

REAKCIA PEKTÍNU SO ŽELATÍNOU (I) FAKTORY OVPLYVŇUJÚCE FLOKULÁCIU KOMPLEXOV PEKTÍNU A ŽELATÍNY

V. ZITKO, J. ROSÍK, J. VAŠÁTKO

ČSAV, Chemický ústav Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Reakcia pektínu so želatínou je príkladom reakcií polykatiónov s polyaniónmi, ktoré vedú ku koacervácii alebo flokulácii polyelektrolytov zúčastňujúcich sa reakcie [1]. Pri týchto reakciách sa rozhodujúca úloha pripisuje elektrostatickej interakcii nabitých skupín reagujúcich polyelektrolytov. Na druhej strane sú však známe i prípady tvorby komplexov medzi molekulou polyelektrolytu a makromolekulou bez elektrického náboja. Príkladom takejto reakcie je tvorba komplexov proteínov a niektorých neutrálnych polysacharidov [2]. V. A. Kargin a spolupracovníci [3] pri sledovaní komplexov polysacharidov a syntetických polyelektrolytov elektrónovým mikroskopom zistili, že k reakcii dochádza v prípade fibrilárnych makromolekúl a tvorba komplexov sa prejaví vznikom globulárnej štruktúry. Charakter štruktúr vznikajúcich pri reakcii opačne nabitých polyelektrolytov závisí od toho, či ide o reakciu silných alebo slabých polyelektrolytov. V prvom prípade vznikajú veľké agregáty nepravidelného tvaru, pre druhý prípad je charakteristická tvorba homogénnych, geometricky pravidelných štruktúr [4].

V prípade prírodných polyelektrolytov polykatióny sú reprezentované proteínmi, polyanióny najčastejšie polysacharidmi s karboxylovými alebo sulfátovými skupinami a reakcia prebieha pri hodnotách pH na kyslej strane izoelektrického bodu proteínu [1]. Novšie práce však ukazujú, že reakcia môže prebiehať i pri hodnotách pH na alkalicknej strane izoelektrického bodu [5].

Z reakcií proteínov a kyslých polysacharidov sa najpodrobnejšie študovala reakcia želatíny s arabskou gumou, pri ktorej dochádza ku koacervácii komplexov arabská guma—želatína [1]. Najmä na tomto príklade sa ukázalo, že množstvo a zloženie komplexov vznikajúcich pri reakcii (v danom prípade koacervátu) závisí najmä od počtu nábojov reagujúcich polyelektrolytov, od ich pomeru v zmesi, od celkovej koncentrácie a prítomnosti nízkomolekulových elektrolytov. Maximálne množstvo komplexov sa vytvorí, ak váhový pomer reagujúcich polyelektrolytov zodpovedá pomeru ich ekvivalentových váh. Nadbytok niektorého z polyelektrolytov tvorbu komplexov znižuje, podobne pôsobí i prítomnosť nízkomolekulových elektrolytov.

Z ďalších reakcií tohto typu sa sledovala reakcia pektínu s polyetylénimínom, pri ktorej dochádza k flokulácii komplexov pektínu a polyetylénimínu [6]. Navrhlo sa použiť túto reakciu aj pri čerení ovocných štiav [7].

V predloženej práci sa zaoberáme reakciou pektínu so želatínou. Tejto

reakcii sa doteraz nevenovala pozornosť, hoci je zaujímavá z teoretického i praktického hľadiska vzhľadom na veľmi rozšírené čerenie ovocných štiav želatínou.

Experimentálna časť

Použili sme obchodné pektínové preparáty, ktorých charakteristika je uvedená v tab. 1. Obsah anhydridu kyseliny galakturónovej a stupeň esterifikácie sa stanovil

Tabuľka 1
Charakteristika pektínových preparátov

| Č. | Názov | Obsah anhydridu kyseliny galakturónovej (%) | Stupeň esterifikácie (%) | <i>M</i> |
|----|-------------------------------------|---|--------------------------|----------|
| 1 | jablčný pektín (Lachema) | 55,6 | 66,4 | 61 000 |
| 2 | pektín (Lachema) | 47,1 | 79,7 | 67 000 |
| 3 | pektín fialová páska | 82,8 | 38,5 | 58 000 |
| 4 | pektín fialová páska esterifikovaný | 83,2 | 90,0 | |

titračne [8], molekulová váha viskozimetricky podľa Owensa [9]. Preparáty 1 a 2 sú výrobky národného podniku Lachema, Brno, preparát 3 je výrobok firmy Unipeptine Redon. Preparát 4 sme pripravili esterifikáciou preparátu 3 diazometánom pri -15°C . Esterifikáciu pektínu diazometánom uskutočnil už B. Vollmert [10]. Náš postup je však odlišný, vhodný pre väčšie množstvo materiálu. Éterický roztok diazometánu sme pripravili rozkladom N-nitrozometylmočoviny [11], ktorú sme získali bežným postupom [12]. 10 g pektínu sme suspendovali v 100 ml bezvodého éteru, ochladili na -15°C a v rozpätí asi 4 hodín postupne pridali 3 dávky po 150 ml éterického roztoku diazometánu, z ktorých každá obsahovala asi 2 g diazometánu. Počas esterifikácie sa suspenzia pektínu v éteri intenzívne miešala. Po 6 hodinách sa suspendovaný pektín nechal sedimentovať, číra kvapalina sa odtiahla, pektín sa dobre premyl najprv éterom, potom piatimi 200 ml dávkami 60 % etanolu, 96 % etanolom, éterom a vysušil sa pri laboratórnej teplote. Stupeň esterifikácie čerstvo pripraveného preparátu bol 96 %. Asi po jednom roku, keď sa preparát použil pre túto prácu, jeho stupeň esterifikácie bol 90 %.

Analytické a fyzikálno-chemické charakteristiky použitej želatíny sú uvedené v našej práci [13]. Pre počet kladných nábojov v [ekv./mól] v oblasti hodnôt pH 3—4 v molekule uvedenej želatíny približne platí [13]:

$$q_z = \frac{a}{a + k_z} n, \quad (1)$$

kde q_z = počet kladných nábojov v [ekv./mól],

a = aktivita vodíkových iónov,

$k_z = 2,5 \cdot 10^{-4}$ — disociačná konštantka karboxylových skupín v molekule želatíny,

$n = 46$ — počet karboxylových skupín s disociačnou konštantou k_z v molekule želatíny v [ekv./mól].

pH základných roztokov pektínu a želatíny sa kyselinou solnou, resp. hydroxydom sodným upravilo na požadovanú hodnotu. V niektorých prípadoch sa reakcia pektínu so želatínou sledovala v prostredí 0,1 M acetátových tlmivých roztokov. Hodnota pH sa merala kompenzačným potenciometrom Radiometer so sklenenou elektródou s presnosťou $\pm 0,05$ pH. Jednotlivé pokusné série sa pripravovali miešaním základných roztokov pektínu a želatíny o rovnakej koncentrácii (g/100 ml) v rôznych pomeroch tak, aby celková koncentrácia pektínu a želatíny bola konštantná.

Reakciu pektínu so želatínou sme sledovali voľnou elektroforézou a viskozimetricky. Pri sledovaní reakcie voľnou elektroforézou sa pracovalo v prostredí 0,1 M acetátových tlmivých roztokov. Pred vlastným meraním sa vzorky 24 hodín dialyzovali oproti základnému tlmivému roztoku. Elektroforetické oddeľovanie sa uskutočnilo na prístroji pre mikroelektroforézu Kern LK 30 bežnou pracovnou technikou. Na výpočet elektroforetickej pohyblivosti sa používalo zostupné rozhranie.

Viskozita zmesi roztokov pektínu a želatíny sa merala Ubbelohdeho viskozimetrom pri 20 °C. Množstvo komplexov pektínu a želatíny vzniknutých pri reakcii („stupň flokulácie“) sa posudzovalo z odchýlok od aditívnej viskozity [1], ktoré sa počítali podľa vzťahu

$$A = \frac{100\eta_r}{x\eta_{rz} + (1-x)\eta_{rp}}, \quad (2)$$

kde A = relatívna viskozita v percentách aditívnej relatívnej viskozity,

η_r = relatívna viskozita zmesi pektínu a želatíny,

η_{rp}, η_{rz} = relatívne viskozity základných roztokov pektínu, resp. želatíny,

x = relatívne zastúpenie želatíny v danej zmesi.

Ak k reakcii pektínu so želatínou nedochádza, experimentálne určená viskozita sa musí blížiti aditívnej viskozite, vypočítanej z viskozít základných roztokov, v dôsledku čoho $A \doteq 100$. V opačnom prípade $A < 100$.

Pri sledovaní reakcie pektínu so želatínou za prítomnosti nízkomolekulových elektrolytov sa do roztoku pektínu pridalo najprv potrebné množstvo roztoku elektrolytu, potom roztok želatíny a zmes sa doplnila na konštantný objem.

Pre kvantitatívne charakterizovanie potlačania tvorby komplexov pektínu a želatíny účinkom nízkomolekulových elektrolytov sme zvolili hodnotu Q , definovanú rovnicou (3):

$$Q = \frac{\eta_{sp}^I}{\eta_{sp}^{II}}, \quad (3)$$

kde η_{sp}^I = špecifická viskozita zmesi roztokov pektínu, želatíny a príslušného elektrolytu pri pH izoelektrického bodu želatíny (pH 4,75),

η_{sp}^{II} = špecifická viskozita rovnakej zmesi pri hodnote pH v oblasti, kde prebieha reakcia pektínu so želatínou. V našich pokusoch sme zvolili pH 3,57.

Ako v ďalšom uvedieme, pri pH 4,75 reakcia pektínu so želatínou neprebíha. V dôsledku toho je $\eta_{sp}^I > \eta_{sp}^{II}$ a $Q > 1$. V prípade, že prítomnosť nízkomolekulového elektrolytu bude potláčať reakciu pektínu so želatínou, η_{sp}^{II} bude rásť a Q bude klesať. Pri úplnom potlačení reakcie musí platiť $\eta_{sp}^I = \eta_{sp}^{II}$ a $Q = 1$.

Výsledky a diskusia

1. Sledovanie reakcie pektínu so želatínou voľnou elektroforézou

Na rozdiel od reakcie arabskej gumy so želatínou pri reakcii pektínu so želatínou dochádza k flokulácii komplexov pektínu a želatíny. V dôsledku značnej flokulácie bolo možné uskutočniť elektroforetické sledovanie len s vysokoesterifikovaným pektínom č. 4 (tab. 1). Pri všetkých pomeroch pektínu a želatíny sa zistila len jedna frakcia, ktorej elektroforetická pohyblivosť v oblasti nadbytku želatíny mala hodnotu kladnú, v oblasti nadbytku pektínu hodnotu zápornú. Získané výsledky súčasne s výsledkami viskozimetrických meraní sú znázornené na diagrame 1.

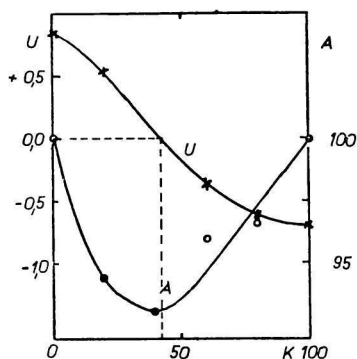


Diagram 1. Elektroforetické sledovanie reakcie pektínu so želatínou. na osi úsečiek — váhové percento pektínu v sústave K na osi poradníc — vľavo elektroforetická pohyblivosť $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s} \cdot 10^4$ — U , vpravo relatívna viskozita v percentách aditívnej viskozity — A

Krivka U — závislosť elektroforetickej pohyblivosti komplexov pektínu a želatíny od K , krivka A — závislosť relatívnej viskozity v percentách aditívnej viskozity od K .

Pektín č. 4; celková koncentrácia pektínu a želatíny 0,5 %; 0,1 M acetátový tlmivý roztok, pH 3,82.

Z uvedeného diagramu vyplýva, že k úplnej neutralizácii kladných nábojov želatíny zápornými nábojmi pektínu dochádza pri váhovom pomere pektínu a želatíny 0,45 : 0,55. Súčasne je z diagramu 1 zrejmé, že tento bod je totožný s minimom funkcie $A = f(K)$, kde K je váhové množstvo pektínu v sústave vzťahnuté na celkové váhové množstvo pektínu a želatíny.

2. Závislosť reakcie pektínu so želatínou od pH

Ako bolo možné teoreticky očakávať, i ako vyplynulo z uvedených elektroforetických meraní, reakcia pektínu so želatínou spočíva v elektrostatickej neutralizácii kladných nábojov želatíny zápornými nábojmi pektínu. Ako sme spomenuli v úvode, k maximálnej flokulácii komplexov pektínu a želatíny

dochádza v bode úplnej neutralizácie kladných a záporných nábojov. Pre charakterizovanie tohto bodu zavádzame pojem „aktuálna ekvivalentová váha“. Týmto pojmom označujeme váhové množstvo pektínu, resp. želatíny, pripadajúce na jeden záporný, resp. kladný náboj v ich molekule. Vzťahy pre aktuálnu ekvivalentovú váhu pektínu a želatíny sme odvodili z príslušných disociačných rovnôh. V prípade pektínu platí:

$$E_p^A = E_p \left(1 + \frac{\alpha}{k} \right), \quad (4)$$

kde E_p^A = aktuálna ekvivalentová váha pektínu,

E_p = ekvivalentová váha pektínu, ktorá so stupňom esterifikácie S súvisí vzťahom $E_p = \frac{176 + 14S}{1 - S}$,

a = aktivita vodíkových iónov,

k = kyslá disociačná konštanta pektínu, definovaná vzťahom

$$k = \frac{a \alpha}{2 - \alpha} \quad (5)$$

(α = stupeň disociácie pektínu.)

Rovnica (4) platí len v prvom priblížení. Disociačná konštanta k definovaná rovnicou (5) totiž nie je v dôsledku elektrostatických interakcií medzi nabitými skupinami konštantou; v prípade pektínu je pk lineárnou funkciou $\log \alpha$ [14].

Pre aktuálnu ekvivalentovú váhu želatíny platí:

$$E_z^A = \frac{M}{q_z} \quad (6)$$

kde M = molekulová váha želatíny,

q_z = výsledný náboj molekuly želatíny.

V oblasti hodnôt pH 3—4 platí (z rovníc 1 a 5):

$$E_z^A = \frac{M}{n} \left(1 + \frac{k_z}{a} \right) \quad (7)$$

Na základe rovníc (4) a (7), resp. v širšom intervale hodnôt pH z rovníc (4) a (6) možno určiť váhový pomer pektínu a želatíny X , zodpovedajúci maximálnej flokulácii. Pre tento pomer platí:

$$X = \frac{nE_p}{M} \frac{a}{k} \frac{k + a}{k_z + a} \quad (8)$$

Úpravou rovnice (8) dostávame:

$$\log X = C + D - \text{pH}, \quad (9)$$

kde

$$C = \log \frac{nE_p}{Mk}; \quad D = \log \frac{k + a}{k_z + a}$$

Pre daný pektín a želatínu je C konštantné. V úzkom intervale hodnôt pH možno i D približne pokladať za konštantné. Podľa rovnice (9) potom s klesajúcou hodnotou pH lineárne vzrastá logaritmus váhového pomeru pektínu a želatíny, ktorý zodpovedá maximálnej flokulácii.

Stupeň flokulácie komplexov pektínu a želatíny bude tým väčší, čím väčší bude na ich molekulách počet elektrických nábojov. Z rovníc (4) a (6) vyplýva, že s klesajúcim pH vzrastá aktuálna ekvivalentová váha pektínu a klesá

aktuálna ekvivalentová váha želatíny. V dôsledku toho stupeň flokulácie musí mať pri určitej hodnote pH maximum. Túto hodnotu — $(\text{pH})_{\text{max}}$ — možno zistiť z rovnice (10) pre súčet aktuálnych ekvivalentových váh pektínu a želatíny derivovaním podľa a a položením $\frac{dY}{da} = 0$:

$$Y = E_P \left(1 + \frac{a}{k} \right) + \frac{M}{n} \left(1 + \frac{k_z}{a} \right) \quad (10)$$

Po jednoduchých úpravách dostaneme:

$$(\text{pH})_{\text{max}} = \frac{1}{2} \log \frac{E_P n}{M k k_z} \quad (11)$$

Výsledky viskozimetrického sledovania reakcie pektínu so želatínou pri rôznych hodnotách pH sú znázornené na diagramoch 2 a 3. Ako vidieť, reakcia pektínu so želatínou prebieha v rozmedzí hodnôt pH 2,50—4,75. Pri pH 4,75

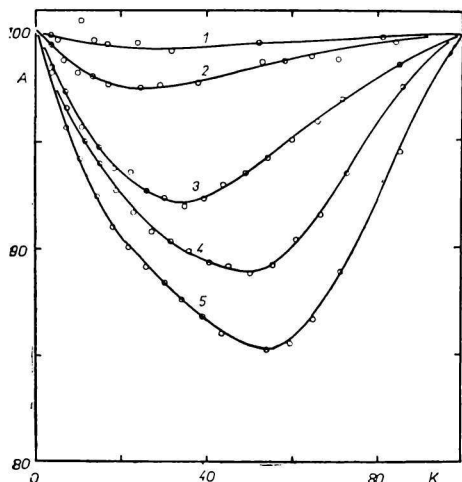


Diagram 2. Reakcia pektínu so želatínou pri rôznom pH.

na osi úsečiek — váhové percento pektínu v sústave \bar{K}

na osi poradníc — relatívna viskozita v percentách aditívnej viskozity A

Krivka 1: pH = 4,75; krivka 2: pH = 4,45; krivka 3: pH = 4,03; krivka 4: pH = 3,57; krivka 5: pH = 3,12.

Pektín č. 1; celková koncentrácia pektínu a želatíny 0,05 %; 0,1 M acetátový tlmivý roztok. V prípade krivky 5 sa pH upravilo prísadou HCl do tlmivého roztoku.

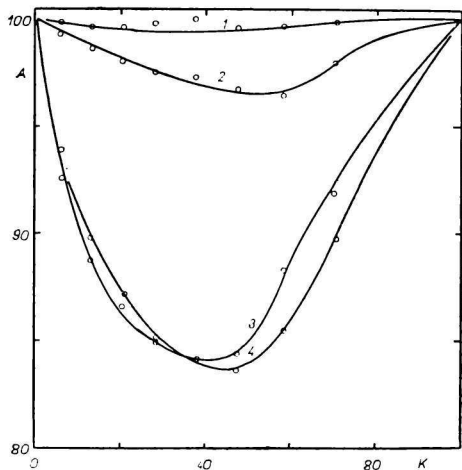


Diagram 3. Reakcia pektínu so želatínou pri rôznom pH.

na osi úsečiek — váhové percento pektínu v sústave \bar{K}

na osi poradníc — relatívna viskozita v percentách aditívnej viskozity A

Krivka 1: pH = 2,50; krivka 2: pH = 3,00; krivka 3: pH = 3,80; krivka 4: pH = 3,50. Pektín č. 1; celková koncentrácia pektínu a želatíny 0,05 %. Hodnoty pH upravené HCl (tlmivý roztok sa nepoužil).

výsledný náboj želatíny je nulový (izoelektrický bod), pri pH 2,50 je už celkom potlačená disociácia karboxylových skupín pektínu. Z diagramov 2 a 3 je takisto zrejmy posun minimálnych hodnôt A k vyšším hodnotám K s klesajúcim pH.

Na diagrame 4 je uvedená závislosť logaritmu váhového pomeru pektínu a želatíny, zodpovedajúceho minimálnej hodnote A (t. j. maximálnej flokulácii), od pH. V súhlase s teoreticky odvodenou rovnicou (9) je táto závislosť lineárna. Smernice experimentálne stanovených závislostí (pri priamke 1: $-0,55$; pri priamke 2: $-0,41$) sa líšia od teoreticky očakávanej hodnoty -1 . Ako z diagramu 4 ďalej vyplýva, úsek na osi $\log X$ závisí od iónovej sily roztoku (priamka 1 a priamka 2). Vo všeobecnosti možno stanovenú závislosť vyjadriť v tvare

$$\log X = A - B \cdot \text{pH}, \quad (12)$$

kde A a B sú empirické konštanty, $B \doteq 0,5$.

Pre pektín č. 1, ktorý sa pri týchto meraniach použil, určili sme na základe rovnice (5) hodnotu $k = 5 \cdot 10^{-5}$. Dosadením do rovnice (11) ($E_P = 545$; $n = 46$; $M = 53\,000$; $k_z = 2,5 \cdot 10^{-4}$) dostávame pre $(\text{pH})_{\max}$ hodnotu 3,79. Ako vidieť z diagramu 2 a 3, stupeň flokulácie posudzovaný podľa minimálnej hodnoty A je v rozmedzí pH 3,12—3,80 takmer rovnaký. Pri hodnotách pH 3,00 a 4,03 je však už flokulácia zreteľne potlačená.

Získané experimentálne výsledky celkove súhlasia so závermi odvodenými teoreticky. Stupeň flokulácie komplexov pektínu a želatíny závisí od hodnoty pH podobne ako váhový pomer pektínu a želatíny zodpovedajúci maximálnej flokulácii. Teoretická závislosť stupňa flokulácie od pH má maximum; poloha maxima je priamo úmerná pk daného pektínu. Prakticky je však stupeň flokulácie približne rovnaký v širšej zóne hodnôt pH okolo teoretického maxima. Odchýlky medzi teoreticky odvodenou a experimentálne zistenou závislosťou $\log X$ od pH jednak vyplývajú z odvodenia rovnice (9), ktoré je presné len v prvom priblížení, jednak mechanizmus reakcie je zložitejší než

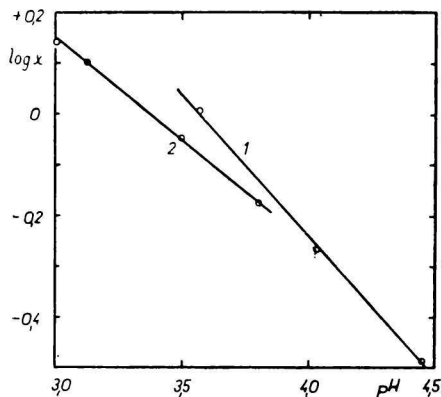


Diagram 4. Závislosť váhového pomeru pektínu a želatíny, zodpovedajúceho maximálnej flokulácii, od pH.

na osi úsečiek — pH

na osi poradnic — logaritmus váhového pomeru pektínu a želatíny pri maximálnej flokulácii $\log X$

Krivka 1 — pH upravené acetátovými tlmivými roztokmi, krivka 2 — pH upravené HCl.

prostá neutralizácia kladných a záporných nábojov, ako sa pri teoretickom odvodení predpokladalo. Táto problematika je predmetom našej ďalšej práce.

3. Závislosť reakcie pektínu so želatínou od celkovej koncentrácie pektínu a želatíny

Stupeň flokulácie komplexov pektínu a želatíny značne závisí od celkovej koncentrácie pektínu a želatíny. Z diagramu 5 vyplýva, že stupeň flokulácie posudzovaný podľa minimálnej hodnoty A vzrastá s celkovou koncentráciou pektínu a želatíny. Ako ukazuje diagram 6, minimálna hodnota A je lineárnou funkciou celkovej koncentrácie pektínu a želatíny.

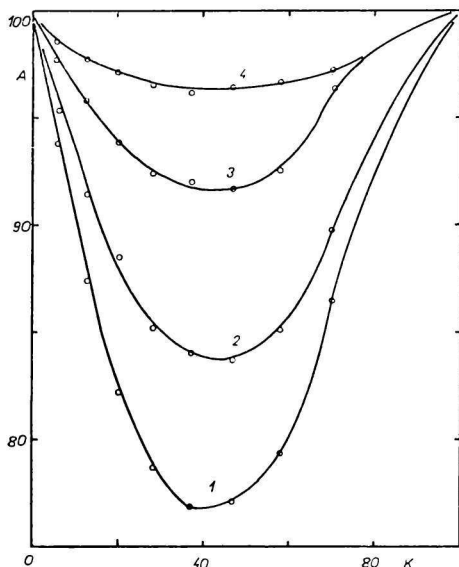


Diagram 5. Reakcia pektínu so želatínou pri rôznej celkovej koncentrácii pektínu a želatíny.

na osi úsečiek — váhové percento pektínu v sústave K

na osi poradnic — relatívna viskozita v percentách aditívnej viskozity A

Celková koncentrácia pektínu a želatíny:
krivka 1: 0,372 %; krivka 2: 0,248 %;
krivka 3: 0,124 %; krivka 4: 0,062 %.

Pektín č. 1; 0,1 M acetátový tlmivý roztok o pH 3,57.

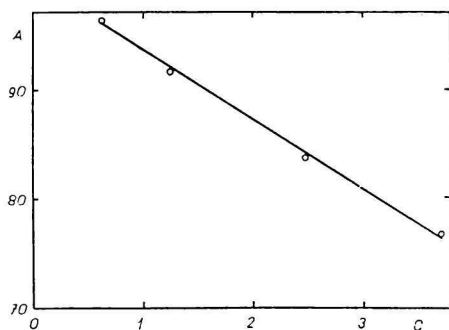


Diagram 6. Závislosť stupňa flokulácie komplexov pektínu a želatíny od celkovej koncentrácie pektínu a želatíny.

na osi úsečiek — koncentrácia pektínu a želatíny v mg/ml C

na osi poradnic — minimálna hodnota A .

Pektín č. 1; 0,1 M acetátový tlmivý roztok o pH 3,57.

4. Závislosť stupňa flokulácie od stupňa esterifikácie pektínu

Výsledky viskozimetrického sledovania reakcie želatíny s pektínmi o rôznom stupni esterifikácie sú znázornené na diagrame 7. Stupeň flokulácie klesá

s rastúcim stupňom esterifikácie. Podľa rovnice (10) pri konštantnom pH je stupeň flokulácie lineárnou funkciou ekvivalentovej váhy pektínu. Experimentálne stanovená závislosť je vyjadrená na diagrame 8.

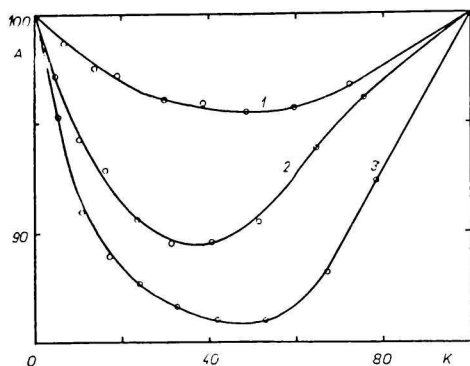


Diagram 7. Reakcia pektínov o rôznych stupňoch esterifikácie so želatínou.

na osi úsečiek — váhové percento pektínu v sústave K

na osi poradníc — relatívna viskozita v percentách aditívnej viskozity A

Krivka 1: pektín č. 1, stupeň esterifikácie 90 %; krivka 2: pektín č. 2, stupeň esterifikácie 79,7 %; krivka 3: pektín č. 3, stupeň esterifikácie 38,5 %.

Celková koncentrácia pektínu a želatíny 0,05 %; 0,1 M acetátový tlmivý roztok o pH 3,74.

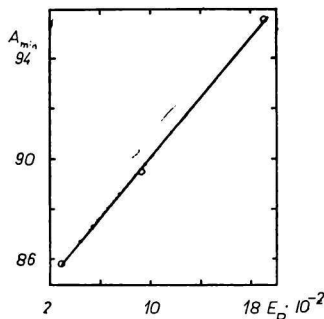


Diagram 8. Závislosť stupňa flokulácie komplexov pektínu a želatíny od ekvivalentovej váhy pektínu.

na osi úsečiek — ekvivalentová váha pektínu $E_P \cdot 10^{-2}$

na osi poradníc — minimálna hodnota A

0,1 M acetátový tlmivý roztok o pH 3,74.

5. Vplyv nízkomolekulových elektrolytov na flokuláciu komplexov pektínu a želatíny

Sledovala sa reakcia pektínu č. 1 so želatínou za prítomnosti chloridu draselného, chloridu vápenatého (diagram 9) a za prítomnosti primárnych draselných solí kyseliny jablčnej a kyseliny citrónovej (diagram 10). (Katióny Ca^{2+} , K^+ a uvedené anióny kyseliny jablčnej a kyseliny citrónovej predstavujú hlavný podiel nízkomolekulových iónov v ovocných šťavách.) Na uvedených diagramoch je znázornená závislosť hodnoty Q (pozri experimentálnu časť) od koncentrácie elektrolytu pre tri váhové pomery pektínu a želatíny: pre pomer zodpovedajúci približne maximálnej flokulácii, pre nadbytok pektínu a pre nadbytok želatíny.

Podobne ako pri reakcii želatíny s arabskou gumou [1] prítomnosť nízkomolekulových elektrolytov potláča flokuláciu komplexov pektínu a želatíny. Účinok chloridu draselného a chloridu vápenatého v oblasti maximálnej flokulácie a v oblasti nadbytku pektínu je prakticky rovnaký (krivky 1 a 3

na diagrame 9); v oblasti nadbytku želatíny je flokulácia potláčaná chloridom vápenatým, nie však chloridom draselným (krivka 2 a 2' na diagrame 9). Závislosti Q od koncentrácie primárnych draselných solí kyseliny jablčnej a kyseliny citrónovej majú podobný charakter. Stupeň flokulácie znižujú v menšej miere než chlorid draselný, resp. chlorid vápenatý, citrát je účinnejší než jablčnan. V oblasti nadbytku želatíny stupeň flokulácie prakticky neovplyvňujú.

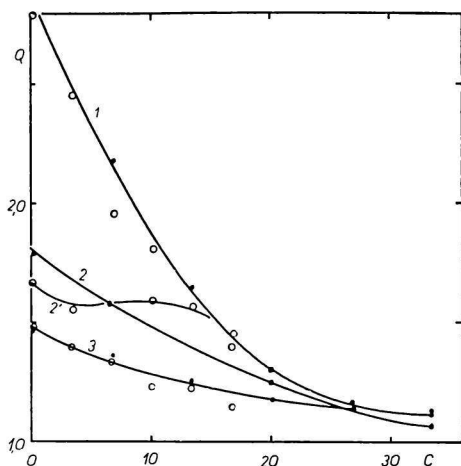


Diagram 9. Reakcia pektínu so želatínou za prítomnosti KCl, resp. CaCl_2 .

na osi úsečiek — koncentrácia KCl, resp. CaCl_2 v mval/l — C

na osi poradníc — Q (pozri experimentálnu časť)

Váhové percento pektínu v sústave: krivka 1 a 1': 46 %; krivka 2 a 2': 12,5 %; krivka 3: 69,7 %.

CaCl₂
○○○○○○ KCl

Pektín č. 1; pH = 3,57 upravené HCl.

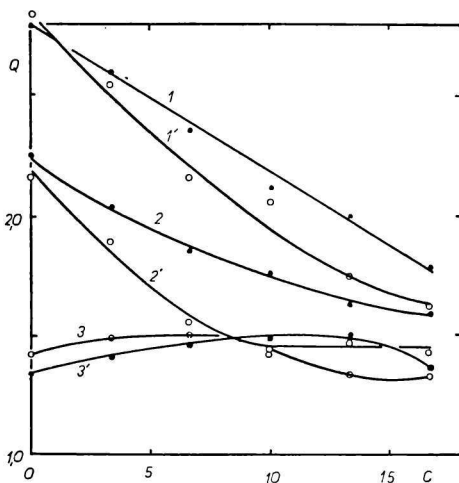


Diagram 10. Reakcia pektínu so želatínou za prítomnosti primárnych draselných solí kyseliny jablčnej a kyseliny citrónovej.

na osi úsečiek — koncentrácia solí v mmól/l — C , na osi poradníc — Q

Váhové percento pektínu v sústave: krivka 1 a 1': 48,2 %; krivka 2 a 2': 71,5 %; krivka 3 a 3': 13,4 %.

primárny jablčnan draselný
○○○○○○ primárny citran draselný

Pektín č. 1; pH = 3,57 upravené HCl.

Súhrn

Pri reakcii pektínu so želatínou dochádza v intervale hodnôt pH 2,50—4,75 (izoelektrický bod želatíny) k flokulácii komplexov pektínu a želatíny. Sledoval sa vplyv pH, vplyv indiferentných elektrolytov, koncentrácie a stupňa esterifikácie pektínu na reakciu pektínu so želatínou. Váhový pomer pektínu a želatíny, zodpovedajúci maximálnej flokulácii (X), závisí od pH podľa rovnice $\log X = A - B \text{ pH}$ (kde A , B sú konštanty, $B \approx 0,5$). Táto závislosť bola odvodená i teoreticky, teoretická hodnota B však je 1.

Odvodila sa rovnica pre výpočet hodnoty pH, pri ktorej dochádza k maximálnej flokulácii komplexov pektínu a želatíny. Vypočítané hodnoty pH súhlasia s hodnotami stanovenými experimentálne, flokulácia je prakticky rovnaká v zóne asi 0,5 pH okolo teoretického maxima. Viskozimetricky definovaný stupeň flokulácie komplexov pektínu a želatíny vzrastá pri konštantnom pH lineárne s celkovou koncentráciou pektínu a želatíny i s klesajúcou ekvivalentovou váhou pektínu. Prítomnosť indiferentných elektrolytov znižuje stupeň flokulácie.

РЕАКЦИЯ ПЕКТИНА С ЖЕЛАТИНОЙ (I) ФАКТОРЫ ОКАЗЫВАЮЩИЕ ВЛИЯНИЕ НА ФЛОКУЛЯЦИЮ КОМПЛЕКСОВ ПЕКТИНА И ЖЕЛАТИНЫ

В. ЗИТКО, *Й. РОСИК, Й. ВАШАТКО

ЧСАН, Химический институт Словацкой академии наук в Братиславе

При реакции пектина с желатиной происходит в интервале значений pH от 2,50 до 4,75 (изоэлектрическая точка желатины) флокуляция комплексов пектина и желатины. Было исследовано влияние pH, влияние индифферентных электролитов, концентрации и степени эфирификации пектина на реакцию пектина с желатиной. Весовое отношение пектина и желатины, отвечающее максимальной флокуляции (X), зависит от pH на основании уравнения $\log X = A - B \text{ pH}$ (где A и B являются константами, $B \doteq 0,5$). Эта зависимость была выведена и теоретически, но теоретическое значение однако равняется 1.

Было выведено уравнение для высчитывания значения pH, при котором может произойти максимальная флокуляция комплексов пектина и желатины. Высчитанные значения pH были сходными со значениями полученными экспериментально, флокуляция практически одинакова в зоне приблизительно 0,5 pH около теоретического максимума. Степень флокуляции комплексов пектина и желатины, дефинированная при помощи вязкости, возрастает линейно с общей концентрацией пектина и желатины и уменьшающимся эквивалентным весом пектина. Присутствие индифферентных электролитов снижает степень флокуляции.

Поступило в редакцию 22. 9. 1961 г.

REAKTION DES PEKTINS MIT GELATINE (I) FAKTOREN WELCHE DIE AUSFLOCKUNG DER KOMPLEXE VON PEKTIN UND GELATINE BEEINFLUSSEN

V. ZITKO, J. ROSÍK, J. VAŠÁTKO

ČSAV, Chemisches Institut an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften
in Bratislava

Bei der Reaktion des Pektins mit Gelatine kommt es im Intervall der pH-Werte 2,50 bis 4,75 (isoelektrischer Punkt der Gelatine) zu einer Ausflockung der Komplexe des Pektins und der Gelatine. In dieser Arbeit wurde der Einfluss des pH, der Einfluss der indifferenten Elektrolyte, der Konzentration und des Veresterungsgrads des Pektins auf die Reaktion des Pektins mit Gelatine untersucht. Das Gewichtsverhältnis des Pektins

und der Gelatine, welches einer maximalen Flockung (X) entspricht, hängt vom pH ab, zw. gemäss der Gleichung $\log X = A - B \text{ pH}$ (worin A , B Konstanten sind, $B \doteq \doteq 0,5$). Diese Abhängigkeit wurde auch theoretisch abgeleitet, der theoretische Wert für B beträgt jedoch 1.

Es wurde die Gleichung für die Berechnung des pH-Werts abgeleitet, bei welchem es zu einer maximalen Ausflockung der Komplexe des Pektins und der Gelatine kommt. Die berechneten pH-Werte stimmen mit den experimentell ermittelten überein, die Flockung ist praktisch die gleiche in der Zone von etwa pH 0,5 um das theoretische Maximum. Der viskosimetrisch definierte Flockungsgrad der Komplexe des Pektins und der Gelatine wächst bei konstantem pH linear mit der Gesamtkonzentration des Pektins und der Gelatine, und mit sinkendem Äquivalentgewicht des Pektins an. Das Vorhandensein indifferenten Elektrolyte erniedrigt den Flockungsgrad.

In die Redaktion eingelangt den 22. 9. 1961

LITERATÚRA

1. Kruyt H. R., *Colloid Science*, Vol. II, New York 1949. — 2. Rozenfeld E. L., Plyševskaja E. G., *Biochim.* 19, 161—166 (1954). — 3. Kargin V. A., Bakejev N. F., Ryžov V. B., *Vysokomol. sojed.* 1, 182—184 (1959). — 4. Bakejev N. F., Pšežeckij V. S., Kargin V. A., *Vysokomol. sojed.* 1, 1812—1816 (1959). — 5. Noguchi H., *Biochim. Biophys. Acta* 22, 459—462 (1956). — 6. Deuel H., Solms J., Denzler A., *Helv. Chim. Acta* 36, 1671—1680 (1953). — 7. Deuel H., Solms J., Denzler A., *Mitt. Lebensm. Hyg.* 45, 73—84 (1954). — 8. Anyas—Weisz L., Solms J., Deuel H., *Mitt. Lebensm. Hyg.* 42, 91—105 (1951). — 9. Slavíčková A., *Práce Moravskoslezské akademie věd přírodních* 24, 75—108 (1952). — 10. Vollmert B., *Makromol. Chem.* 5, 101—109 (1950).
11. Roger A., *Organic Reactions*, Vol. I, New York 1954. — 12. Houben J., *Die Methoden der organischen Chemie*, Vol. IV, Leipzig 1941, 872. — 13. Zitko V., Rosík J., *Chem. zvesti* 15, 651 (1961). — 14. Speiser R., Hills C. H., Eddy C. R., *J. Phys. Chem.* 49, 328—343 (1945).

Do redakcie došlo 22. 9. 1961

Adresa autorov:

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