

# Pektiny

FRANTIŠEK VALENTIN

V modernej dobe dôležitú úlohu hrajú pektiny, najmä v technológii potravín a v lekárnictve. Táto okolnosť vyvoláva ich všestranný vedecký výskum tak so stránky ich chemickej konštitúcie ako aj so stránky ich fyzikálne-chemického chovania sa pri želírovaných procesoch cukorných roztokov a štiav, pochádzajúcich z rastlinnej ríše. Tiež nemalý vedecký záujem sa púta k pokusom vysvetliť rôsolovatenie niektorých živočíšnych produktov.

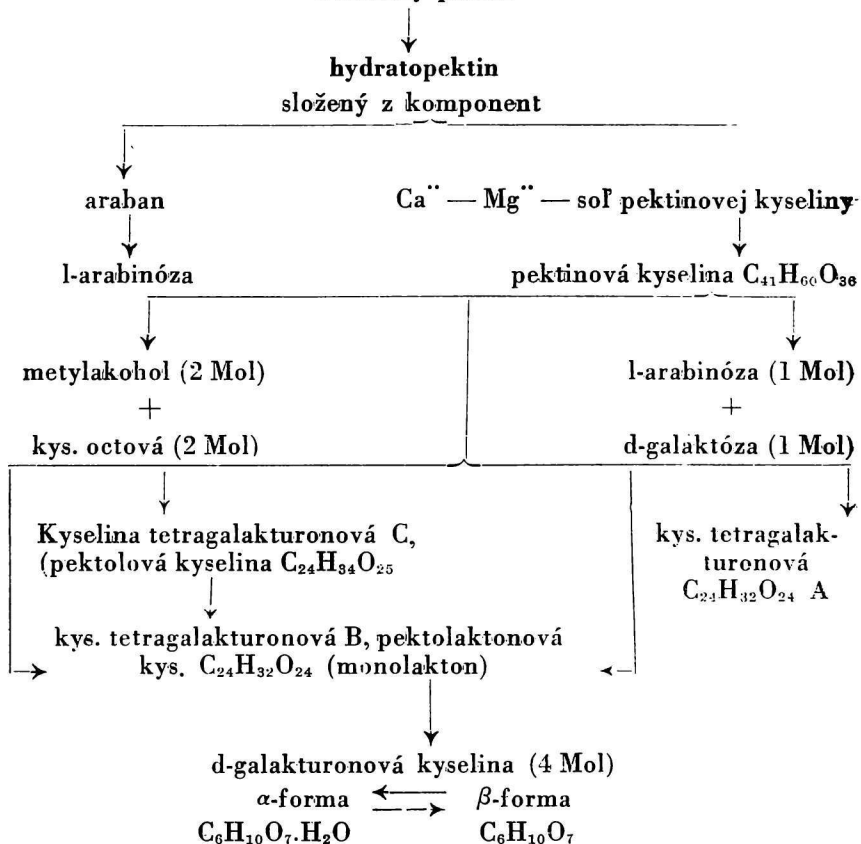
Podľa najnovších fyzikálne-chemických nálezov pektiny sú vysoko polymerné látky stavané vo filárnych makromolekulách — teda v reťazoch rovne prebiehajúcich, založené na d-galakturonovej kyseline. A ako je to už bežným zjavom pri prirodzených látkach, ani rastlinný pektin nie je jednotné chemické individuum: reťazce pektinových molekúl neobsahujú rovnaký počet galakturonových kyselín a preto určenie molekulárnej váhy jednotlivého rastlinného pektinu udáva iba strednú hodnotu. V tomto ohľade pektiny sa podobajú celulóze, alebo lignínu, prípadne iným polysacharidom alebo tiež hemicelulóзам.

Pektiny sú neobyčajne hojne rozšírené v rastlinnej ríši a sú stálymi sprievodcami celulózy a hemicelulózy a iných konštitutívnych polysacharidov bunečných blán. Príroda ich ukladá do bezprostrednej blízkosti bunečnej blany, do tzv. medzibunečnej lamelly, čím sa stávajú pektiny medzibunečným väzivom a prispievajú tak v značnej miere mechanickej stabilite bunkového agregátu natívnej rastliny. Ináč oveľa významnejšia a dôležitejšia je ich druhá funkcia založená na tej vlastnosti, že pektiny regulujú hospodárenie rastliny alebo rastlinného plodu s vodou a držia tak turgor živej rastliny na konštantnej výške. Celulózová alebo hemicelulózová podstata bunečnej blany by nijako neprekazila sama o sebe iregulárny a nežiadúci únik vody z bunky. Tu treba nejaký agens, ktorý vykazuje veľkú dychtivosť zadržať vodu, t. j. bobtnať. Spomenutým agensom sú práve pektiny, vďaka ich hydrofilnej povahe, zapríčinené tým, že ich molekula má karboxylové skupiny čiastočne voľné i esterifikované a tak v každom prípade polárne. Najväčšie množstvo pektinov v rastline nájdeme teda tam, odkiaľ únik vody je úplne neprípustný, t. j. v ovocných plodoch, ako sú: paradajky, jablká, pomaranče, citróny, korene cukrovej repy a pod., a to najmä v kôrach, šupách a v parenchyme spomenutých plodov.

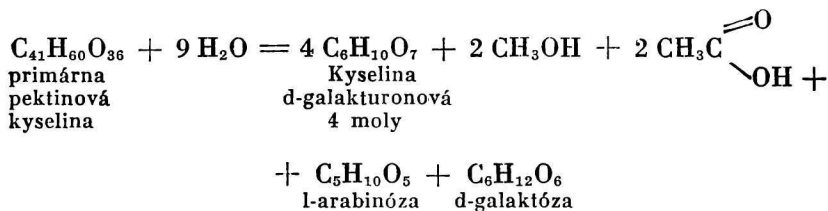
Pektiny objavil Braconnot. Prvý, ktorý ich však podrobil systematickému vedeckému výskumu, bol Ehrlich (1). Aby sme dôkladnejšie porozumeli konštitúcii a chémii pektinov, treba treba v krátkosti uviesť genetickú súvislosť dnešných náhľadov so staršou literatúrou, ktorej reprezentantom je Ehrlich. Podľa

Ehrlichovej koncepcie genuinný pektin slabou hydrolyzou prechádza na hydrato-pektin, ktorý sa skladá z horečnatej alebo vápenatej soli pektinovej kyseliny a z arabanu. Araban prechádza úplnou hydrolyzou v l-arabínózu. Okrem toho vápenatá alebo horečnatá soľ pektinovej kyseliny v prostredí minerálnych kyselín dáva primárnu pektinovú kyselinu  $C_{41}H_{60}O_{36}$  a táto sa v kyslej hydrolyze rozpadne na tri komponenty. Jedna je smiešanina l-arabínózy a d-galaktózy v ekvimolekulárnom pomere; druhá zložka je smiešanina metylalkoholu a kyseliny octovej každá po dvoch grammolekulách — teda tiež v ekvimolekulárnom pomere; a konečne tretia súčasť je pektolová kyselina  $C_{24}H_{34}O_{25}$ , ktorá po odvodnení poskytuje lakton, tzv. pektolaktónovú kyselinu  $C_{24}H_{32}O_{24}$ ; až táto konečne rozpadáva sa hydrolyticky na štyri molekuly d-galakturónovej kyseliny, pričom nastáva rovnovážny stav  $\alpha$ - a  $\beta$ -formy tejto kyseliny. Ehrlich označuje  $\alpha$ -formu  $C_6H_{10}O_7 \cdot H_2O$  a  $\beta$ -formu  $C_6H_{10}O_7$ . Prehľadná schéma hydrolyzy podľa Ehrlicha je táto:

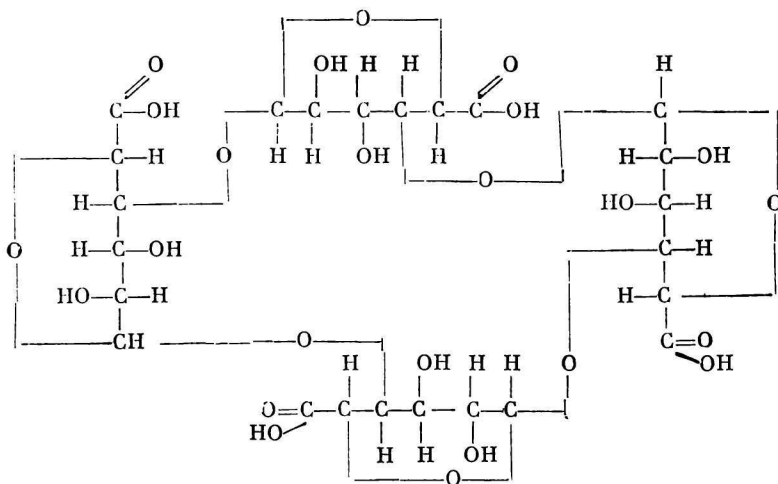
Genuinný pektin



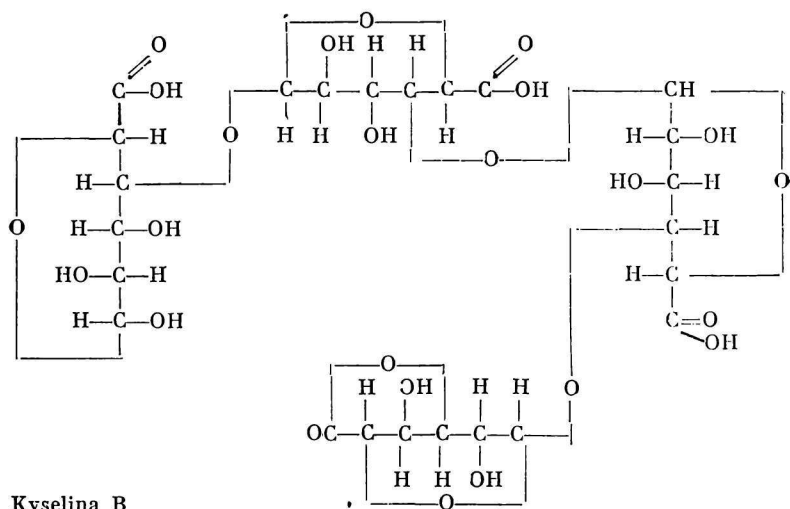
Keď tu uvedené hydrolytické pochody vyjadríme jedinou chemickou rovnicou, budeme mať:



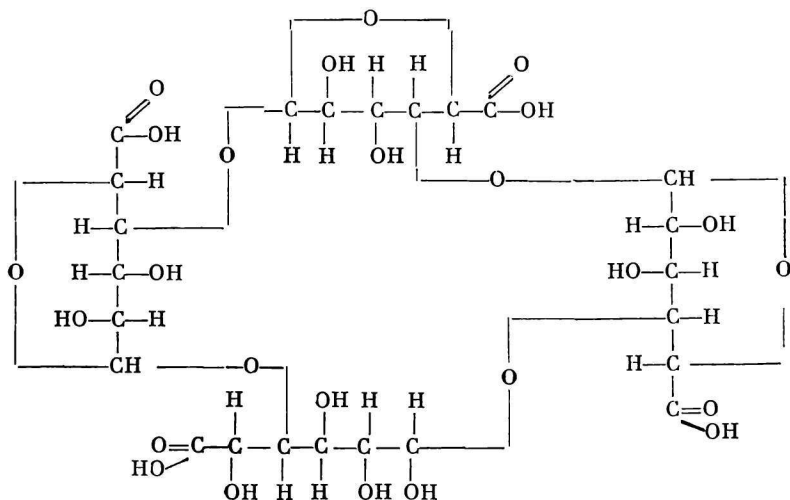
Podľa uvedenej sumárnej chemickej rovnice primárna pektinová kyselina by bola *dimetoxi-diacetyl-l-arabo-d-galaktotetragalakturonová kyselina*, keď základnou látkou by tvoril komplex, pozostávajúci zo štyroch galakturonových kyselín, viazaných do veľkého 20členného kruhu. Ehrlich udáva tu tri rôzne tvary komplexu tetragalakturonovej kyseliny podľa spôsobu väzby a stupňa hydratácie.



Kyselina A



Kyselina B



Kyselina C

Vzorec A a C reprezentujú tetragalakturonovú kyselinu v cyklickom tvare, kde formula C podáva cyklus s jednou molekulou galakturonovej kyseliny v stave hydratovanom bez obvyklého amylen-oxydového poloacetálového kruhu  $C_{24}H_{35}O_{25}$  tzv. *pektolovú kyselinu*. Vzorec B predstavuje tetragalakturonovú kyselinu necyklickú, otvorenú, kde jedna molekula galakturonovej kyseliny je vo forme *galakturonu*, v tzv.  $\gamma$ -laktionickom útvere.

Podľa Ehrlicha tu uvedené tetragalakturonové kyseliny sú stavebnými elementami pektinovej molekuly. Jedna molekula pektinu má obsahovať jednu takúto štvoricu galakturonovú, dve molekuly metylalkoholu, dve molekuly octovej kyseliny, jednu mole-

kulu l-arabínózy a konečne jednu molekulu d-galaktózy, tak že podľa sumárneho vzorca  $C_{41}H_{60}O_{36}$  molekulárna váha pektinu ako chemického individua má byť 1128. Vo skutočnosti už sám Ehrlich musel konštatovať, že molekulárne váhy rôznych druhov pektinu sa líšia podľa toho, z akej suroviny boli pripravené a sú vyššie. Okrem toho ani percentuálny obsah jednotlivých produktov vzniklých hydrolýzou toho ktorého pektinu, nie je rovnaký podľa tejto tabuľky:

pektin izolovaný	molekulárna váha	Percentuálny obsah				
		galakturonnej kyseliny $C_6H_{10}O_7$	metyl-alkohol $CH_2-OH$	Kyseliny octovej $CH_3-C=O \backslash OH$	l-arabínózy $C_5H_{10}O_5$	d-galaktózy $C_6H_{12}O_6$
teoreticky z $C_{41}H_{60}O_{36}$ vypočítané	1128	68'8	5'7	10'6	13'3	15'9
Z kôry citrónovej	1342	68'3	6'0	10'0	12'9	15'6
Z kôry pomarančovej	1350	67'3	6'0	10'9	14'2	15'6
Z cukrovej repy	1166	67'5	5'5	10'4	13'1	14'8

Ehrlichove dokazovania dosť plauzibilne vysvetľujú stálu prítomnosť vedľajších produktov hydrolýzy, ale samotnú konštitúciu pektinovej molekuly nevyšetrujú.

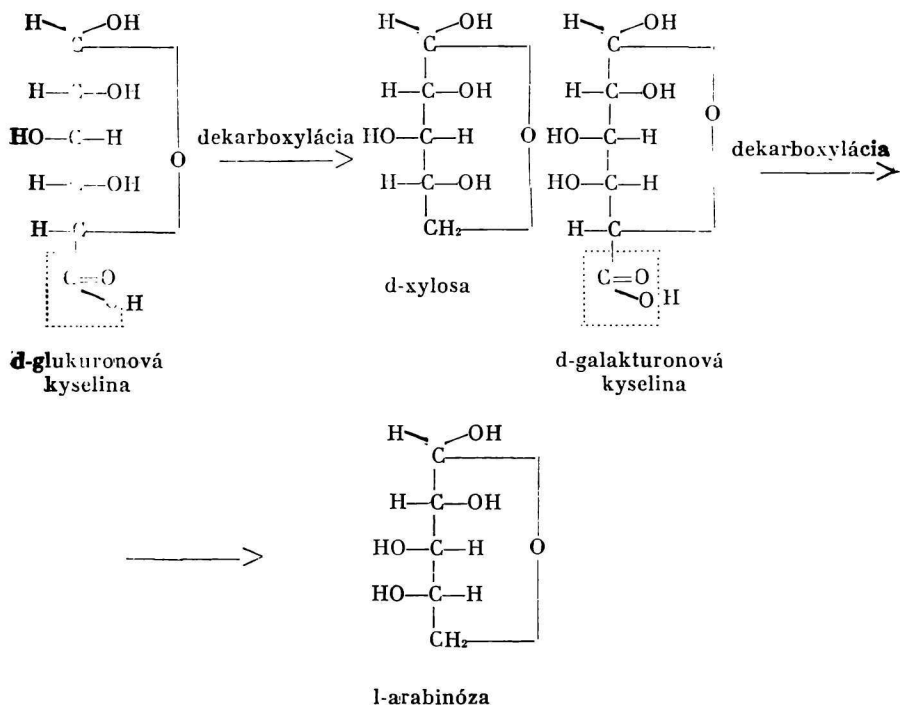
Molekulárna váha cca 1200—1400 nedá sa nijako priviesť do súladu s novšími výskumami G. G. Schneidera a H. Bocka (2), ktorí stanovovali molekulárnu váhu pektinov rôznej proveniencie Staudingerom vypracovanou a dobre osvedčenou metódou viskozimetrickou. A našli, že molekulárne váhy rozličných pektinov silne varirujú od 20.000 až nad 100.000 podľa šetrného alebo menej šetrného spôsobu izolačnej techniky.

Ďalej Henglein a Schneider (3) a tiež L. Iterson Corbean a W. Burgers (4) röntgenograficky zistili, že pektiny sú budované v dlhých, filárnych molekulách (filum = niť), kde stavebným elementom je výlučne d-galakturonová kyselina viazaná na spôsob polysacharidov a to  $\alpha$ -glykozidicky, pričom perióda identity je 13.1 Å. To odpovedá trom galakturonovým molekulám a zároveň indikuje, že pektinové molekuly nemajú taký vysoký stupeň filarity ako celulóza. Počet článkov galakturonových kyselín nie je rovnaký, ale v každej molekule kolíše sa medzi

100 až 560 členmi ako stredná hodnota. Z toho vyplýva, že najde-  
 ná číselná hodnota molekulárnej váhy pre niektorý pektín je tiež  
 s t r e d n o u hodnotou, udávajúcou váhu najčastejšie sa vyskytu-  
 júceho typu makromolekúl práve tak, ako je to exaktne platné  
 i pre iné polysacharidy.

Arabany a galaktany, respektíve galakto-arabany, sú tiež poly-  
 sacharidy konštantné a v každých okolnostiach sprevádzajú pekti-  
 ny, ale nepatria do pektinovej molekuly. Sú to balastné látky,  
 od ktorých pektiny musia byť oslobodené, aby sa ich ž e l i r o v a -  
 c i e vlastnosti mohli uplatniť v plnej miere.

Že l-arabinóza nachádza sa v prírode všade tam, kde i d-galak-  
 turonová kyselina, je pochopiteľné a vysvitá z jej g e n é z y. Ako  
 pochádza d-xylóza z d-glukuronovej kyseliny, tak vzniká bioche-  
 mickým procesom v rastlinnej bunke dekarboxyláciou i l-arabi-  
 nóza z d-galakturonovej kyseliny podľa schémy:

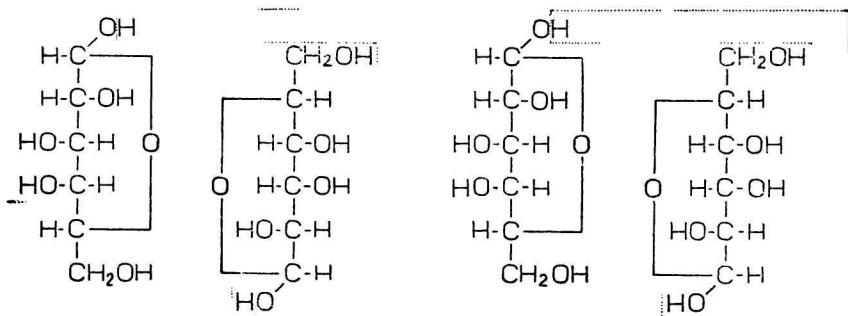


Podľa ustálenej metódy pektiny sa čistia od arabánov a ga-  
 laktanov tak, že koncentráty všetkých podrobia sa srážaniu 70%-  
 ným alkoholom, pričom sa galaktany a arabany majú v tomto roz-  
 pustidle rozpustiť, ale pektiny nie. Ukázalo sa však, že takýto zá-  
 krok nemá čistiaceho efektu, nakoľko sa ani vysokopolymerné ga-  
 laktany a arabany nerozpúšťajú v 70% nom alkohole a tak sa stáva,  
 že i galaktany i arabany sprevádzajú pektiny stále až do produktov

analýzam podrobovaných a predstierajú, ako by d-galaktóza a l-arabínóza patrily do molekuly pektinu ako integrujúce komponenty. Tohto výrazom je Ehrlichova mylná koncepcia pektinov. Samozrejme, ani kyselina octová nepatrí do molekuly pektinu.

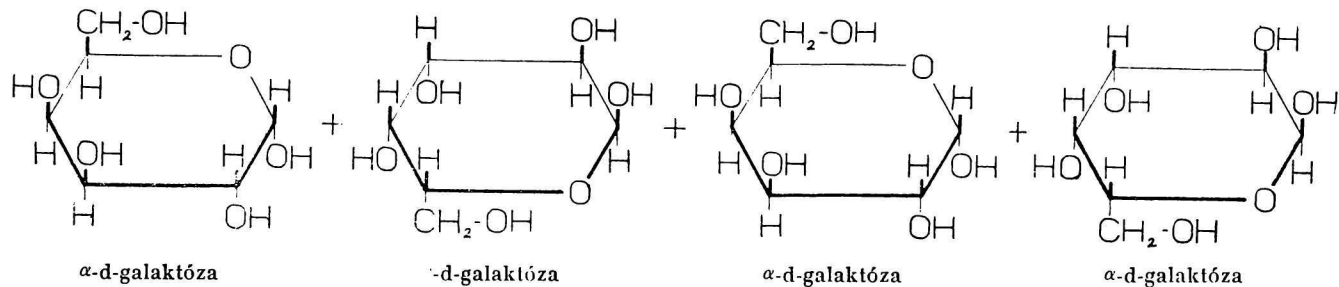
Naproti tomu metylalkohol ukázal sa byť ozaaj integrujúcou súčasťou pektinov, nakoľko esterifikuje pravdepodobne všetky karboxylové skupiny galakturonových kyselín, hoci aj analytický nález čistej pektinovej kyseliny nepotvrďuje spomenutú domienku, lebo hlási neúplný stav esterových skupín. To by mohlo mať svoje plauzibilné vysvetlenie v tom, že za preparácie niektoré esterové väzby povolily. Obvykle sa udáva cca 75% karboxylových skupín zesterifikovaných.

Zo spomenutého teda vyplýva, že vznik pektinu si môžeme geneticky vysvetliť takto: v prvom štádiu sa  $\alpha$ -d-galaktóza zpolymerizuje pomocou 1—4 glykozidických väzieb vo formách  $\alpha$  a vznikne tak galaktan, t. j. polysocharid založený na  $\alpha$ -d-galaktóze:

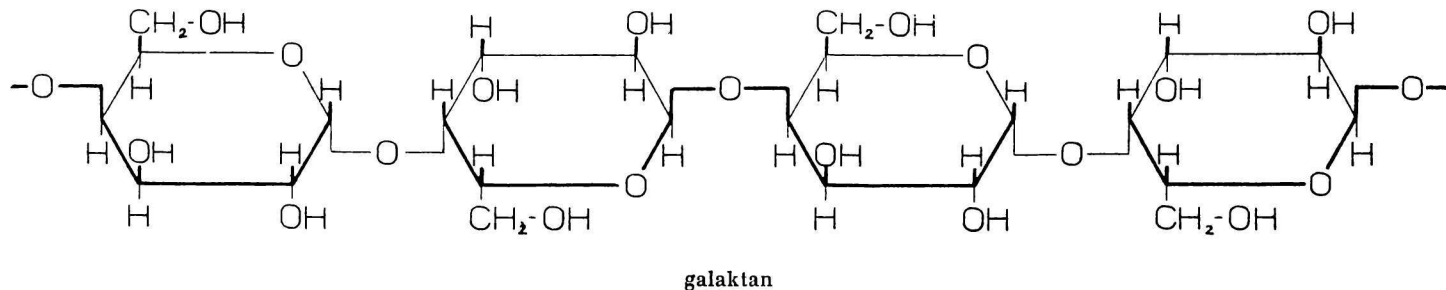


Galaktan

V druhom štádiu primárne-alkoholicke skupiny —  $\text{CH}_2\text{OH}$  podľahnú biochemickej oxidácii a vznikne tak pri zachovanej polymernej štruktúre *polygalakturonová kyselina*. A táto konečne biochemickou esterifikáciou metylalkoholom dá sám — *pektin*. Keď použijeme prehľadnejších anglických (H a w o r t h) stereických vzorcov, tu naznačené procesy znázorní nám táto schéma:

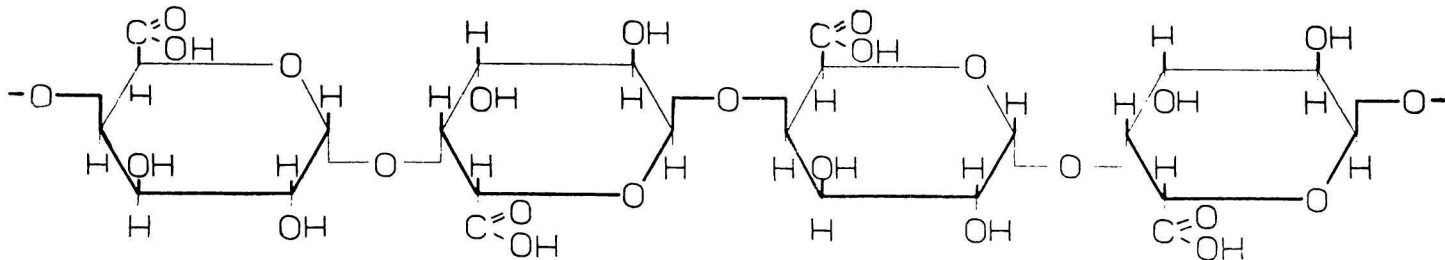


polymerizáciou  $\alpha$ -d-galaktózových molekúl do filárnych makromolekúl vznikne:



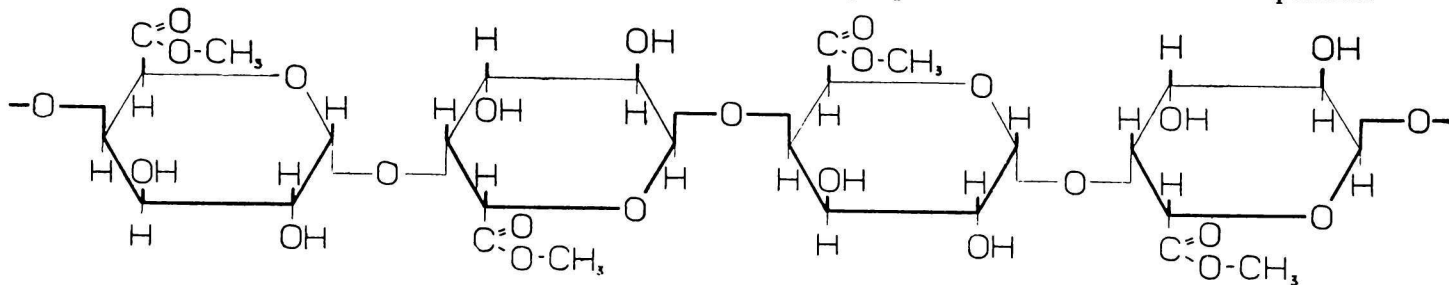


biochemická oxidácia primárne-alkoholických skupín —  $\text{CH}_2\text{OH}$  v galaktane vedie k polymernej galakturonovej kyseline toho istého polymerického stupňa:



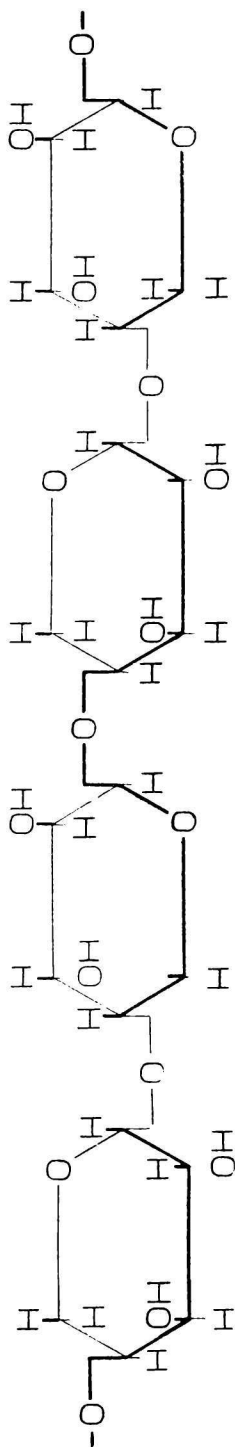
polygalakturonová kyselina = pektínová kyselina = metylovaný pektín;

esterifikácia karboxylových skupín metylalkoholom biochemickým procesom vedie k samotnému pektínu:



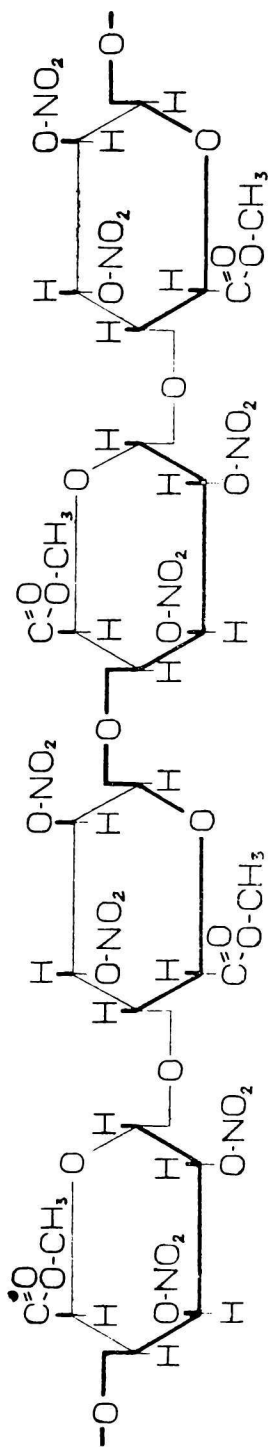
pektín = esterifikovaná pektínová kyselina

dekarboxyláciou polygalakturonovej kyseliny biochemickým procesom vzniká:

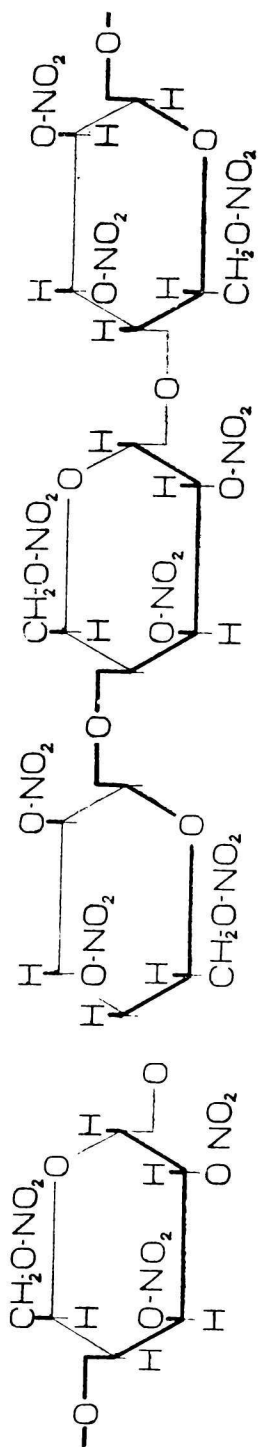


Araban

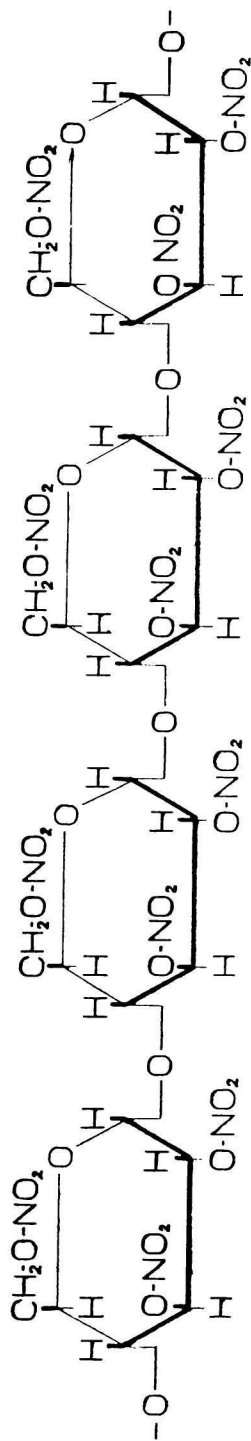
Arabany a galaktany od pektinu možno oddeliť pomocou koncentrovanej kyseliny dusičnej. Pri pôsobení koncentrovanej kyseliny dusičnej na pektin znečistený arabanom a galaktanom zesterifikujú sa s kyselinou dusičnou všetky voľné hydroxylové skupiny pektinu a dostaneme tzv. *nitropektin*. Tento chemický zárok má za následok úplné hydrolytické rozrušenie arabanu a galaktanu. Nitropektin sa potom izoluje tak, že nitračná smiešanina sa vleje do vody, kde nitropektin vypadne ako voluminozná srazenina. Nitropektin je rozpustný v acetone a nerozpustný vo vode; dajú sa z neho pripraviť tak jemné, dlhé vlákna, ako i tenké filmy o pevnosti 3—4 kg/mm<sup>2</sup>. Jeho roztoky v organických rozpúšťadlách slúžia na stanovenie polymerizačného stupňa genuiných pektinov viskozimetrickou metódou. V nitropektine každý galakturonový článok obsahuje, prirodzene, dve NO<sub>2</sub>-skupiny, a dusík je možno kvantitatívne stanoviť v *Lungeho* nitrometri pomocou nascentného vodíka ako NO. Nitropektin svojou fyzikálne-chemickou povahou podobá sa iným nitrovaným polysacharidom, ako je *nitrovaná celulóza* alebo *nitrovaný škrob*. Konštitučné vzorce ich sú:



nitropektin



nitrocelulóza = nitrovaný polymer  $\beta$ -glukózy



nitroškrob = nitrovaný polymer  $\alpha$ -glukózy

Acetonové roztoky nitropektinů to byly, pomocí kterých se podle *Staudingera* a viskozimetricky zjistilo, že pektin z cukrové řepy má střední molekulární váhu cca 20.000.

Keď je molekula metylesteru kyseliny galakturonovej  $C_7H_{12}O_7$ , po odpočítaní molekuly vody dostaneme  $C_7H_{10}O_6$ , čo je jeden článok vo filárnej makromolekule. Mol  $C_7H_{10}O_6 = 190$ . Počet galakturonových kyselín vo filárnej molekule pektinu repného potom je:  $20.000:190 = 105$ . Keďže želírovacia vlastnosť pektinů objavuje sa u pektinů až s molekulárnou váhou ca 50.000, vidíme, že pektin z cukrovej řepy, získaný dnes používanou izolačnou technikou, neželíruje cukorné roztoky. Kvalitné pektiny s vysokým želírovacím potenciálom vykazujú stredné molekulárne váhy 100.000—110.000, čo by odpovedalo ca 560 začleneným galakturonovým článkom do makromolekuly pektinu. Je zaujímavé konštatovať, že 560 je i stredná hodnota  $\beta$ -glukóz spolymerizovaných do molekuly celulózy a práve tak je 560 stredná hodnota čísla, indikujúceho reťaz  $\alpha$ -glukóz, spolymerizovaných v makromolekule škrobu.

Špecifická otáčivosť galakturonovej kyseliny je  $[\alpha]_D = +50.9^\circ$  až  $51.9^\circ$ ; naproti tomu udáva sa pre pektin  $[\alpha]_D = +280^\circ$ — $290^\circ$

Pektin je, pravda, opticky anizotropný, ale vôbec nie v takej miere ako celulóza. Len po zdlhavom a veľmi starostlivom čistení od balastných látok javí pektin v röntgenovom svetle kryštalickú štruktúru, t. j. optickú anizotropiu.

Keďže kvalita, t. j. dobré želírovacie vlastnosti pektinů sú priamo úmerné s molekulárnou váhou, stanovenie molekulárnej váhy je veľmi dôležitým faktorom v štúdiu pektinů a výbornou orientačnou pomôckou v ich klasifikácii.

Stanovenie molekulárnej váhy sa dnes robí výlučne podľa *Staudingera* (5), ktorý používa formulu

$$\eta_{sp}/c = K_m \cdot M,$$

kde  $\eta_{sp}/c$  je špecifická viskozita a  $K_m$  konštanta.  $K_m$  u nitranej celulózy je  $10 \times 10^{-4}$  a u pektinů sa všeobecne používa  $K_m = 6 \times 10^{-4}$ . Konštanta  $K_m$  súvisí s vlastnosťou, že viskozita vysokopolymerných látok nestúpa s koncentráciou úmerne, ale rapídnejšie.

Súvislosť medzi strednou molekulárnou váhou pektinu, jeho špecifickou viskozitou a medzi mechanickou pevnosťou ním pripraveného želé podáva tento prehľad:

Želé	Pevnosť podľa Bloominga	Špecifická viskozita nitroesteru v acetone	Stredná molekulárna váha
Veľmi konzistentné a pevné	220—300 g	110	ca 180.000
Veľmi pevné	180—220 g	85	ca 140.000
Pevné	130—180 g	70	ca 115.000
Prostredne pevné	100—130 g		ca 90.000
Veľmi mäkké	20—50 g	30	ca 50.000
Nijaké nevzniká	0	20	ca 30.000

Podľa najnovších nálezov sa pektin pri želírovaní chemicky zmení a to tak, že stratí všetky svoje esterovite viazané metylové skupiny; nastáva odesterovanie — zmydelnenie. Tento proces nie je sprievodný, ale podstatný postulát: keby nenastalo zmydelnenie metoxylových skupín, nevzniklo by želé. Po zmydelnení voľné karboxylové skupiny vytvoria molekulárne myceliá v cukornom roztoku, ktoré potom po vzniku prepážkových a môtkových väzieb mechanicky adsorbujú celú tekutú fázu a vznikne pevné a elastické, formu nádoby zachovávajúce želé, t. j. trojdimenzionálny útvar polymerný. A tak sa nám nastoluje fakt zdanie paradoxný, že pektin je tým akostnejší, v čom väčšej miere je zesterifikovaný metylalkoholom pri tej istej molekulárnej váhe; a naproti tomu zasa želé je tým lepšie, čím viac metylalkoholu zmizlo, t. j. čím viac metoxy-skupín stratil pektin dezesterifikáciou pri tvorbe želé.

Želé nemôže vzniknúť v alkalickom prostredí, lebo metoxyl sa v tomto prostredí neobyčajne ľahko odmydelňuje a vzniklá alkalická soľ pektinovej kyseliny sa vysráža, a tak niet času ani mož-

nosti pre blokádu karboxylovej skupiny alkalickými kationmi na tvorbu trojdimenzionálnych molekulárnych útvarov, ktoré by umožnili vznik rôsolu, t. j. želé. Želírovanie prebieha dokonale len v slabo kyslom prostredí, v prostredí slabých organických kyselín, čo môže poskytnúť i sám čiastočne demetoxylovaný pektín. Zriedené silné minerálne kyseliny účinkujú na pektín zhubne: depolymerizujú ho až do vymiznutia želírovacej schopnosti vôbec.

Používajúc výtobytkov a poznatkov vedeckého pozorovania, moderná technológia pektínov v dnešnej dobe značne pokročila. Pektíny sa používajú vo forme rôznych preparátov na prípravu želírovaných ovocných konzerv, ktoré majú obchodné mená ako m a r m e l á d a, d ž e m, ž e l é a pod. Keďže záujem je, aby tieto výrobky mali značnú pevnosť a v dôsledku toho zvýšenú odolnosť oproti infekciám bakteriickým a plesnovitým, žiada sa tu hodnotný pektínový materiál, ktorý práve na základe vedeckého poznatku je len vtedy kvalitný, ak jeho molekulárna váha sa pohybuje od 100.000 do 280.000, čo má za následok i značné ušetrenie na cukre, použitého pri želírovanom procese.

Konzervový priemysel používa väčšinou jablčný pektín (opekta), získaný z odpadového jablčného materiálu, ako sú šupy, nezrelé jablká, matoliny po vyľisovaní jabĺk pri príprave jablčného vína (cidre) a pod. Pracovný postup spočíva v tom, že táto surovina sa máčanim a praním vodou dôkladne zbaví cukru až do zmiznutia  $\alpha$ -naftolovej reakcie na cukor. Nato sa pridá 20násobné množstvo vody a 0,2% kyseliny vínnej, prípadne citrónovej a smiešania sa varí 90 minút. Táto procedúra slúži na odpúťanie pektínov od celulózovej a hemicelulózovej hmoty. Filtrát obsahuje 0,5% pektínu. Pri zahušťovaní vo vakuu vzniká tmavožltý 5%ný koncentrát znamenitých želírovacích vlastností, ktorý je možno skoncentrovať až do suchej konzistencie.

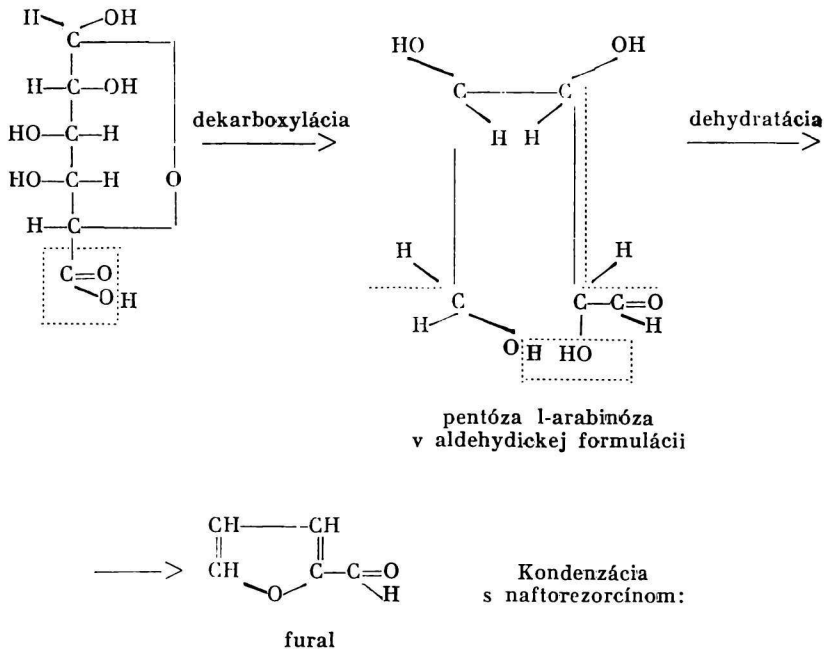
Pri každej operácii, pri varení, pri izolovaní, filtrovaní, koncentrovaní, uskladnení atď. treba zo stanoviska chemického s pektínom šetrne zaobchádzať, aby bola podľa možnosti až do konca zachovaná jeho pôvodná molekulárna váha.

Ani netreba osobitne zdôrazniť, že v našich stredoeurópskych krajinách znamenitou surovinou by boly vylúhované sušené rezky z cukrovej repy, ktoré obsahujú až 50% pektínu. Nitračné pokusy, priamo aplikované na rezky, bez predchádzajúceho izolovania pektínu a stanovenia špecifickej viskozity vzniknutých nitropektínov ukázali, že repný pektín má molekulárnu váhu cca 100.000. Repný pektín sa však oveľa pevnejšie viaže na celulózovú a hemicelulózovú hmotu repy ako jablčný pektín, a preto pri jeho izolácii podľa dnešného stavu pracovnej techniky nemožno sa obísť bez použitia zriedenej minerálnej kyseliny. Nežiadúcim výsledkom toho je, že molekulárna váha repného pektínu klesne na 20—30.000, t. j. pod 50.000 a pektín viac neželíruje. Bolo by preto želiteľné zaviesť taký nový pracovný postup, pri ktorom sa obrovské kvantum

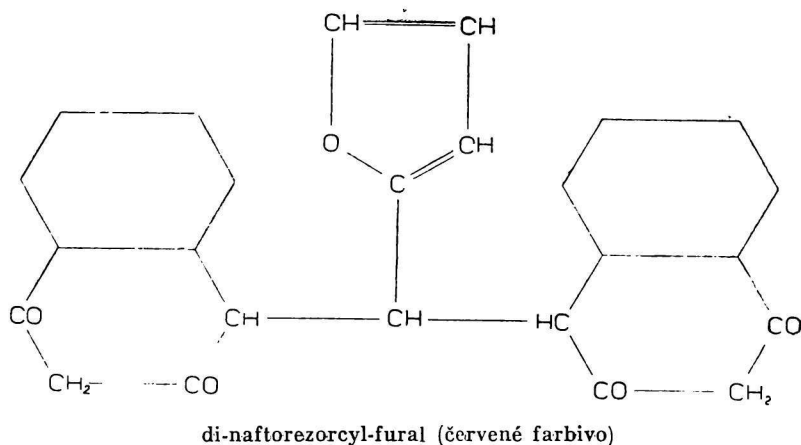
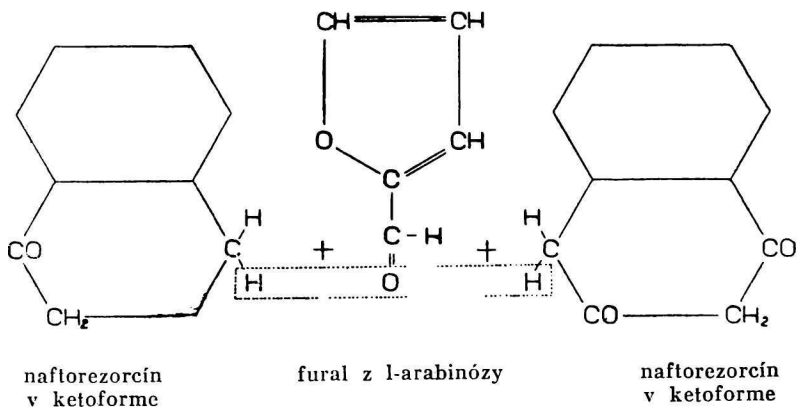
repného pektinu využije racionálnejšie ako doteraz. Práve také veľké sú i straty pri máčaní konopí a ľanu, lebo veľké kvantum pektinu zahynie pritom fermentatívne. Ferment pektináza totiž reťazové makromolekuly galakturonových kyselín rozhydrolyzuje práve tak, ako diastáza ruší väzby  $\alpha$ -glykozidické — 1.4 v škrobovej molekule. Z toho je teda zrejmé, že nezrelé jablká obsahujú kvalitnejší pektin ako zrelé, kde už enzým pektináza mohol spôsobiť odbúranie pôvodne veľkej makromolekuly genuinného pektinu.

Pri izolačných prácach a pokusoch pektinu so stránky analytickej treba kvalitatívne i kvantitatívne stále sledovať nielen špecifickú viskozitu získaného derivátu pektinu za účelom stanovenia strednej molekulárnej váhy, ale aj prítomnosť galakturonovej kyseliny.

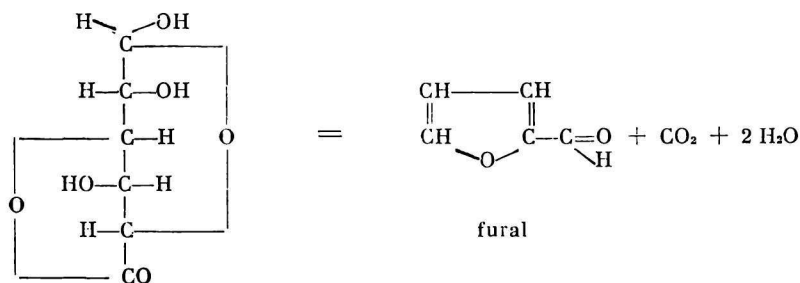
Kvalitatívne určíme galakturonovú kyselinu tak, že k skúmanému roztoku pridáme niekoľko kvapiek naftorezorcínu, rozpusteného v koncentrovanej kyseline soľnej, a reagujúcu smiešanku zohrievame vo variacom vodnom kúpeli asi tri minúty. Ak je prítomná galakturonová kyselina, zjaví sa čerevené sfarbenie. Je to farbivo, vzniklé z furalu, ktorý pochádza z l-arabínózy ako dekarboxylačného derivátu galakturonovej kyseliny a naftorezorcínu pôsobením kondenzačného účinku koncentrovanej kyseliny soľnej podľa reakčnej schémy:

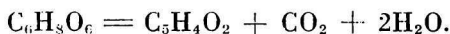






Kvantitatívne dá sa stanoviť galakturonová kyselina, (a preto aj pektin) zohrievaním skúmanej látky s 12% HCl tak, že pri tvorbe furalu vznikajúci  $\text{CO}_2$  po náležitom čistení vedieme kvantitatívne do 50% KOH, pričom prebieha reakcia.





Pri rozklade galakturonu kyselinou soľnou ( $h = 1,06$ ) vzniká podľa uvedenej sumárnej rovnice 25% váhových  $CO_2$ .

$$\frac{C_6H_8O_6}{CO_2} = \frac{176}{44} = 25\%.$$

Táto metóda má prednosť i v tom, že pri nej nepôsobia rušive ani arabany ani galaktany, lebo  $CO_2$  môže dať iba galakturonová kyselina. Navážené množstvo  $CO_2$  násobíme štyrmi a dostaneme váhové kvantum galakturonu, respektíve galakturonovej kyseliny.

Táto metóda je vypracovaná B. T o l l e n s o m a K. Ů. L e f e v r e o m (6) pre glukoron, t. j. pre obdobu pochádzajúcu od glukózy. Bolo by dobre túto metódu prepracovať i na určenie galakturonovej kyseliny a tak isto pektiniv.

Pektiny podliehajú mnohým zmenám už v samotnom rastlinnom tele. Tieto sú podmienené prítomnosťou genuinných enzýmov, z ktorých holi študované tieto:

a) P e k t á z a je fermentom demetoxylačným a menuje sa aj pektin-esterázou. Jej pôsobením odputáva sa metanol k z molekuly pektinu, ako aj protopektinu. Pektázu objavil F e r m y (8) v *Daucus carota*. Je zaujímavé konštatovať na základe štúdií S c h u l t z a, L o t z k a r a, O w e n s a a M a c l a y h o (9), že odmetylovanie je špecifické a prebieha reťazove, t. j. metyly opúšťajú filárnu molekulu od aktívneho konca počnúc jeden po druhom. Teda zmydelnenie nenastáva náhodile na ľubovoľnom mieste molekuly, ako sa to deje pri hydrolýze s minerálnymi kyselinami a zásadami podľa zákona o pravdepodobnosti. Pektázu obsahujú fytopatogenné baktérie, črevná bakteriálna flóra ľudského organizmu a vôbec schizomycety. Enzymové preparáty, v priemysle často užívané, majú podobný pôvod. Podľa I s b e l l a a F r u s c h a (10) dobrou surovinou pre pektázu sú aj odpadové matečné lúhy po penicilíne.

2. P e k t i n á z a, ktorá sa menuje aj pektolázou alebo polygalakturonázou, zapríčiňuje hydrolýzu glykozidických väzieb medzi jednotlivými galakturonovými molekulami. Pektinázu objavil B o u r q u o t a H e r i s s e y (11) v klíčkoch jačmeňa.

3. Protopektináza spôsobuje zmenu natívneho protopektinu v normálny pektin. V mladých rastlinných útvaroch je totižto pektin zakotvený na filárnych molekulách celulózy, hemicelulózy a ligninu. Addukt pektinu s týmito bazálnymi látkami má meno p r o t o p e k t i n, a enzym, ktorý pektin z tohoto stavu viazanosti uvoľňuje, je práve protopektináza.

Znalosť účinku a funkcie protopektinázy pri izolovaní pektinu je dôležitá. Priemysel z protopektinu vyrába pektin obyčajne kyslou hydrolýzou pri teplote okolo  $70^{\circ}C$ . M a l s c h (12) ukázal, že protopektin sa dá previesť v pektin bez akéhokoľvek odbúrania pôvodnej pektinovej molekuly kyslou hydrolýzou v chlorovodíko-

vej kyseline pod 50°C, keď pH leží medzi ln a 0.1 n — HCl. Je to teda tolerancia normality užitej minerálnej kyseliny pre priemysel viac ako vítaná.

V najnovšej dobe používa sa na otvorenie protopektinu aj natriumhexafosfát a natriumtetrafosfát. Túto metodiku zaviedli do chémie pektinov Sookne a Harris (13) a tiež Baker a Woodmansee (14). Normálne sa používa 1—5% spomenutých polyfosfátov po dobu 5—60 minút v kyslom prostredí, kde pH je 2—4 a teplota 80—90°C. 1—5% polyfosfátov sa počíta na sušinu použitého rastlinného materiálu.

Pri použití hydroxydu amonného alebo akýchkoľvek iných báz na miesto kyselín prebiehajú reakcie v tejto oblasti tak, že sa chemické deje dosť dobre nedajú kontrolovať a sú vonkoncom neprehľadné. Preto ani používanie báz v chémii pektinov nie je obvyklé.

Treba poznamenať, že pre upotrebenie pektinu otvára sa dnes veľké a široké pole v cukrárskej a pekárskej technológii. Použitie pektinu aplikuje sa pri tvorbe tuhých pokrývajúcich kôr cukrárskych výrobkov, želírovaných pást, konzistentných zmrzlín a pri príprave trvanlivých pečív, ktorých predčasné vyschnutie má pridaný pektin znemožniť, pretože má schopnosť vodu iba prijímať, ale nestrácať. V priemysle nápojov slúžia pektiny na to, aby konzervovaly pôvodnú ovocnú chuť a vôňu, respektíve buket nápojov, čím sa kvalita nápojov, prirodzene, zlepši. V sektore mliekárskom sa používa roztok pektinu, tzv. lattopekt (7), ktorý umožňuje oddelenie mliečného séra od tučnej a bielkovinnej komponenty. Dôležité je, že kazeinová komponenta sa s tukom nedenaturuje ako pri iných srážacích metódach a pôvodný koloidný mliečny roztok môže sa znovu regenerovať pridaním patričného množstva vody. Ináč pridávanie pektinu do syrov spôsobuje lepšie a dokonalejšie trávenie tejto potravy a zabraňuje zhorknúť syrovým výrobkom.

V lekárnictve používa sa pektin ako kondenzačný prostriedok a ako výborné emulgens, pretože veľmi dobre bobtná.

Sangostop je pektinový preparát, vyrobený z nezrelých jabĺk a je výborným činidlom v medicíne ako krvácanie zamedzujúci liek, lebo koagulačne pôsobí na krv.

Nemalý význam majú pektiny v lekárstve pri črevných onemocneniach, čo sa využíva aj v praktickom živote. Tak napr. pri črevných kataroch sa veľmi osvedčuje jablčná diéta. Najmä detské črevné diarrhoë dobre reagujú na jablčné pektiny, ktoré sa v obchode predávajú nielen v tuhom práškovitom stave, ale aj v roztoku pod menom „aplona“ a „santuron“.

Príslušná patentová literatúra poukazuje ešte na veľa oblastí priemyselného alebo aj iného upotrebonia pektinu, pričom sa využijú všetky jeho fyzikálne-chemické a koloidne-chemické vlastnosti. Tak napr. odporúča sa pektin do kúpeľov pre kalenie oceli pretože takýto roztok má neobyčajne nízku tepelnú vodivosť. Pri-

dáva sa aj do kúpeľov, používaných pri srážaní viskózy, mydiel atď.

Naproti tomu zasa technologovia v cukrovárničkom priemysle sú nemilo prekvapení neprijemnými vlastnosťami repného pektínu, ktorý, ak sa dostal do cukrovej šťavy, zapričiňuje jej nepriemnú penivosť vo vakuu a pri saturácii zabraňuje srážaniu a oddeľovaniu srazenín pre svoju koloidnú povahu. Iste by technologovia nemali nič proti tomu, keby mohli pracovať už so šťavami depektinizovanými. Úloha, ako náležite odpektinizovať cukorné šťavy, patrí nielen teoretikom, ale aj technologom. Pektiny majú ešte veľkú budúcnosť, a to tak pri procesoch chemicko-technologických, ako aj pri biochemických.

#### Literatúra :

F. Ehrlich a Schubert: B. 62, 1947 (1929); Biochem. Ztschr. 169, 13 (1926), F. Ehrlich a Sommerfeld; Biochem. Ztschr. 168, 263, (1926); F. Ehrlich, Ztschr. angew. Chem. 40, 1305 (1927); 44, 463 (1931), Chem. — Ztg. 35, 661 (1911). — 2. G. G. Schneider a H. Bock, B. 70, 1617 (1937). — 3. Henglein a Schneider, B. 69, 321 (1936). — 4. van Iterson (L. Corbeau a W. Burgers), Chem. Weckbl. 1933, 2 (C. 1937. I. 312). — 5. H. Staudinger a H. Eilers, B. 69, 819 (1936). — 6. B. Tollens a K. U. Lefèvre; B. 40, 4513 (1907). — 7. H. Bock, Centralblatt für die Zuckerindustrie, Chemie und Technik der Pektine, Nr. 35, 591 (1940). — 8. Fermy, J. pharm. chim. 2, 26, 368 (1840). — 9. Schultz, Lotzkar, Owens a Maclay, J. Physical chem. 49, 554 (1945). — 10. Isbell a Frusch, J. Res. Nat. Bur. Stand. 33, 389 (1944). — 11. Bourquelot a Herissey, C. r. 127, 191 (1898). — 12. Malseh, Bioch. Z. 309, 283 (1941). — 13. Sookne a Harris, J. Res. Nat. Bur. Stand. 26, 65 (1941). — 14. Baker a Woodmansee, Fruit. Prod. J. 23, 164 (1944).

## REFERÁTY

# Spektrálna analýza

FERDINAND KRÁLÍK

Od čias Kirchoffa a Bunsena (1859), ktorí sú prvými priekopníkmi skúmania spektrálnych vlastností jednotlivých atomov, tento malý úsek vedy prekonal veľký vývoj. Stal sa veľmi dobrým doplnkom pre práce chemické, fyzikálne-chemické a astrofyziké. Delíme ho na spektroskopiu, určujúcu vzájomné vzťahy medzi jednotlivými vlnovými dĺžkami vyžiarovaného spektra a spektrochémiu, určujúcu podľa vlnovej dĺžky kvalitu prvku a podľa určitých vzťahov vyžiarovanej intenzity jeho kvantitu. Pokúsime sa krátko načrtnúť stav priemyselne používanej spektrochémie.

Aparatúrne dosiahla spektrálna analýza značnej dokonalosti. Všeobecne sa pre kvalitatívne a kvantitatívne analýzy používa spektrografov s fotografickým zachycovaním spektra od 6.000 do 2.000 Å. Výrobky firiem: Zeiss, Hilger, Bausch & Lomb. Používanie ultrafialovej časti spektra je všeobecnejšie, lebo v tomto rozmedzí sa vyskytuje najväčšie množstvo čiar bežne určovaných prvkov.