

SÚVISLOSŤ MEDZI STARNUTÍM ROZTOKOV ŽELATÍNY A ICH KOAGULÁCIU TANÍNOM

V. ZITKO, J. ROSÍK

Oddelenie glycidov a biochémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied
v Bratislave

Vlastnosti vodných roztokov želatíny sa s časom menia. Napríklad viskozita, optická otáčavosť a pod. sú funkciou času [1—3]. Tieto časové zmeny vlastností vodných roztokov želatíny budeme ďalej v krátkosti označovať ako starnutie.

C. Robinson [3] predpokladá, že želatína existuje vo vodnom roztoku v dvoch vzájomne reverzibilných formách. Pri teplote nad 35 °C je stála forma „molekulovo dispergovaná“ s konfiguráciou, ktorá netvorí medzimolekulové vodíkové mostíky. Pri teplote okolo 18 °C sa želatína vo vodnom roztoku nachádza v „asociovej“ forme. Konfigurácia molekúl želatíny v tomto prípade umožňuje tvorbu medzimolekulových vodíkových mostíkov.

Viskozimetrické sledovanie starnutia roztokov želatíny sa doteraz uskutočňovalo len pri pomerne koncentrovaných roztokoch (okolo 1 % a viac) [1]. Doteraz sa neskúmala súvislosť medzi starnutím roztokov želatíny a interakciou želatíny s tanínom. Rovnako sa nesledovala súvislosť medzi podmienkami, za ktorých sa roztok želatíny pripravil, a medzi touto interakciou.

Pri prevádzkovom čerení ovocných štiav a vína sa pozorovala súvislosť medzi starnutím roztoku želatíny používaného pri čerení a efektívnosťou čerenia. Uvádza sa, že jednoduché až dvojdňové starnutie roztoku želatíny má na efektívnosť čerenia priaznivý vplyv [4].

V predloženej práci sme sledovali vzťah medzi starnutím roztokov želatíny a agregáciou častíc vznikajúcich pri koagulácii roztokov želatíny tanínom. Súčasne sme sledovali vzťah medzi rozličnými podmienkami prípravy roztokov želatíny a starnutím pripravených roztokov. Pre dva rozličným spôsobom pripravené roztoky želatíny sme zisťovali závislosť agregácie od váhového pomeru tanínu a želatíny.

Experimentálna časť

Interakciu tanínu so želatínou sme sledovali pri pH 3,80, v oblasti koagulácie komplexov vznikajúcich pri interakcii. Hodnotu pH i koncentrácie obidvoch zložiek sme zvolili tak, aby odpovedali pomerom, aké sú pri tanín-želatínovom čerení ovocných štiav.

Použili sme tanín a želatínu charakterizované v našej predchádzajúcej práci [5]. Ako základné roztoky slúžili 1 % roztok tanínu a 0,1 % roztok želatíny. Výsledná koncentrácia želatíny sa pohybovala v intervale 5—30 mg/100 ml, výsledná koncentrácia tanínu v rozmedzí 10—30 mg/100 ml.

Pri sledovaní súvislosti medzi podmienkami prípravy roztokov želatíny a agregáciou vznikajúcich komplexov sme roztoky želatíny pripravovali týmto spôsobom: Návažok

želatíny sme nechali 1—12 hodín napučiať v známom objeme vody. Potom sme želatínu zahriatím rozpustili a roztok po vytemperovaní na 20 °C sme doplnili na objem odpovedajúci výslednej koncentrácii želatíny 0,1 %. Dobu napučievania, teplotu, pri ktorej sa uskutočnilo rozpustenie želatíny, a objem destilovanej vody, v ktorom sa želatína rozpustila, uvádzame v tab. 1.

Súvislosť medzi starnutím roztoku želatíny a agregáciou komplexov vznikajúcich pri interakcii s tanínom podobne ako závislosť agregácie od pomeru tanínu a želatíny sme sledovali pri dvoch roztokoch želatíny, pripravených s ohľadom na výsledky uvedené v tab. 1 (pozri Výsledky a diskusia) dvoma extrémnymi spôsobmi:

a) 0,588 g želatíny (návažok na 500 ml 0,1 % roztoku, sušina želatíny 85,0 %) sa rozpustilo v 250 ml destilovanej vody pri 50 °C;

b) 0,588 g želatíny sa rozpustilo v 25 ml destilovanej vody pri 30 °C.

Tabuľka 1

Súvislosť medzi podmienkami rozpúšťania želatíny a stupňom agregácie komplexov s tanínom (stupeň agregácie charakterizovaný smernicou lineárnej závislosti A_1/t od t)

Teplota pri rozpúšťaní	30 °C	40 °C	50 °C		
Doba napučievania (hod.)					
1	5,0 A	3,3 B	2,8 C		
2	4,1 C	4,1 A	4,0 B		
3	4,3 B	3,4 C	3,8 A		
Variabilita	Súčet štvorcov	Stupne voľnosti	Rozptyl	Test. krit.	Test. krit. na 25 % úrovni
Doba napučievania	0,20	2	0,10	0,77	3,00
Teplota pri rozpúšťaní	1,64	2	0,82	6,32	
Objem pri rozpúšťaní	1,14	2	0,57	4,38	
Zvyšková variabilita	0,26	2	0,13		
Celková variabilita	3,24	8			

Písmená značia objem vody pri rozpúšťaní želatíny (Experimentálna časť); A = 25 ml, B = 50 ml, C = 250 ml.

Výsledná koncentrácia: želatína 15 mg/100 ml; tanín 20 mg/100 ml.

Po vytemperovaní na 20 °C sa roztoky doplnili na objem 500 ml.

Agregáciu komplexov vznikajúcich pri interakcii tanínu so želatínou sme sledovali meraním absorpcie svetla. Toto meranie umožňuje do určitej miery charakterizovať štruktúru agregátov vznikajúcich pri koagulácii koloidných sústav [6]. V priebehu koagulácie je závislosť extinkcie od času vyjadrená vzťahom

$$E = k \left(1 + \frac{\alpha \cdot t}{T} \right), \quad (1)$$

kde E = extinkcia,

k, α = konštanty (hodnota α sa pohybuje od 2 do 3),

t = čas,

T = „čas koagulácie“ (doba, za ktorú sa počítateľný počet častíc zmenší na polovicu).

Z uvedeného vzťahu vyplýva, že extinkcia je lineárnou, absorpcia svetla exponenciálnou, monotónne rastúcou funkciou času. Rovnica (1) je odvodená za predpokladu, že ani jeden rozmer častíc neprevyšuje 1/15 až 1/10 vlnovej dĺžky dopadajúceho svetla. Ak sa pri koagulácii tvoria väčšie agregáty, rozptyľujú svetlo v menšej miere, a preto sa pozorujú odchýlky od závislosti (1). Nameraná extinkcia je menšia než príslušná teoretická hodnota. V dôsledku tvorby agregátov môže dôjsť i k znižovaniu extinkcie v závislosti od času. Pri našich sledovaniach sme sa stretli s týmto prípadom.

Stupeň agregácie sme charakterizovali na základe poklesu absorpcie svetla. Tento sme vyjadrovali v percentách maximálnej hodnoty absorpcie svetla pozorovanej v systéme

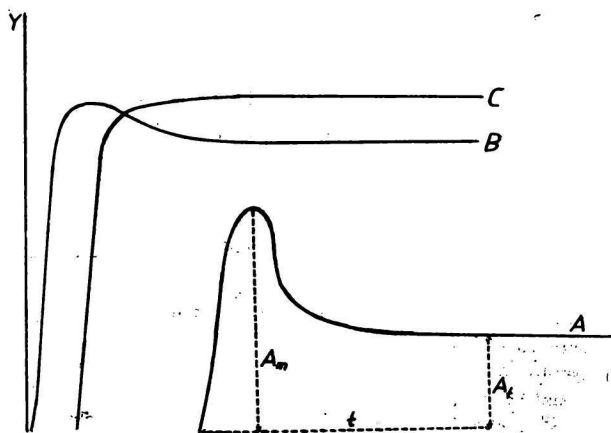


Diagram 1. Závislosť absorpcie svetla od času v systéme tanín-želatína (záznam registračného prístroja).

na úsečke: čas (úsečka $t = 21$ minút)

na poradnici: absorpcia svetla v percentách

Y = kontrolný záznam citlivosti (dĺžka úsečky = 100 % absorpcie). Krivka A = vysoká agregácia a sedimentácia; krivka B = malá agregácia a sedimentácia; krivka C = k agregácii a sedimentácii nepochádza; A_m, A_t = hodnoty použité pri vyhodnotení. Všetky krivky zaznamenané pri koncentrácii želatíny 15 mg/100 ml a pri koncentrácii tanínu 20 mg/100 ml.

počas koagulácie (pozri diagram 1). Stupeň agregácie A sme teda definovali vzťahom

$$A = \frac{A_m - A_t}{A_m}, \quad (2)$$

kde A_m = maximálna absorpcia svetla v percentách,

A_t = absorpcia svetla po čase $t = 21$ minút (za tento čas sa vo všetkých prípadoch dosiahla absorpcia svetla nezávislá od času) v percentách.

V niektorých prípadoch nedochádzalo k zníženiu absorpcie svetla (diagram 1, krivka C). V týchto prípadoch sme koaguláciu charakterizovali hodnotou A_t .

Opísanou metódou je možné charakterizovať agregáciu častíc vznikajúcich pri koagulácii roztokov želatíny tanínom. Uvedený spôsob umožňuje stanoviť súvislosť medzi starnutím roztokov želatíny, prípadne podmienkami prípravy roztokov želatíny a agregáciou komplexov tanínu so želatínou. Metóda je vhodná pre relatívne porovnania a neumožňuje určiť veľkosť vzniknutých agregátov.

Absorpcia svetla v priebehu koagulácie sa sledovala Langeho kolorimetrom spojeným so zrkadlovým galvanometrom a zapisovačom. Pri meraní sa použil interferenčný filter IF 577. Merania sa uskutočnili v 100 ml kyvetách. Do kyvety sa pipetovalo 30 ml glycinového tlmivého roztoku podľa Sörensena o pH 3,80 a 5–30 ml roztoku želatíny, načo sa objem doplnil destilovanou vodou na 100 ml. Roztok tanínu sa pridával kontinuálne automatickým dávkovacím zariadením [7]. Po pridaní určitej dávky tanínu (doba pridávania sa pohybovala od 79 do 240 sekúnd v závislosti od dávky tanínu) sa prívod tanínu zastavil a zmeny absorpcie svetla sa sledovali 30 minút. Počas pridávania tanínu

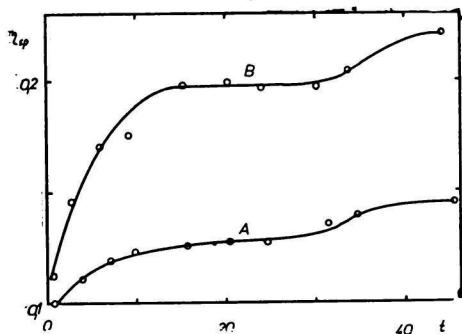


Diagram 2. Závislosť špecifickej viskozity od doby starnutia 0,1 % roztoku želatíny. na úsečke: čas v hodinách (t)

na poradnici: špecifická viskozita η_{sp}

Krivka A = roztok želatíny pripravený rozpustením 0,588 g želatíny v 250 ml destilovanej vody pri 50 °C; krivka B = roztok želatíny pripravený rozpustením 0,588 g želatíny v 25 ml destilovanej vody pri 30 °C. Výsledná koncentrácia roztokov želatíny 0,1 %.

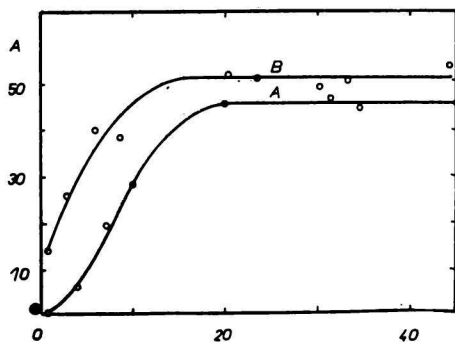


Diagram 3. Závislosť agregácie komplexov tanínu a želatíny od doby starnutia 0,1 % roztoku želatíny.

na úsečke: čas v hodinách (t)

na poradnici: stupeň agregácie A podľa vzťahu (2).

Krivka A = roztok želatíny pripravený rozpustením 0,588 g želatíny v 250 ml destilovanej vody pri 50 °C; krivka B = roztok želatíny pripravený rozpustením 0,588 g želatíny v 25 ml destilovanej vody pri 30 °C. Výsledná koncentrácia základných roztokov želatíny 0,1 %. Agregácia sa sledovala pri koncentrácii želatíny 15 mg/100 ml a pri koncentrácii tanínu 20 mg/100 ml.

sa roztok v kvete miešal elektrickým miešadielkom, miešanie sa vypínalo 10 sekúnd po ukončení pridávania tanínu.

Starnutie roztokov želatíny sa sledovalo viskozimetricky. Viskozita roztokov želatíny sa merala Ubbelohdeho viskozimetrom pri 20 °C (vodná hodnota viskozimetra 88,47 sek.).

Všetky opísané merania sa uskutočnili v troch paralelných pokusoch. V tab. 1 a na diagrame 2 až 5 sú uvedené priemery zistených hodnôt.

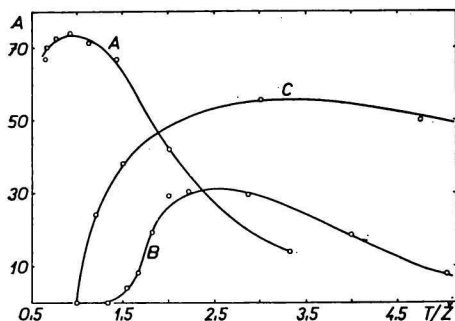


Diagram 4. Závislosť agregácie komplexov tanínu a želatíny od váhového pomeru tanínu a želatíny.

na úsečke: váhový pomer tanínu v želatíne $\frac{T}{Z}$

na poradnici: stupeň agregácie A podľa vzťahu (2), resp. A_t

Krivka A = závislosť A_t od $\frac{T}{Z}$, koncentrácia tanínu 10 mg/100 ml; krivka B = závislosť A od $\frac{T}{Z}$, koncentrácia tanínu 20 mg/100 ml; krivka C = závislosť A od $\frac{T}{Z}$,

koncentrácia tanínu 30 mg/100 ml.

Roztok želatíny pripravený rozpustením 0,588 g želatíny v 250 ml destilovanej vody pri 50 °C. Výsledná koncentrácia základného roztoku želatíny 0,1 %.

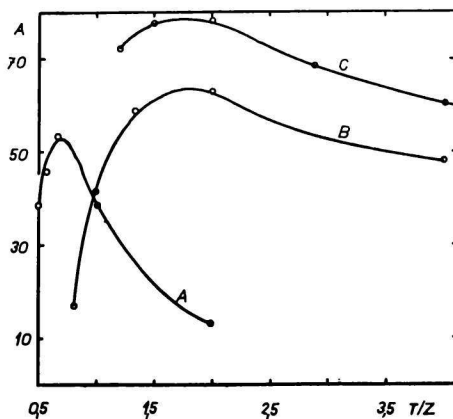


Diagram 5. Závislosť agregácie komplexov tanínu a želatíny od váhového pomeru tanínu a želatíny.

na úsečke: váhový pomer tanínu k želatíne $\frac{T}{Z}$

na poradnici: stupeň agregácie A podľa vzťahu (2), resp. A_t

Krivka A = závislosť A_t od $\frac{T}{Z}$, koncentrácia tanínu 10 mg/100 ml; krivka B = závislosť A od $\frac{T}{Z}$, koncentrácia tanínu 20 mg/100 ml; krivka C = závislosť A od $\frac{T}{Z}$,

koncentrácia tanínu 30 mg/100 ml.

Roztok želatíny pripravený rozpustením 0,588 g želatíny v 25 ml destilovanej vody pri 30 °C. Výsledná koncentrácia základného roztoku želatíny 0,1 %.

Pokus sledujúci súvislosť medzi podmienkami prípravy roztokov želatíny a agregáciou komplexov tanínu a želatíny sme usporiadali systémom latinského štvorca pre $n = 3$ [8]. Merania sme robili paralelne v rôznych časových intervaloch. Pri vyhodnocovaní sa ukázalo, že A_t/t závisí lineárne od t . Stupeň agregácie pre jednotlivé roztoky sme charakterizovali smernicou príslušnej priamky. Väčšej hodnote smernice odpovedá vyšší stupeň agregácie.

Výsledky a diskusia

Pri koagulácii komplexov vznikajúcich interakciou tanínu so želatínou vzrastá absorpcia svetla (rovnica 1). Na druhej strane agregácia vzniknutých častíc spôsobuje pokles absorpcie svetla. Absorpcia svetla dosiahne v určitom čase maximum. Maximálna hodnota absorpcie svetla závisí od koncentrácie tanínu a želatíny (Rayleighov vzorec) a od agregácie častíc, ku ktorej došlo už počas koagulácie. Ak k ďalšej agregácii nedochádza, absorpcia svetla ostáva konštantná. V prípade ďalšej agregácie absorpcia svetla s časom klesá. Na pokles absorpcie svetla má vplyv i sedimentácia častíc agregovaných do veľkých vložiek. Špecifická váha vložiek sa v dôsledku ich „kyprej štruktúry“ málo líši od špecifickej váhy roztoku. Sedimentácia vložiek je preto veľmi pomalá a nevytvára sa ostré rozhranie. Pretože sedimentácia je dôsledkom agregácie, neskresluje hodnotu stupňa agregácie, stanoveného opísaným spôsobom (rovnica 2).

Starnutie roztokov želatíny súvisí s agregáciou častíc vznikajúcich koaguláciou roztokov želatíny tanínom. Na diagrame 1 sú znázornené tri charakteristické závislosti absorpcie svetla od času. Krivka *C* odpovedá čerstvému roztoku želatíny, krivka *A* tomu istému roztoku po 24 hodinách. Po zahriatí roztoku *A* na 50 °C počas 5 minút dostaneme krivku identickú s krivkou *C*. Krivka *B* je príkladom miernej agregácie.

Výsledky sledovania súvislosti medzi podmienkami prípravy roztokov želatíny a stupňom agregácie sú uvedené v tab. 1. Pretože v niektorých prípadoch nedochádza k poklesu absorpcie svetla (krivky typu *C*), agregácia je charakterizovaná hodnotami A_t . Štatistické vyhodnotenie získaných výsledkov ukazuje, že na agregáciu má preukazný vplyv teplota pri rozpúšťaní a objem vody, v ktorom sa želatína rozpúšťa. Agregácia vzrastá s klesajúcou teplotou pri rozpúšťaní a s klesajúcim objemom vody použitým na rozpustenie želatíny. V tab. 1 sú uvedené smernice lineárnych závislostí A_t/t od t (pozri Experimentálnu časť).

Súvislosť medzi starnutím roztoku želatíny a agregáciou sa sledovala pri dvoch roztokoch želatíny pripravených za rozličných podmienok (pozri Experimentálnu časť, roztoky *a* a *b*). Závislosti viskozity týchto roztokov od času sú znázornené na diagrame 2, závislosti stupňa agregácie podľa rovnice (2) od času na diagrame 3. Stupeň agregácie vzrastá lineárne s dobou starnutia roztokov želatíny a po dobe starnutia nad 20 hodín nadobúda prakticky konštantnú hodnotu. Stupeň agregácie je pri interakcii tanínu s roztokom želatíny pripraveným za podmienok *a* vždy nižší než v prípade roztoku pripraveného za podmienok *b*. Táto skutočnosť je ďalším potvrdením pozorovanej súvislosti medzi podmienkami prípravy roztokov želatíny a agregáciou častíc vznikajúcich pri ich koagulácii tanínom. Podobne časové zmeny viskozity sú pre uve-

dené dva roztoky rozdielne; viskozita roztoku pripraveného rozpustením želatíny pri vyššej teplote a vo väčšom objeme vody (podmienky *a*) rastie s časom menej než viskozita roztoku pripraveného za podmienok *b*.

Ďalej sme sledovali agregáciu v závislosti od pomeru tanínu a želatíny opäť pre dva roztoky želatíny pripravené za podmienok *a* a *b*. Výsledky sú uvedené na diagrame 4 a 5.

Hodnota pomeru tanínu a želatíny pre optimálnu (maximálnu) agregáciu závisí aj od podmienok prípravy roztoku želatíny. Napríklad pre roztok želatíny pripravený za podmienok *a* optimálna agregácia je pri pomere tanínu a želatíny 2,50, pre roztok pripravený za podmienok *b* je táto hodnota 1,80.

Pozorované súvislosti medzi podmienkami prípravy i starnutím roztokov želatíny a agregáciou častíc vzniknutých koaguláciou týchto roztokov tanínom možno vysvetliť na základe súčasných poznatkov o výskyte dvoch foriem želatíny vo vodnom roztoku. Podľa podmienok prípravy roztokov želatíny rezultujú roztoky s rôzne posunutou rovnováhou medzi „molekulovo dispergovanou“ a „asociovanou“ formou želatíny. Starnutím roztokov želatíny pri 20 °C prechádza želatína z „molekulovo dispergovanej“ formy na „asociovanú“ formu, v ktorej sa vodíkovými mostíkmi spájajú jednotlivé molekuly želatíny vo väčšie celky. Pretože pri interakcii tanínu so želatínou molekuly tanínu spájajú krížovými väzbami molekuly želatíny [9], v dôsledku asociácie molekúl želatíny vznikajú väčšie agregáty. Na pomer medzi uvedenými formami želatíny má vplyv teplota a objem vody pri rozpúšťaní. Ak sa želatína rozpúšťa v malom objeme vody a pri čo najnižšej teplote, ktorá ešte umožňuje rozpustenie želatíny, v roztoku prevláda „asociovaná“ forma, o čom svedčí vyššia viskozita i vyšší stupeň agregácie než v prípade rozpúšťania želatíny pri vyššej teplote a vo väčšom objeme vody. „Asociovanú“ formu želatíny možno zahriatím roztoku na 50 °C previesť na „molekulovo dispergovanú“ formu (diagram 1). I krátke zahrievanie roztokov želatíny na túto teplotu vedie však k určitým nevratným zmenám spôsobeným zrejme tepelnou degradáciou — roztoky pripravené zahriatím na 50 °C majú podstatne nižšiu viskozitu v porovnaní s roztokom pripraveným rozpustením pri 30 °C (diagram 2) a pri koagulácii tanínom vykazujú i nižší stupeň agregácie (diagram 3).

Stanovené závislosti sú dôležité pre praktické uskutočňovanie tanín-želatínového čerenia ovocných štiav a vína. Aby sa dosiahli dobré výsledky, je potrebné venovať pozornosť podmienkam prípravy roztokov želatíny a laboratórne skúšky i vlastné čerenie uskutočňovať rovnako starými roztokmi pripravenými za tých istých podmienok.

Súvislosť medzi starnutím roztokov želatíny a agregáciou častíc vznikajúcich pri koagulácii roztoku želatíny tanínom vysvetľuje priaznivejší čeriaci efekt 1—2 dni starých roztokov želatíny v porovnaní s čerstvými roztokmi. Sledovanie starnutia roztokov želatíny ukázalo, že dobu starnutia potrebnú

na zvýšenie čeriaceho efektu možno skrátiť rozpúšťaním želatíny pokiaľ možno v malom objeme vody pri teplote okolo 30 °C.

Súhrn

Sledovala sa súvislosť medzi podmienkami prípravy roztokov želatíny (doba napučievania, teplota a objem vody pri rozpúšťaní — pri konštantnej výslednej koncentrácii), medzi starnutím roztokov želatíny a agregáciou častíc vznikajúcich pri ich koagulácii tanínom. Stupeň agregácie sa určoval relatívne meraním absorpcie svetla. Stupeň agregácie vzrastá s klesajúcou teplotou a objemom vody pri rozpúšťaní, ako aj pri starnutí roztokov želatíny, a to tým rýchlejšie, čím v menšom objeme vody a pri nižšej teplote sa želatína rozpustila. Od podmienok prípravy roztoku želatíny závisí i váhový pomer tanínu a želatíny potrebný na optimálnu agregáciu. Pozorované súvislosti sú dôležité pri tanín-želatínovom čerení ovocných štiav.

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ СТАРЕНИЕМ РАСТВОРОВ ЖЕЛАТИНЫ И ИХ КОАГУЛЯЦИЕЙ ТАНИНОМ

V. ZITKO, J. ROSÍK

Отдел глицидов и биохимии Химического института
Словацкой академии наук в Братиславе

Выводы

Была исследована зависимость между условиями приготовления растворов желатины (время набухания, температура и объем воды при растворении при постоянной конечной концентрации) и старением растворов желатины и агрегацией частиц, возникающих при их коагуляции танином. Степень агрегации определялась относительно измерением абсорбции света. Степень агрегации возрастает с уменьшающейся температурой и объемом воды при растворении. Степень агрегации возрастает и при старении растворов желатины а то тем скорее, чем в меньшем объеме воды и при низшей температуре была растворена желатина. От условий приготовления растворов желатины зависит и весовое отношение танина и желатины, необходимое к оптимальной агрегации. Наблюдение этой зависимости является важным при танин-желатиновом осветлении фруктовых соков.

Поступило в редакцию 13. 5. 1960 г.

ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DER ALTERUNG VON GELATINE-LÖSUNGEN UND DEREN KOAGULATION DURCH TANNIN

V. ZITKO, J. ROSÍK

Abteilung für Glycide und Biochemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde der Zusammenhang zwischen den Bedingungen der Herstellung von Gelatine-lösungen (Quelldauer, Temperatur und Volumen des Wassers beim Lösen — bei einer

konstanten Endkonzentration) sowie auch der Alterung von Gelatinelösungen und der Aggregation der Teilchen, welche bei deren Koagulation durch Tannin entstehen, untersucht. Der Aggregationsgrad wurde relativ durch Messung der Lichtabsorption bestimmt. Der Aggregationsgrad wächst beim Lösen mit sinkender Temperatur und sinkendem Wasservolumen. Der Aggregationsgrad wächst auch bei der Alterung der Gelatinelösungen, u. zw. um so rascher, je mehr die Gelatine in einem kleineren Wasservolumen und bei einer niedrigeren Temperatur gelöst wurde. Von den Bedingungen der Herstellung der Gelatinelösung hängt auch das Gewichtsverhältnis des Tannins und der Gelatine ab, das zu einer optimalen Aggregation erforderlich ist. Die beobachteten Zusammenhänge sind bei der Tannin-Gelatine-Klärung von Fruchtsäften wichtig.

In die Redaktion eingelangt den 13. 5. 1960

LITERATÚRA

1. Burgoin D., Joly M., Verhandlungsber. Kolloid Ges. 18, 36—46 (1958); ref. Food Technol. 13, 26 (1959). — 2. Burgoin D., Joly M., *Recent Advances in Gelatin and Glue Research*, New York 1958, 204—208. — 3. Robinson C., v knihe: Randall J. T., *Nature and Structure of Collagen*, London 1953, 96—105. — 4. Mayer—Oberplan M., *Das Schönen und Stabilisieren von Wein, Schaumwein und Süßmost*, Frankfurt 1956. — 5. Zitko V., Rosík J., Chem. zvesti (v tlači). — 6. Krut H. R., *Nauka o kolloidach*, Moskva 1955. — 7. Berčík J., Tölgyessy J., *Potenciometria*, Bratislava 1957. — 8. Myslivec V., *Statistické metody zemědělského a lesnického výzkumnictví*, Praha 1957. — 9. Gustavson K. H., *The Chemistry of Tanning Processes*, New York 1956.

Do redakcie došlo 13. 5. 1960

Adresa autorov:

Inž. Vladimír Zitko, inž. Jozef Rosík, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.