magustoitude valmistamiseks. Lisaks moosides, marmelaadides, sefiirides, liha ja kala säilitamiseks (Furia 1973; Whistler 1973 ; Nussinovitch, Hirashima 2013).

## **3. METOODIKA**

Otsustati teha kindlaks, millisel furtsellaraani lahuse pH tasemel on võimalik saavutada tugevaimat furtsellaraani ja suhkruga geeli. Selle jaoks kasutati kvantitatiivset uurimismeetodit. Andmete kogumise meetodiks valiti eksperiment, sest see oli kõige otstarbekam. Järgnevate katsete planeerimisel ja läbiviimisel toetuti eksperthinnangule ning kasutati olemasolevat

furtsellaraani tootmismetoodikat ja imiteeriti seda laboris. Eksperiment viidi läbi spetsialisti juuresolekul.

Kirjanduses väidetakse, et leeliselises keskkonnas ekstraheeritud furtsellaraani geeli tugevused on suurimad. Taheti kontrollida, kas kirjanduses olev väide kehtib ka furtsellaraani suhkruga moodustatud geelide puhul. Naturaalses vees on olemas  $\text{Ca}^{2+}$  ioonid, seega sooritati katsed kaltsiumioonidega.

Viidi läbi ekstraktsioon laboratoorsetes tingimustes. Viieliitrilisse kolbi kaaluti 40 g absoluutkuivi vetikaid ning lisati 200 ml vett. Kolb pandi elektripliidile keema neljaks tunniks. Vee aurustumise vältimiseks varustati kolb püstjahutajaga. Viidi läbi kuus erinevat katset, mille käigus muudeti iga alglahuse pH-d ning see fikseeriti, kasutades pH-meetrit. pH suurendamiseks kasutati  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ning pH vähendamiseks kasutati tilgakest  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Pärast 4 h ekstraheerimist mõõdeti lahuse lõpp-pH pH-meetriga ning valati lahus plaadi peale kuivama. Furtsellaraanil lasti kuivada 24 h. Järgmisel päeval määrati 1,25 g furtsellaraani tugevus suhkruga. Mõõtmistulemused märgiti tabelisse ning joondiagrammile, mille jaoks kasutati programmi Microsoft Excel.

Mõõtmisvigade vältimiseks ning võrreldavate tulemuste saamiseks kasutati vetikaid, mis olid korjatud ühelt ja samalt rannalt. Kuigi tulemused saadi vaid ühelt rannalt korjatud vetikate kohta, saab tulemusi üldistada. Saaremaa randades on vesi sarnaste omadustega ning seetõttu kasvavad ka vetikad ühesugustes tingimustes. Korduskatseid ei sooritatud, sest iga katse on ajakulukas ning katsed sooritati spetsialisti juuresolekul.

Vetikapallist võeti juhuslikult iga katse jaoks 40 g absoluutkuiva vetikat ehk  $6 \times 40$  g absoluutkuiva vetikat. Vetikad olid õhkuivad ning oli hoitud üle kuue kuu kuivas laos ja vetikatesse olid tekkinud mikropraod. Enne proovide võtmist tuli määrata kindlaks vetika niiskustase. See oli vajalik, et arvutada välja niiske vetika kogus. Vetikas puhastati käsitsi jääkainetest.

Punavetika niiskuse määramiseks võeti juhuslikult vetikapallist 100 g vetikat. Eemaldati jääkained. Punavetikas purustati, hakiti katki noaga. Sellest kaaluti 0,0001 g täpsusega 2–3 g ja kuivatati kuivatuskapis 3 tundi  $105\text{ }^\circ\text{C}$  juures. 3 tunni möödudes taara kaaluti ning arvutati niiskuse sisaldus järgneva valemi järgi. Valem on võetud Est-Agari vetikaproovide eeskirjadest.

$$X = 100\% - [(c - a) \times 100\%] / (b - a)$$

kus

X – tegelik niiskuse sisaldus, %

a – taara mass, g

b – proovi mass koos taaraga enne kuivatamist, g

c – proovi mass koos taaraga peale kuivatamist, g

Pärast niiskuse määramist arvutati absoluutkuiva vetika mass, arvestades niiskust. See valem on tuletatud vastavast ristkorrutisest, kus absoluutkuiva vetika mass on 100% ning vetikate mass arvestades niiskussisaldust on X%.

$$M_s = A + (A \times X) / 100\%$$

kus

$M_s$  – vetika mass, arvestades niiskussisaldust, g

A –absoluutkuiva vetika mass, g

X – vetikate niiskussisaldus, %

Furtsellaraani suhkrugeeli tugevuse määramiseks pidi ekstraheeritud furtsellaraani töötleva geeliks. Selle jaoks tuli furtsellaraan panna punduma 250 ml koonilisse kolbi, lisati 100 ml vett ning jäeti punduma kuni 60 minutiks. Pundunud furtsellaraan pandi eelnevalt kaalutud vasest kastrulisse ning lisati kuuma vett senikaua, kuni kastruli sisaldise mass oli 100 g. Saadud segu pandi kastruliga keema ning oodati, kuni furtsellaraan lahustub. Kui aine lahustus, lisati 0,1 g täpsusega 140 g sahharoosi. Kuumutamist jätkati, kuni lahuse mass jõudis 200 grammini. Valminud segu valati nelja katseklaasi ning jäeti üheks tunniks jahtuma 20-kraadisesse vette.

Furtsellaraani suhkrugeeli tugevuse määramiseks kasutati Valenti aparati. Valenti aparaat koosneb anumast, mis on täidetud veega, ja statiivist, mille külge on kinnitatud varras ning mis omakorda on varustatud kumera otsikuga. Katseklaas eelnevalt valminud furtsellaraani suhkrugeeliga pandi varda alla nii, et varda ots asetseks vabalt geeli peal. Varda ülemisse otsa asetati anum, kuhu voolas vesi, kuni varda alumine ots vajus läbi geeli ja jõudis katseklaasi põhjani. Vee raskus, mis toetus geelile, tardaine tugevuseks ühikuga  $g/cm^2$ , loeti vee raskust, mis toetus geelile. Eelnevalt kirjeldatud protsessidel on kasutatud eksperdi meetodikat.

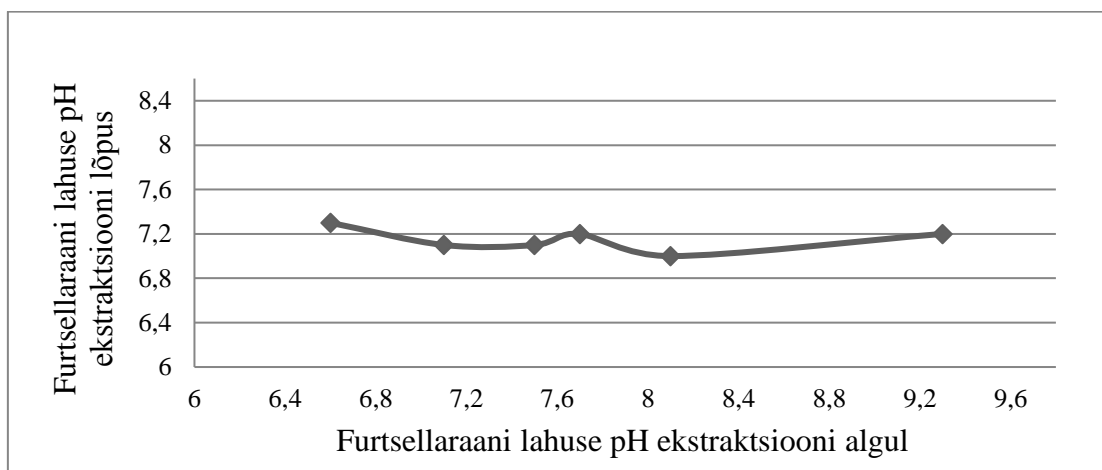
#### 4. TULEMUSED JA ANALÜÜS

Katsetele eelnevalt ja valemite abil määrati kindlaks vetika niiskustase. Selleks kasutati eelnevas peatükis välja toodud valemeid vetika niiskustaseme välja arvutamiseks. Selgus, et vetikapallist võetud vetika niiskustase oli 20,8%. Seetõttu tuli iga katse jaoks võtta vetikapallist 48,3 g õhkuiva vetikat, sest see kogus vastab 40 g absoluutkuivale vetikale.

**Tabel 1.** Katsete tulemused

Katse	Furtsellaraani lahuse pH ekstraktsiooni alguses	Furtsellaraani lahuse pH ekstraktsiooni lõpus	1,25 g furtsellaraani suhkrugeeli tugevus (g/cm <sup>2</sup> )	Furtsellaraani lahuse pH muutus ekstraktsiooni jooksul
1.	6,60	7,30	1000	0,70
2.	7,10	7,10	1550	0
3.	7,50	7,10	1580	0,40
4.	7,70	7,20	1250	0,50
5.	8,10	7,00	650	1,10
6.	9,30	7,20	700	2,10

Ekstraktsiooni käigus furtsellaraani lahuse pH muutuse leidmiseks lahutati furtsellaraani lahuse algne pH lahuse lõplikust pH-st ning võeti saadud väärtusest absoluutväärtus. Eksperimendi tulemused on märgitud ka joonisele 3 ja 4.

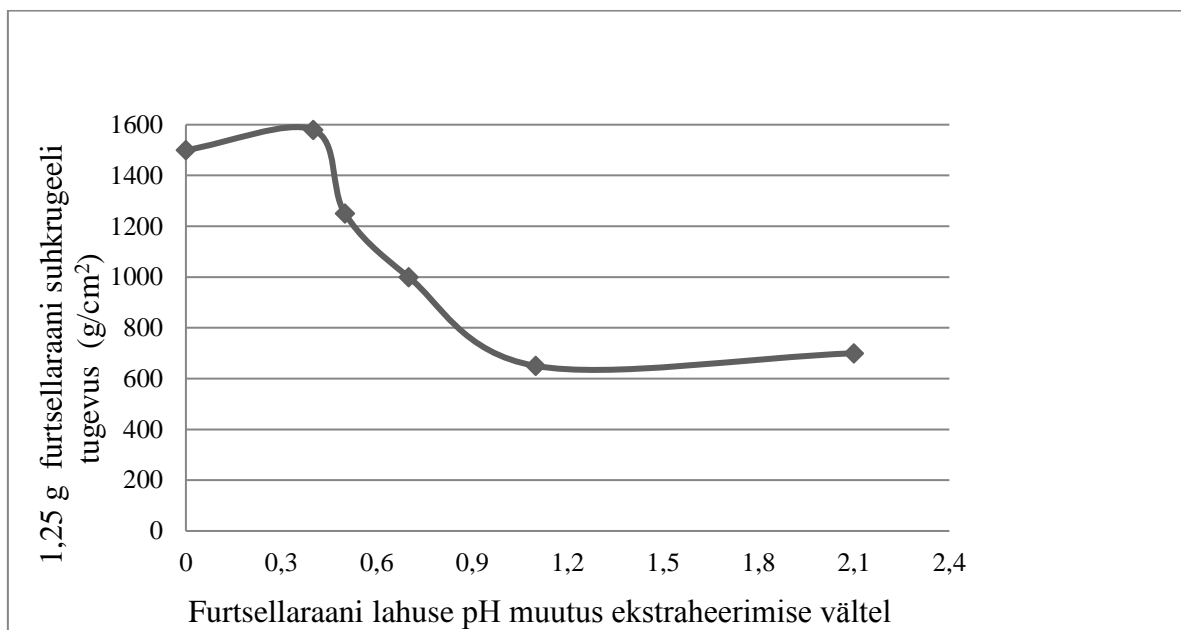


**Joonis 3.** Furtsellaraani lahuse pH muutus ekstraktsiooni käigus

Katsete tulemusi analüüsid selgus, et ekstraktsiooni alguses jäi kõikidel katsetel furtsellaraani lahuse pH vahemikku 6,6–9,3. Ekstraheerimise käigus, katsete lõpuks, muutus lahuste pH ning jäi vahemikku 7,0–7,3.

Furtsellaraani lahuste pH muutumine oli tingitud ekstraktsiooni ajal toimunud ionvahetuse tõttu. Kui ekstraktsiooni alguses oli furtsellaraani lahuse pH 6,0–9,3, siis ekstraktsiooni kulgedes muutus lahus neutraalsemaks. Ekstraktsiooni järgselt erinesid erinevates katsetes saadud pH väärtused üksteisest vaid kümnendike võrra. Kasutatud kirjanduses on kirjeldatud, et furtsellaarani lahuse neutraliseerumist ei toimu, kui lahuse pH on liiga kõrge (pH > 11) või kui lahus on liiga happeline (pH < 5).

A. G. Kulman (1967) on väitnud, et furtsellaraan on looduslik polüelektrolüüt ning ta on võimeline kationvahetuseks. See tähendab, et ta on absorpent, mis reageerides neutraalse soolaiooniga annab lahusesse vesinikioone. Need ioonid hakkavad reageerima furtsellaraani lahuses olevate  $\text{OH}^-$ -ioonidega ning tekitavad vee. See muudab ekstraktiooni vältel leeliselise lahuse pH neutraalsemaks. Nõrgalt happelise keskkonna puhul toimub sarnane ionivahetus, kuid vesinikioonide asemel antakse lahusesse hüdroksiidioone, mis muudavad furtsellaraani lahuse keskkonna neutraalsemaks.



**Joonis 4.** Furtselaraani suhkrugeeli tugevuse sõltuvus lahuse pH muutumisest

Mida rohkem muutub ekstraktiooni jooksul lahuse pH, seda nõrgemaks muutub furtsellaraani suhkrugeeli tugevus. Geeli tugevus näitab furtsellaraani struktuuri terviklikkust. Kui tugevus on alla  $1000 \text{ g/cm}^2$ , siis furtsellaraani struktuur on degradeerunud. See omadus on oluline furtsellaraani kasutamisel toiduainetetööstuses. Furtsellaraani suhkrugeeli väiksema tugevuse juures peavad magusatootjad oma tootmisel kasutama rohkem furtsellaraani, see muudab tootmise kulukamaks. Kui furtsellaraani suhkrugeeli tugevus on  $1000 \text{ g/cm}^2$  juures või kõrgem, siis see näitab, et furtsellaraani struktuur on terviklik ning pole degradeerunud. Kirjanduse põhjal saab väita, et furtsellaraani suhkrugeeli tugevused on suuremad kui ilma suhkruta moodustatud furtsellaraani geelide tugevused.

Kui suhkruga furtsellaraani geelide tugevus jääb  $1000\text{--}1500 \text{ g/cm}^2$  vahele, siis furtsellaraani vesigeeli tugevused ulatuvad vaid  $500 \text{ g/cm}^2$  juurde.

Graafik on langev ning see näitab pöördvõrdelist seost furtsellaraani suhkrugeeli tugevuse ja ekstraktiooni käigus lahuse pH muutumise vahel. Mida väiksem on pH langus, seda suurem on furtsellaraani suhkrugeeli tugevus ning vastupidi.

Graafikute andmetel on otstarbekas viia läbi ekstraktsioon furtsellaraani lahuses, mille algne pH väärtus on vahemikus 7,1–7,5. Selliste pH väärtuste korral tekivad tugevad furtsellaraani suhkrugeelid. Furtsellaraani lahuse pH enne ekstraktsiooni võib olla 6,6–7,7, sest sellise pH taseme korral tekivad hea tugevusega furtsellaraani suhkrugeelid. Ekstraheerimata lahuse liiga kõrge või liiga madala pH korral langeb furtsellaraani suhkrugeeli tugevus (Furia 1973; Wüstenberg 2014 ).

Tallinna Ülikooli aruandes kirjeldati vetika ekstraheerimist neutraalses keskkonnas, saadi suur saagis, kuid tekkinud furtsellaraani struktuur oli degradeerunud. Leeliselises keskkonnas ekstraheeritud furtsellaraani saagis oli väiksem, kuid struktuur oli terve. Mida tervem on furtsellaraani struktuur, seda suurem on furtsellaraani geeli tugevus. Mainitud aruandes ei ole kirjeldatud seda, kuidas mõjutab agaraine lahuse pH furtsellaraani suhkrugeeli tugevust. Aruande põhjal võib järeldada, et tugeva furtsellaraani suhkrugeeli tootmiseks oleks vaja vetikat ekstraheerida leeliselises keskkonnas. Käesoleva uurimistö katsete käigus ei määratud furtsellaraani saagikust ning seetõttu ei saa luua seoseid saagikuse ning furtsellaraani lahuse keskkonna vahel. Katsetest selgus, et leeliselises keskkonnas ekstraheeritud furtsellaraani kasutamisel furtsellaraani suhkrugeeli valmistamiseks oli saadud geeli tugevus väiksem, kui kasutati samasuguse geeli valmistamiseks neutraalses keskkonnas ekstraheeritud furtsellaraani. Püstitatud väide ei osutunud tõeseks. Tallinna Ülikooli aruandes saadud tulemusi ei saa üle kanda furtsellaraani kasutamisel suhkruga geelide tootmisele (Tuvikene, Robal 2015).

Kui võrrelda uurimistö katseid ja Tallinna Ülikooli aruande tulemusi, siis ilmnevad selged erinevused furtsellaraani tootmisprotsessis. Mainitud aruande katsete käigus ekstraheeriti vetikat 80 minuti jooksul ja kasutati kaaliumioone furtsellaraani sadestamiseks. Käesoleva uurimistö katse jaoks ekstraheeriti vetikat 4 h ning kasutati  $\text{Ca}^{2+}$  ioone. Tootmisprotsesside erinevus võib tingida, et katsete tulemused ei ole sarnased ning neid ei saa võrrelda.

Teooria kohaselt peaks  $\text{Ca}^{2+}$  ioon muutma geeli rabedaks ning seetõttu peaksid furtsellaraani tugevused väikesed olema. Furtsellaraani geel ei olnud rabe, sest tugevuseproov sooritati koos suhkruga, mis pidi tegema struktuuri palju vastupidavamaks. Järelikult suurendab suhkur furtsellaraani geeli tugevust.

Tulemuste edasise analüüsi jaoks oleks vaja olnud teha samad katsed suhkru kasutamisetä, et edasi kirjeldada, kui palju mõjutab just suhkur furtsellaraani tugevust. Kuid aja mahukuse tõttu seda ei tehtud. Edaspidisteks uurimusteks võivad sobida ka sarnased katsed kaaliumioonidega, et tuua välja erinevused kaltsium- ning kaaliumioonide omaduste vahel ning kuidas nad mõjutavad furtsellaraani suhkrugeeli tugevust.

Katseid oleks võinud käesolevas uurimistöös teha kaaliumioonidega, sest tavaliselt kasutatakse seda furtsellaraanigeeli tugevuse parandamiseks. Est-Agaris toimub

furtsellaraani ekstraktsioon naturaalses vees, kus on looduslikult olemas kaltsiumioonid ning seetõttu soovis autor kontrollida Est-Agari tehnoloogia õigsust ja sooritas katsed samuti kaltsiumiooniga. Samuti ei tehtud mõõtmisvigade vältimiseks katseid  $K^+$  ioniga, sest naturaalses vees esinevad  $Ca^{2+}$  ionid. Seetõttu võivad mõjutada furtsellaraani lisaks kaaliumioonidele ka kaltsiumioonid ning sellepärast ei saaks saadud tulemusi üldistada kaaliumiooni omadustele.

## KOKKUVÕTE

Eesti ettevõttes Est-Agar AS, mis on maailmas ainus furtsellaraani tootev ettevõtte, ekstraheeritakse furtsellaraani neutraalses keskkonnas. Eestis toodetud furtsellaraani kasutatakse toiduainetetööstuses marmelaadi ning sefiiri valmistamisel. Tootjale on oluline furtsellaraani omaduste, mis on seotud suhkrugeelide tugevusega, parandamine. Kirjanduses kirjeldatakse furtsellaraani ekstraktsiooni leeliselises keskkonnas, sest sellisel meetodil saab saavutada tugevaid furtsellaraani vesigeele. Kätesaadavas kirjanduses on käsitletud furtsellaraani vesigeelide omadusi, kuid ei ole käsitletud furtsellaraani kasutamist suhkrugeelide tootmisel ning ekstraktsiooni keskkonna mõju suhkruga geelide tugevusele.

Käesoleva uurimistöö eesmärgiks oli välja selgitada, missuguses keskkonnas on otstarbekas ekstraheerida furtsellaraani ning seeläbi saavutada tugevaid furtsellaraani suhkrugeele. Katsete käigus selgus, et ekstraktsiooni käigus muutus furtsellaraani lahuse pH neutraalsemaks, sest lahuses kulges ionvahetus. Ekstraktsiooni alguses jäi kõikidel katsetel furtsellaraani lahuse pH vahemikku 6,6–9,3. Ekstraheerimise käigus, katsete lõpuks, muutus lahuste pH ning jäi vahemikku 7,0–7,3.

Katsete tulemusena saab järeldada, et ekstraktsiooni eelne lahuse pH peaks jääma vahemikku 7,1–7,5, sest selliste väärtuste korral tekivad tugevamad furtsellaraani suhkrugeelid. Furtsellaraani lahuse pH enne ekstraktsiooni võib olla 6,6–7,7, sest sellistel pH tasemetel tekib hea furtsellaraani ja suhkrugeeli tugevus. Liiga kõrge või liiga madala pH taseme puhul langeb furtsellaraani suhkrugeeli tugevus.

Antud uurimistöö on eelkõige tähtis furtsellaraani tootjatele, et valmistada kvaliteetset toodangut, ja toiduainetetööstusele, mis kasutab toote valmistamiseks furtsellaraani suhkrugeele. Neutraalses keskkonnas ekstraheeritud furtsellaraani kasutamisega tööstuses on võimalik tootmine muuta efektiivsemaks ja odavamaks.

Tulemuste edasise analüüsi jaoks oleks vaja olnud teha samad katsed suhkruga kasutamiseks, et edasi kirjeldada, kui palju mõjutab just suhkur furtsellaraani tugevust, ning kaaliumioonidega, et tuua välja erinevused kaltsium- ning kaaliumioonide omaduste vahel ning kuidas nad mõjutavad furtsellaraani suhkrugeeli tugevust.

## KASUTATUD KIRJANDUS

Downing, D. L. (1996). A Complete Course in Canning and Related Processes: Microbiology, Packaging, HACCP & Ingredients, New York: CTI Publications.

Est-Agar. (2005). Furtcellaraani keemia. [www] <http://www.estagar.ee/furcellaraan.html> (24.01.2016).

Furia, T. E. (1973). CRC Handbook of Food Additives. 2.osa. New York: CRC Press.

Kulman, A.G. (1967). Füüsikaline keemia ja kolloidkeemia. Tallinn: Valgus.

Laos, K., Brownsey, G. J., Friedenthal, M., Ring, S. G. (2005). Rheological properties of gels formed with furcellaran and globular proteins bovine serum albumin and  $\beta$ -lactoglobulin.

[www]

<https://nordicrheologysociety.org/Content/Transactions/2005/Rheological%20properties%20of%20gels%20formed%20with%20furcellaran.pdf> (24.02.2016).

Meetod suure tugevusega furtcellaraani suhkruga geelide valmistamiseks. (2005). Eesti

Vabariigi Patendiamet. Kasulik mudel nr. EE00486 U1. [www]

<http://www2.epa.ee/Kmtext/00486.pdf> (29.02.2016).

Martma, K. (2005). Orgaaniline keemia. Lühikonspekt gümnaasiumile. [www]

<http://www.tlu.ee/~kertm/G%FCmnaasiumi%20%F5ppmaterjalid/ORGaanILINE%20KEEMI A.pdf> (23.02.2016).

McHube, D. J. (2003). A guide to the seaweed industry. [www]

<http://www.fao.org/docrep/006/y4765e/y4765e00.htm#Contents> (24.01.2016).

Nussinovitch, A., Hirashima, M. (2013). Cooking Innovations: Using Hydrocolloids for Thickening, Gelling, and Emulsification. New York: CRC Press.

Seaweed Industry Association. (2014). *Furcellaria lumbricalis*. [www]

<https://seaweedindustry.com/seaweed/type/furcellaria-lumbricalis> (24.01.2016).

Smidsrød, O., Haug, A. (1967). Precipitation of acidic polysaccharides by salts in ethanol-water mixtures, 16 (3), 1587- 1598.

Stanley, N. (1987). Production and Utilization of Products from Commercial Seaweeds, 288.

[www] <http://www.fao.org/docrep/X5822E/X5822E00.htm> (24.01.2016).

Tamleht, A., Köster, M., Jalakas, P. (2006). Est-Agar - 40 aastat agaritootmist Eestis.

Kuressaare: Saare Kalur.

Tervise Arengu Instituut. (2010). Mõisted ja definitsioonid. [www]

<http://tka.nutridata.ee/findComponentsDescription.action> (23.02.2016).



The Marine Life Information Network. (2008). A red seaweed *Furcellaria lumbricalis*. [www] <http://www.marlin.ac.uk/species/detail/1616> (23.02.2016).

Tuvikene, R., Robal, M. (2015). Polüsahhariidide eraldamine punavetikate *Furcellaria lumbricalis* ja *Coccotylus truncatus* looduslikust segust. [www] [http://www.kalateave.ee/images/pdf/Aruanne\\_Pol%C3%BCsahhariidide\\_projekt\\_Tuvikene\\_2015.pdf](http://www.kalateave.ee/images/pdf/Aruanne_Pol%C3%BCsahhariidide_projekt_Tuvikene_2015.pdf) (24.01.2016).

Tuvikene, R., Truus, K., Vaher, M., Kailas., Martin, G., Kersen, P. (2005). Extraction and quantification of hybrid carrageenans from the biomass of the red algae *Furcellaria lumbricalis* and *Coccotylus truncatus*. Proceedings of Estonia Academy of Sciences, Chemistry, 55 (1), 40-53.

Whistler, R. (1973). Industrial Gums: Polysaccharides and Their Derivatives. 2.osa. New York: Academic Press.

Wüstenberg, T. (2014). Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry: Fundamentals and Applications. Weinheim: John Wiley & Sons.

## LISA 1. Furcellaraani tootmine (Est-Agar 2005)

