

Reakcia pektínu so želatínou (IV) Vplyv tanínu na reakciu pektínu so želatínou

V. ZITKO, J. ROSÍK

ČSAV, Chemický ústav Slovenskej akadémie vied, Bratislava

Tanín reaguje so želatínou za vzniku väčšinou nerozpustných komplexov tanínu a želatíny (pozri napríklad [6]). Reakciou pektínu so želatínou sme sa zaoberali v predchádzajúcich prácach [1, 3, 4]. V predloženej práci sledujeme, do akej miery prebiehajú v sústave pektín—tanín—želatína tieto dve reakcie. Poznanie vlastností uvedenej sústavy je dôležité pre teoretické objasnenie procesov, ktoré prebiehajú pri čerení ovocných štiav želatínou, prípadne tanínom a želatínou.

Experimentálna časť

Podmienky pokusov a použité symboly

Charakteristika pektínu „fialová páska“, tanínu a želatíny, ako aj spôsob prípravy základných roztokov sú uvedené v prácach [1, 2].

Váhový pomer tanínu a želatíny v sústave sa v ďalšom označuje T/Z , váhový pomer želatíny a pektínu Z/K . K'_0 (Z'_0) označujú množstvo voľného pektínu (želatíny) v percentách celkového množstva, T'_z je množstvo tanínu v zrazenine v percentách celkového množstva.

Robili sme dve skupiny pokusov.

I. Konštantná hodnota T/Z , premenná hodnota Z/K .

Koncentrácia pektínu bola 43 mg/100 ml, koncentrácia želatíny sa pohybovala od 17,5 do 87,5 mg/100 ml. Krivky *A*: $T/Z = 0,0$; krivky *B*: $T/Z = 0,59$; krivky *C*: $T/Z = 2,35$; krivky *D*: $T/Z = 3,70$.

II. Konštantná hodnota Z/K , premenná hodnota T/Z .

Krivky *A*: $Z/K = 2,05$, koncentrácia želatíny 87,5 mg/100 ml; krivky *C*: $Z/K = 0,82$, koncentrácia želatíny 35,0 mg/100 ml. Krivky *B* (*D*): koncentrácia želatíny ako v prípade *A* (*C*), sústava neobsahuje pektín.

Sústavy obidvoch typov sa pripravili pri hodnotách pH 3,40 (krivky *A*, *B*, *C*, *D*), 3,90 (krivky *A'*, *B'*, *C'*, *D'*) a 4,75 (krivky *A''*, *B''*, *C''*, *D''*).

Pri sledovaní vplyvu koncentrácie pektínu na reakcie v sústave pektín—tanín—želatína bola koncentrácia pektínu 62 mg/100 ml, $Z/K = 2,41$ (krivka 3); 125 mg/100 ml, $Z/K = 1,21$ (krivka 2) a 187 mg/100 ml, $Z/K = 0,80$ (krivka 1). Vo všetkých prípadoch pH = 3,40 (obr. 3).

Pri sledovaní vplyvu koncentrácie chloridu draselného a chloridu železitého bola koncentrácia pektínu 62 mg/100 ml, $Z/K = 2,42$, pH = 3,40 (obr. 10, 11). (O príprave a kontrole roztokov FeCl_3 pozri [4].)

Jednotlivé vzorky sa pripravovali v 50 ml odmerných bankách, do ktorých sa základné roztoky pipetovali v poradí: pektín—tanín—želatína. Roztok chloridu draselného, resp. chloridu železitého sa pridal pred zrážaním želatínou. Po doplnení objemu destilovanou

vodou sa vzorky nechali 1 hodinu stáť za občasného premiešania. Zrazenina sa oddelila odstredením pri 21 000 *g* a v čírom roztoku sa stanovila koncentrácia tanínu, želatíny a pektínu.

Analytické metódy

Koncentrácia tanínu sa stanovila spektrofotometricky pri 275 *mμ* [2, 5]. Vo vzorkách, ktoré neobsahovali tanín, koncentrácia želatíny sa stanovila biuretovou reakciou [3], ostatné sa mineralizovali Kjeldahlovou metódou a amoniak sa stanovil Nesslerovým činidlom (tanín ruší biuretovú reakciu). Na stanovenie pektínu sa použila reakcia s antrónom [4]. S antrónom poskytuje farebnú reakciu i tanín; extinkčný koeficient tanínu je 0,046[*cm*²(100 *μg*)⁻¹]. Extinkčný koeficient použitého pektínu je 0,211[*cm*²(100 *μg*)⁻¹] [4]. Túto hodnotu možno použiť i pri stanovení pektínu vedľa tanínu (tab. 1). Pre koncentráciu pektínu *c_K* platí:

$$c_K = 4,74(E_{550}^1 - 0,046 c_T), \quad (1)$$

kde E_{550}^1 = extinkcia pri 550 *mμ* v 1 *cm* kvvete,

c_T = koncentrácia tanínu.

Tabuľka 1

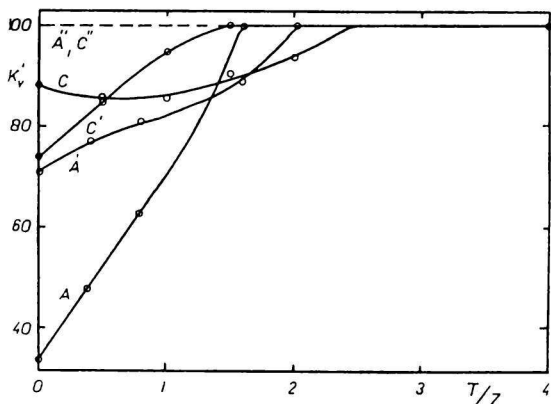
Extinkčný koeficient pektínu „fialová páska“
v prítomnosti tanínu

| Koncentrácia pektínu <i>μg/ml</i> | Extinkčný koeficient pektínu v [<i>cm</i> ² (100 <i>μg</i>) ⁻¹] pri koncentrácii tanínu <i>μg/ml</i> | | |
|---|---|-------|-------|
| | 333 | 444 | 555 |
| 463 | 0,212 | — | — |
| 370 | 0,206 | 0,211 | — |
| 278 | 0,214 | 0,210 | 0,218 |
| 185 | 0,201 | 0,209 | 0,208 |
| 93 | 0,200 | 0,215 | 0,210 |
| 37 | 0,192 | 0,211 | 0,224 |
| Priemer | 0,204 | 0,211 | 0,215 |

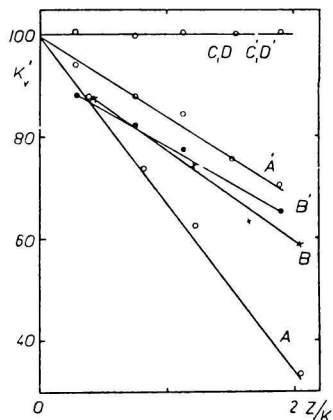
Výsledky a diskusia

Reakcie v sústave pektín—tanín—želatína

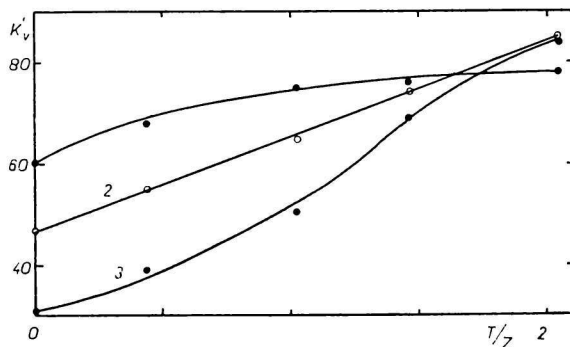
Z obr. 1 a 2 vyplýva že nerozpustné komplexy, ktoré v sústave vznikajú, obsahujú pektín len pri hodnotách *T/Z* < 2 a pH < 4,75. Pri pH 4,75 sú molekuly želatíny elektroneutrálne a komplexy pektínu a želatíny nevznikajú



Obr. 1. Voľný pektín v percentách celkového pektínu K_v v závislosti od váhového pomeru tanínu a želatíny T/Z .



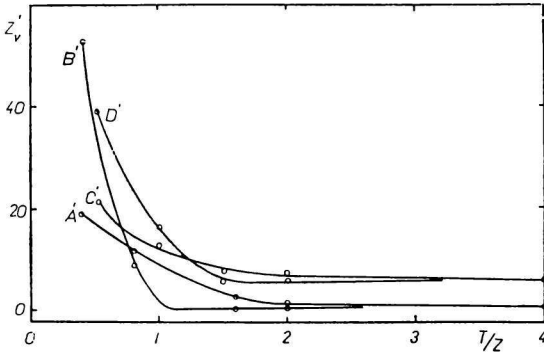
Obr. 2. Závislosť K'_v od váhového pomeru želatíny a pektínu Z/K .



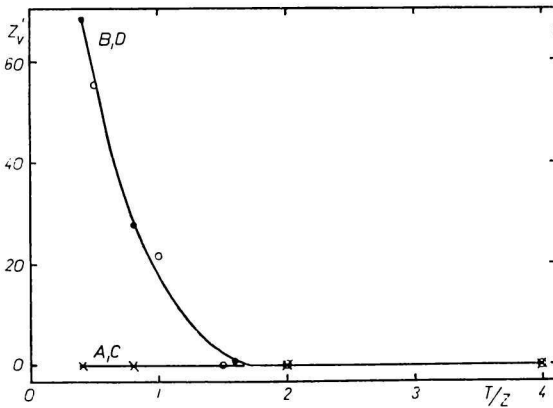
Obr. 3. Závislosť K'_v od T/Z pri rôznej koncentrácii pektínu.

[1]. Bod maximálnej flokulácie komplexov pektínu „fialová páska“ a želatíny leží pri hodnote $Z/K \doteq 4$ [3], preto K'_v v prípadoch *A* je menšie než v prípadoch *C* (obr. 1). Teoretické maximum flokulácie komplexov použitého pektínu a želatíny je pri $(\text{pH})_{\text{max}} = 3,40$ [1, 4], preto K'_v v prípadoch *A* je podstatne menšie než v prípadoch *A'*. Krivky *B* a *B'* sa však líšia len nepatrne. S rastúcou koncentráciou pektínu vzrastá hranica hodnôt T/Z , pri ktorých sa ešte tvoria komplexy pektínu a želatíny (ako vyplýva zo smerníc v prvom priblížení lineárnych závislostí na obr. 3).

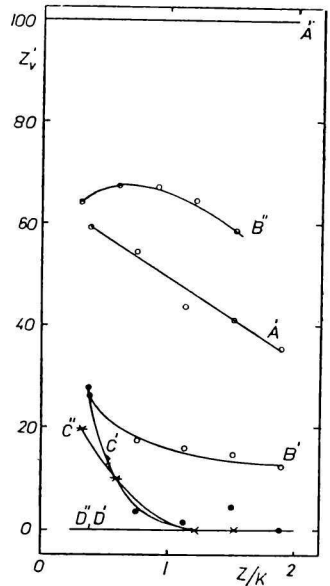
V dôsledku vzniku komplexov pektínu a želatíny je pri hodnotách $T/Z < 2$ za prítomnosti pektínu Z'_v podstatne nižšie (obr. 4, 5). Tento efekt je zreteľný najmä pri $\text{pH } 3,40$, pretože s klesajúcou hodnotou pH rastie rozpustnosť komplexov tanínu a želatíny [5]. Krivka *B'* (obr. 6) leží podstatne nižšie než



Obr. 4. Voľná želatína v percentách celkovej želatíny Z'_v v závislosti od T/Z pri pH 3,90.



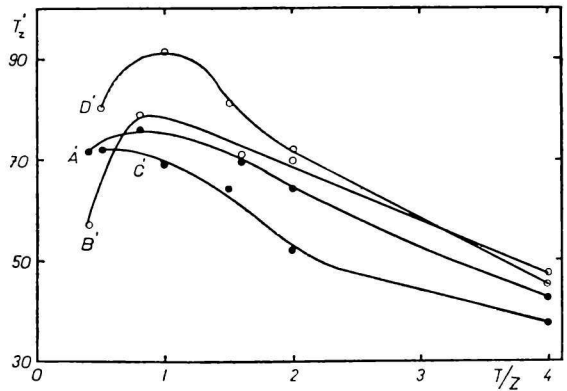
Obr. 5. Závislosť Z'_v od T/Z pri pH 3,40.
Krivka B (· ·); krivka D (○ ○ ○).



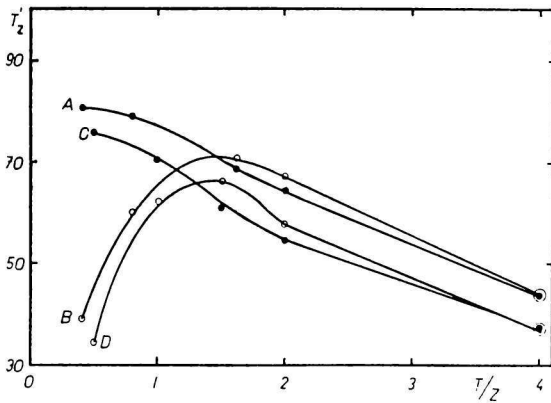
Obr. 6. Závislosť Z'_v od Z/K .

krivka B'' , hoci v dôsledku závislosti rozpustnosti komplexov tanínu a želatíny od pH možno očakávať opačné poradie. V prípade B' však vznikajú nerozpustné komplexy pektínu a želatíny.

Závislosti T'_z od T/Z (obr. 7 8) majú za neprítomnosti pektínu charakteristické maximum. V prítomnosti pektínu sa toto maximum pri pH 3,90 sploštuje a pri pH 3,40 celkom mizne. Pektínom sa zrážajú rozpustné komplexy tanínu a želatíny, ktoré vznikajú pri nízkych hodnotách T/Z . S rastúcou hodnotou Z/K vzrastá T'_z (obr. 9). V závislosti od pH sa mení vzájomná poloha kriviek B , C , D . Poradie pri pH 4,75 zodpovedá reakcii tanínu so želatínou za neprítomnosti pektínu. Pri pH 3,90 krivka B' však leží nižšie než krivka B'' , do zrazeniny sa vylučujú najmä komplexy pektínu a želatíny. Pri pH 3,40 leží krivka B už nad C a D ; o príčine tejto zmeny sa diskutovalo pri obr. 7, 8.

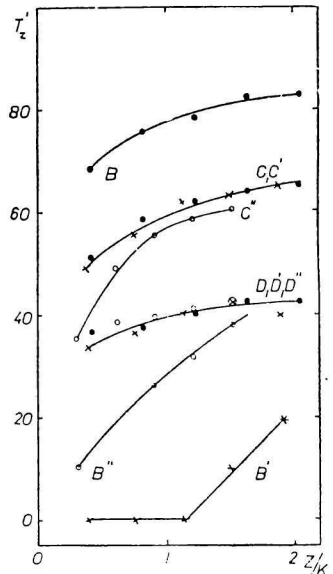


Obr. 7. Tanín v zrazenine v percentách celkového tanínu T'_z v závislosti od T/Z pri pH 3,90.



Obr. 8. Závislosť T'_z od T/Z pri pH 3,40.

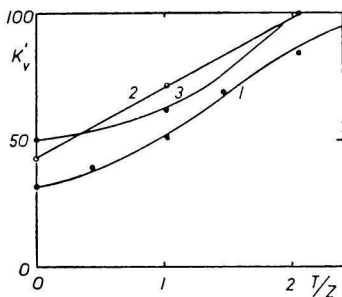
Tieto závislosti ukazujú, že pri hodnotách $T/Z < 2$ sa v sústave pektín—tanín—želatína vylučujú do zrazeniny komplexy, ktoré obsahujú všetky tri komponenty.



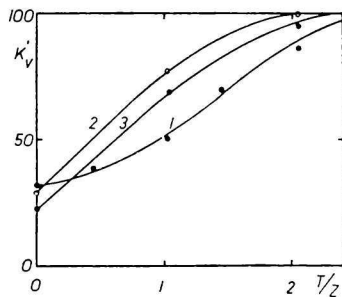
Obr. 9. Závislosť T'_z od Z/K . Krivky B, C, D (· ·); krivky B', C', D' (× × ×); krivky B'', C'', D'' (○ ○ ○).

*Vplyv chloridu draselného a chloridu železitého na reakcie
v sústave pektín—tanín—želatína*

Za prítomnosti elektrolytov reakcia tanínu so želatínou prebieha podobne ako za neprítomnosti elektrolytov pri pH izoelektrického bodu želatíny [5]. Elektrolyty typu chloridu draselného, vápenatého i primárne draselné soli kyseliny jablčnej a kyseliny citrónovej potláčajú tvorbu komplexov pektínu a želatíny pri súčasnej zmene ich zloženia [1, 3]. Železité katióny a možno očakávať, že aj ďalšie katióny ťažkých kovov zvyšujú množstvo pektínu v zrazenine [4, 7].



Obr. 10. Závislosť K'_v od T/Z pri rôznej koncentrácii KCl. Koncentrácia KCl mval/100 ml: 0 (krivka 1); 2 (krivka 2); 6 (krivka 3).



Obr. 11. Závislosť K'_v od T/Z pri rôznej koncentrácii FeCl_3 . Koncentrácia FeCl_3 $\mu\text{val}/100$ ml: 0 (krivka 1); 4,3 (krivka 2); 8,6 (krivka 3).

V súhlase s výsledkami získanými v sústave pektín—želatína i v sledovanej sústave je za prítomnosti KCl K'_v vyššie (obr. 10). Železité katióny však v prítomnosti tanínu K'_v zvyšujú (obr. 11). Železité katióny sú zrejme blokované tanínom vo forme komplexov a neviažu sa na karboxylové skupiny pektínu. V sústave s chloridom draselným pri $T/Z = 0$ je v prípade (2) $Z'_v = 18,1$ % a v prípade (3) $Z'_v = 38,8$ %; v ostatných prípadoch $Z'_v = 0$. Množstvo tanínu v zrazenine prakticky nezávisí od prítomnosti elektrolytov (tab. 2).

Tabuľka 2

Vplyv prítomnosti KCl a FeCl_3 na množstvo tanínu v zrazenine

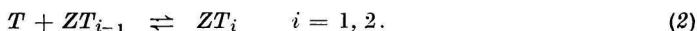
| T/Z | T'_z | | | | |
|-------|------------------|-------------------------|------|--|------|
| | Bez elektrolytov | Konc. KCl v mval/100 ml | | Konc. FeCl_3 v $\mu\text{val}/100$ ml | |
| | | 2,0 | 6,0 | 4,3 | 8,6 |
| 1,03 | 82,5 | 85,0 | 85,6 | 80,5 | 82,5 |
| 2,05 | 73,5 | 75,5 | 76,2 | 73,5 | 75,6 |

V prítomnosti nízkomolekulových elektrolytov sa v sústave pektín—tanín—želatína znižuje množstvo vyzrážaného pektínu, množstvo tanínu a želatíny v zrazenine sa podstatne nemení.

Záver

V sústave pektín—tanín—želatína vznikajú nerozpustné komplexy pektínu a želatíny, resp. pektínu, tanínu a želatíny pri hodnotách $T/Z < 2$. Pri hodnotách $T/Z > 2$ sa tvoria komplexy tanínu a želatíny.

Pri reakcii tanínu so želatínou vznikajú komplexy typu ZT_n , [5], pričom sa ustáli rovnováha



Pre koncentráciu voľnej želatíny $[Z_v]$ platí:

$$[Z_v] = \frac{\sum_{i=1}^n [ZT_i]}{\sum_{i=1}^n k_1 k_2 \dots k_i [T]^i}, \quad (3)$$

kde $[ZT_i]$ = koncentrácia komplexu ZT_i ,

k_i = rovnovážna konštanta.

Vznik komplexov pektínu a želatíny možno kvantitatívne vyjadriť za predpokladu nevratných bimolekulových reakcií [8]. Napríklad pre množstvo komplexu KZ_3 , ktorého existencia sa predpokladá pri reakcii pektínu „fialová páska“ so želatínou pri pH 3,40, platí:

$$[KZ_3] = \frac{1}{3} Z \left(1 - \sqrt{1 - \frac{CZ^2}{1 + CZ^2}} \right), \quad (4)$$

kde Z = celkové množstvo želatíny v sústave,

C = konštanta.

Za prítomnosti tanínu sa časť molekúl želatíny viaže do komplexov s tanínom. Komplexy tanínu a želatíny s rastúcim obsahom tanínu strácajú schopnosť reagovať s pektínom, a to jednak z priestorových dôvodov (molekula želatíny je obalená viazanými molekulami tanínu, ktoré blokujú prístup k elektricky nabitým centrám v molekule želatíny), jednak preto, že rýchlo agregujú a vylučujú sa do zrazeniny. Preto za Z do rovnice (4) treba dosadiť $[Z_v]$. Tým sa, pravda, predpokladá, že s pektínom môže reagovať len voľná želatína. Ako ukazujú získané výsledky, s pektínom môžu však reagovať i komplexy tanínu a želatíny s nízkym obsahom tanínu. Za predpokladu, že $CZ_v^2 \gg 1$, platí:

$$K_v = K - [KZ_3] = K - \frac{1}{3} \frac{\sum_{i=1}^n [ZT_i]}{\sum_{i=1}^n k_1 k_2 \dots k_i [T]^i}. \quad (5)$$

Z rovnice (5) vyplýva, že s rastúcou koncentráciou voľného tanínu spojite vzrastá množstvo voľného pektínu, čo kvalitatívne zodpovedá získaným výsledkom (obr. 1, 3).

Pri $T/Z = 2$ sa už v roztoku prakticky nenachádza voľná želatína (obr. 4, 5), a preto pri danej hodnote T/Z sa končí aj tvorba komplexov pektínu a želatíny.

Súhrn

Sledovali sa flokulačné reakcie v sústave pektín—tanín—želatína v závislosti od váhových pomerov želatíny a pektínu, ako aj tanínu a želatíny a ďalej v závislosti od pH a koncentrácie chloridu draselného a železitého. Nerozpustné komplexy pektínu, tanínu a želatíny vznikajú pri hodnotách váhového pomeru tanínu a želatíny menších než 2. Množstvo pektínu v zrazenine klesá s rastúcou koncentráciou tanínu. Pri váhovom pomere tanínu a želatíny väčšom než 2 zrazenina obsahuje len komplexy tanínu a želatíny. Za prítomnosti chloridu draselného a železitého sa znižuje množstvo vyzrážaného pektínu; množstvo tanínu a želatíny v zrazenine sa prakticky nemení.

РЕАКЦИЯ ПЕКТИНА С ЖЕЛАТИНОМ (IV) ВЛИЯНИЕ ТАНИНА НА РЕАКЦИЮ ПЕКТИНА С ЖЕЛАТИНОМ

В. Зитко, Й. Росик

ЧСАН, Химический институт Словацкой академии наук, Братислава

Были исследованы флокуляционные реакции в системе пектин—танин—желатин в зависимости от весовых соотношений желатина и пектина, а также танина и желатина в зависимости от pH и концентрации хлористого калия и хлорного железа. При весовом отношении танина и желатина меньше, чем 2, образуются нерастворимые комплексы пектина, танина и желатина. Количество пектина в осадке понижается с ростом концентрации танина. При весовом отношении танина и желатина больше, чем 2, осадок содержит только комплексы танина и желатина. В присутствии хлористого калия и хлорного железа повышается количество осажденного пектина; количество танина и желатина в осадке практически не меняется.

REAKTION DES PEKTINS MIT GELATINE (IV) EINFLUSS VON TANNIN AUF DIE REAKTION DES PEKTINS MIT GELATINE

V. Zitko, J. Rosík

ČSAV, Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava

Es wurden die Flockungsreaktionen im System Pektin—Tannin—Gelatine in Abhängigkeit von den Gewichtsverhältnissen der Gelatine und des Pektins, ebenso auch des Tannins und der Gelatine, in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Konzentration an

Kaliumchlorid und Eisen(III)-chlorid untersucht. Unlösliche Komplexe des Pektins, Tannins und der Gelatine bilden sich bei Werten des Gewichtsverhältnisses von Tannin und Gelatine kleiner als 2. Die Menge des Pektins in der Fällung sinkt mit ansteigender Tanninkonzentration. Bei einem Gewichtsverhältnis von Tannin und Gelatine grösser als 2 enthält die Fällung nur Komplexe des Tannins und der Gelatine. In Gegenwart von Kaliumchlorid und Eisen(III)-chlorid erniedrigt sich die Menge des ausgefällten Pektins; die Menge des Tannins und der Gelatine ändert sich praktisch nicht.

LITERATÚRA

1. Zitko V., Rosík J., Vašátko J., *Chem. zvesti* **16**, 175 (1962).
2. Zitko V., Rosík J., *Chem. zvesti* **15**, 551 (1961).
3. Zitko V., Rosík J., *Chem. zvesti* **16**, 474 (1962).
4. Zitko V., Rosík J., *Chem. zvesti* **17**, 14 (1963).
5. Zitko V., Rosík J., *Collection* **27**, 2058 (1962).
6. Gustavson K. H., *The Chemistry of Tanning Processes*, 1. vyd., 153. Academic Press Inc., New York 1956.
7. Wunsch G., *Makromol. Chem.* **8**, 124 (1952).
8. Zitko V., *Kandidátska dizertačná práca*, Chemický ústav Slovenskej akadémie vied, Bratislava 1962.

Do redakcie došlo 7. 12. 1961

Adresa autorov:

Inž. Vladimír Zitko, C. Sc., inž. Jozef Rosík, Chemický ústav SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.