

Reakcia pektínu so želatínou (III) Zrážanie pektínu želatínou

V. ZITKO, J. ROŠÍK

ČSAV, Chemický ústav Slovenskej akadémie vied, Bratislava

V predchádzajúcich prácach [1, 2] sme opísali flokuláciu a zloženie komplexov pektínu a želatíny, ktoré sa pri reakcii pektínu so želatínou vylučujú do zrazeniny. V praxi sa táto reakcia môže uplatniť pri tanín—želatínovom čerení ovocných štiav. Pri tejto operácii sa do ovocnej šťavy pridáva roztok želatíny v množstve potrebnom na dosiahnutie optimálneho čeriaceho efektu. Pre tento prípad je potrebné sledovať reakciu pri konštantnej koncentrácii pektínu a premennej koncentrácii želatíny. V tomto usporiadaní sledujeme reakciu pektínu so želatínou v závislosti od pH, teploty, prítomnosti chloridu draselného a chloridu železitého. Venujeme pozornosť i sprievodným znakom tejto reakcie — zmenám relatívnej viskozity a relatívneho zákalu.

Experimentálna časť

Analytické a fyzikálno-chemické charakteristiky použitého pektínu „fialová páska“ a želatíny sú uvedené v prácach [1, 3].

pH základných roztokov pektínu a želatíny sa upravilo hydroxydom sodným, resp. kyselinou solnou na požadovanú hodnotu (kontrola sklenou elektródou). Do 20 ml ca 0,15 % roztoku pektínu sa pridávalo stúpajúce množstvo ca 0,8 % roztoku želatíny (obvykle 1—10 ml), objem sa doplnil destilovanou vodou na 50 ml. Ďalší postup a stanovenie koncentrácie želatíny sú uvedené v práci [2].

Pektín „fialová páska“ obsahuje len malé množstvo sprievodných polysacharidov [4], takže na jeho stanovenie možno použiť reakciu s antrónom [5, 6]. Pre koncentráciu pektínu „fialová páska“ platí:

$$c[100 \mu\text{g/ml}] = 4,74 E_{550}^1, \quad (1)$$

kde E_{550}^1 = extinkcia pri 550 m μ v 1 cm kvete.

Extinkčný koeficient želatíny je pri koncentrácii želatíny do 1,6 mg/ml menší než 0,002[cm²(100 μg)⁻¹]. Želatína teda stanovenie pektínu reakciou s antrónom neruší.

Pri sledovaní vplyvu teploty na reakciu pektínu so želatínou sa použité roztoky temperovali v ultratermostate a zrazenina komplexov pektínu a želatíny sa oddelila odstredením v temperovanej odstredivke MSE 25.

Roztoky chloridu železitého sa pripravovali z preparátu FeCl₃ (purum) vždy čerstvé, neobsahujúce koloidný hydroxyd železitý vznikajúci hydrolyzou. Ich koncentrácia sa kontrolovala stanovením Fe³⁺ rodanidom draselným [7]. Použitý chlorid draselný bol preparát pro analysi.

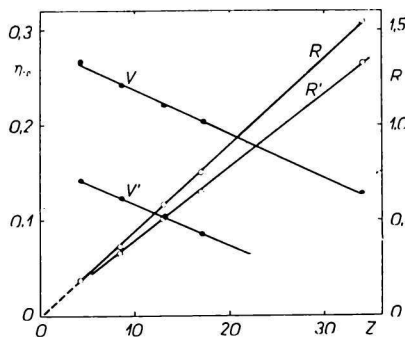
Disociačnú (titračnú) konštantu pektínu „fialová páska“ sme určili z meraní hodnôt pH ionexmi demineralizovaného roztoku pektínu pri rôznych prídavkoch hydroxydu sodného. Koncentrácia roztoku pektínu bola 0,46 %, hodnota pH sa merala sklenou elektródou s presnosťou $\pm 0,02$ pH.

Relatívna viskozita sa merala Ubbelohdeho viskozimetrom pri 20 °C, relatívny zákal Pulfrichovým nefelometrom proti štandardnému sklíčku č. 4 s filtrom L 2.

Výsledky a diskusia

1. Závislosť množstva pektínu vyžrážaného želatínou od koncentrácie želatíny, pH a teploty

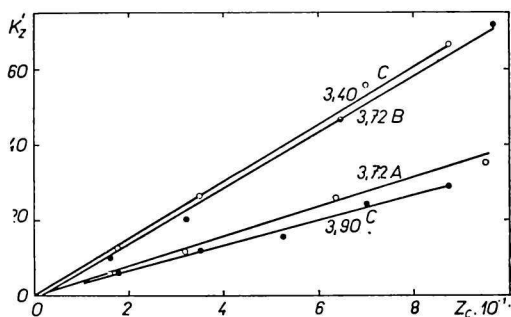
V dôsledku flokulácie komplexov pektínu a želatíny vzrastá relatívny zákal; ako vyplýva z obr. 1, táto závislosť je lineárna. Špecifická viskozita s rastúcou koncentráciou želatíny lineárne klesá.



Obr. 1. Závislosť špecifickej viskozity a relatívneho zákalu od koncentrácie želatíny.

Na osi úsečiek:
koncentrácia želatíny v mg/100 ml — Z_c .

Na osi poradníc:
relatívny zákal R , špecifická viskozita η_{sp} .
Priamka V : závislosť špecifickej viskozity od koncentrácie želatíny pre koncentráciu pektínu 84 mg/100 ml; priamka V' : pre koncentráciu pektínu 42 mg/100 ml.
Priamka R : závislosť relatívneho zákalu od koncentrácie želatíny pre koncentráciu pektínu 84 mg/100 ml; priamka R' : pre koncentráciu pektínu 42 mg/100 ml;
pH 3,00.



Obr. 2. Závislosť množstva pektínu v zrazenine od koncentrácie želatíny a od pH.

Na osi úsečiek:
koncentrácia želatíny v mg/100 ml — Z_c .

Na osi poradníc:
množstvo pektínu v zrazenine v percentách celkového množstva pektínu v sústave — K_z .

Hodnoty pH sú vyznačené pri jednotlivých priamkach.

Priamky A, C :
celková koncentrácia pektínu 62 mg/100 ml;
priamka B : 32 mg/100 ml.

V predchádzajúcej práci [2] sme ukázali, že percento pektínu v zrazenine vzrastá lineárne s aktuálnou ekvivalentovou váhou pektínu. Pre aktuálnu ekvivalentovú váhu pektínu E_K^A v prvom priblížení platí [1]:

$$E_K^A = E_K \left(1 + \frac{a}{k} \right), \quad (2)$$

kde E_K = ekvivalentová váha pektínu,

a = aktivita iónov vodíka,

k = disociačná (titračná) konštanta pektínu.

Na základe lineárnej závislosti veličín η_{sp} a R od koncentrácie želatíny (obr. 1) možno predpokladať, že množstvo vyžrážaného pektínu K_z je úmerné množstvu pridanej želatíny Z . K_z možno teda vyjadriť vzťahom

$$K_z = c E_K^A Z, \quad (3)$$

kde c = konštanta úmernosti.

Z rovníc (2) a (3) dostávame:

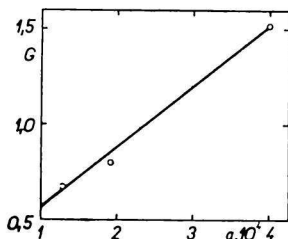
$$K_z = GZ \quad (4)$$

$$G = cE_K \left(1 + \frac{a}{k} \right), \quad (5)$$

kde G = smernica lineárnej závislosti K_z od Z .

Závislosť K_z od Z je uvedená na obr. 2. Podľa očakávania (rovnica (4)) ide o lineárnu závislosť, ktorej smernica vzrastá s klesajúcou hodnotou pH. V sledovanom intervale koncentrácií pektínu a želatíny je množstvo vyzrážaného pektínu pri konštantnom pH priamo úmerné množstvu pridanej želatíny a nezávisí od koncentrácie pektínu.

Závislosť G od a je lineárna; podľa rovnice (5) vypočítaná hodnota p_k je 4,13 (obr. 3).



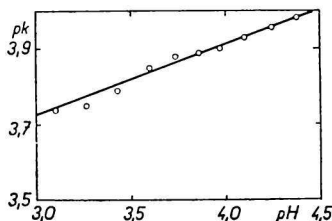
Obr. 3. Závislosť smernice G od aktivity vodíkových iónov.

Na osi úsečiek:

aktivita vodíkových iónov — a .

Na osi poradnic:

smernica lineárnej závislosti množstva vyzrážaného pektínu od celkovej koncentrácie želatíny — G .



Obr. 4. Závislosť disociačnej (titračnej) konštanty pektínu „fialová páska“ od pH.

Na obr. 4 je znázornená závislosť p_k pektínu „fialová páska“ od pH. (O disociačných rovnováhach pektínu pozri [8, 9].) Stanovené hodnoty p_k sú menšie než hodnota vypočítaná z rovnice (5). Rovnica (4) je v skutočnosti len priblížením k opisaniu zložitých pomerov pri reakcii pektínu so želatínou. Zloženie vyzrážaných komplexov pektínu a želatíny nie je vo všeobecnosti konštantné, ale závisí od celkového pomeru pektínu a želatíny v sústave [2]. Podobne je to i pri konštantnej koncentrácii pektínu a premennej koncentrácii želatíny (obr. 5). Váhový pomer želatíny a pektínu v zrazenine pri pH 3,90 a 3,72 je lineárnou funkciou celkového pomeru želatíny a pektínu v sústave, zatiaľ čo pri pH 3,40 je konštantný. Tieto vzťahy súvisia s mechanizmom vzniku komplexov pektínu a želatíny a sú predmetom ďalšej práce. Za predpokladu vzniku elektroneutrálnych komplexov sú teoretické hodnoty váhového

pomeru želatíny a pektínu v zrazenine určené pomerom aktuálnych ekvivalentových váh želatíny a pektínu. V danom prípade tieto hodnoty sú: 6,0 (pH 3,90); 3,8 (pH 3,72) a 1,8 (pH 3,40).

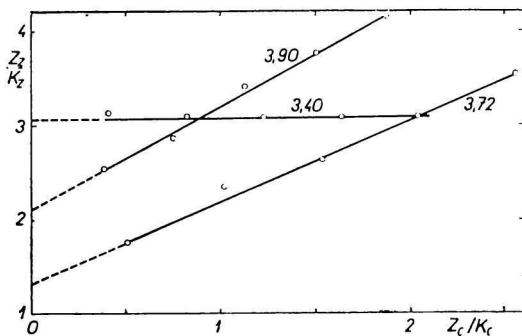
Chyba stanovenia aktuálnej ekvivalentovej váhy pektínu d_e značne závisí od presnosti určenia disociačnej konštanty k . Pri vyhodnocovaní potenciometrickej titračnej krivky sa získa hodnota p_k ; pre chybu logaritmické funkcie platí $D_{\log x} = 0,43 d_x$ [10], kde $D_{\log x}$ = absolútna chyba logaritmické funkcie, d_x = relatívna chyba premennej x . Pre relatívnu chybu konštanty k tak dostávame:

$$d_k = \frac{D_{pk}}{0,43} \quad (6)$$

Na základe teórie chýb funkcií [10] platí:

$$d_e = \frac{a}{a + k} \cdot \frac{D_{pk}}{0,43} \quad (7)$$

Napríklad pre pH = 3,40; $p_k = 3,80$ a $D_{pk} = 0,1$ relatívna chyba aktuálnej ekvivalentovej váhy pektínu $d_e = 17 \%$. Podobnou chybou môže byť zaťažená i aktuálna ekvivalentová váha želatíny, takže relatívna chyba vypočítaného pomeru aktuálnych ekvivalentových váh želatíny a pektínu môže dosiahnuť až 30 %.

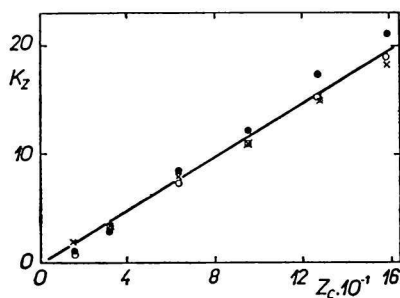


Obr. 5. Závislosť váhového pomeru želatíny a pektínu v zrazenine od celkového váhového pomeru želatíny a pektínu v sústave.

Na osi úsečiek:
celkový váhový pomer želatíny a pektínu v sústave — Z_c/K_c .

Na osi poradníc:
váhový pomer želatíny a pektínu v zrazenine — Z_z/K_z .

Hodnoty pH sú vyznačené pri príslušných závislostiach.



Obr. 6. Množstvo pektínu v zrazenine v závislosti od koncentrácie želatíny a od teploty.

Na osi úsečiek:
koncentrácia želatíny v mg/100 ml — Z_c .

Na osi poradníc:
množstvo pektínu v zrazenine v mg — K_z .

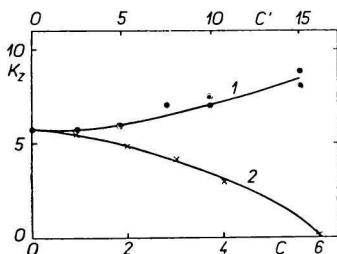
● ● ● 10 °C
× × × 20 °C
○ ○ ○ 30 °C

Koncentrácia pektínu 62 mg/100 ml;
pH 3,72.

V sledovanom rozmedzí teplôt 10—30 °C množstvo vyzrážaného pektínu prakticky nezávisí od teploty. Len pri vyšších koncentráciách želatíny je množstvo pektínu vyzrážaného pri teplote 10 °C vyššie (obr. 6).

2. Zrážanie pektínu želatínou za prítomnosti KCl a FeCl₃

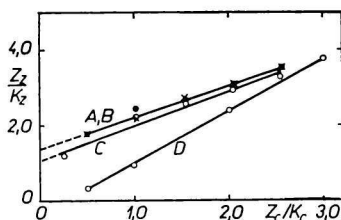
Na rozdiel od iných nízkomolekulových iónov [1, 2] v prítomnosti iónov Fe³⁺ sa zvyšuje množstvo pektínu v zrazenine (obr. 7). Tento efekt možno dosiahnuť i dodatočným pridaním chloridu železitého do sústavy pektín—želatína (body označené krúžkami). Hodnota váhového pomeru želatíny a pektínu v zrazenine je za prítomnosti Fe³⁺ menšia (obr. 8). Ióny Fe³⁺



Obr. 7. Množstvo pektínu v zrazenine v závislosti od koncentrácie KCl, resp. FeCl₃.

Na osi úsečiek:
koncentrácia FeCl₃ v $\mu\text{val}/100 \text{ ml}$ — C' ;
KCl v $\text{mval}/100 \text{ ml}$ — C .

Na osi poradníc:
množstvo pektínu v zrazenine v mg — K_z .
Krivka 1 sa vzťahuje na koncentráciu FeCl₃, krivka 2 na koncentráciu KCl. Celková koncentrácia pektínu $32 \text{ mg}/100 \text{ ml}$; $K_c/K_z = 0,503$; pH 3,72.



Obr. 8. Závislosť váhového pomeru želatíny a pektínu v zrazenine od váhového pomeru Fe³⁺/K_c a od celkového váhového pomeru želatíny a pektínu v sústave.

Na osi úsečiek:
celkový váhový pomer želatíny a pektínu v sústave — Z_c/K_c .

Na osi poradníc:
váhový pomer želatíny a pektínu v zrazenine — Z_z/K_z .

Priamka A (● ● ●): Fe³⁺/K_c = 0; priamka B (× × ×): Fe³⁺/K_c = 0,0012; priamka C (○ ○ ○): Fe³⁺/K_c = 0,0048; priamka D (□ □ □): Fe³⁺/K_c = 0,0073.
Koncentrácia pektínu $62 \text{ mg}/100 \text{ ml}$; pH 3,72.

sa pravdepodobne viažu na karboxylové skupiny pektínu, čím sa zvyšuje jeho aktuálna ekvivalentová váha. Mechanizmus je zrejme rovnaký ako pri zrážaní pektínu iónmi Fe³⁺, prípadne inými kationmi [11]. Účinkom veľmi nízkych koncentrácií Fe³⁺ sa samotný pektín nezráža. Možno očakávať, že podobne ako Fe³⁺ účinkujú i ďalšie kationy ťažkých kovov, ktoré poskytujú s pektínom nerozpustné pektináty. V zhode s citovanými prácami prítomnosť chloridu draselného znižuje množstvo pektínu v zrazenine, pri dostatočne vysokej koncentrácii sa pektín želatínou nezráža (obr. 7).

Súhrn

Sledovalo sa množstvo pektínu vyzrážaného želatínou v závislosti od koncentrácie pektínu, želatíny, pH, teploty, koncentrácie chloridu draselného a chloridu železitého. Množstvo vyzrážaného pektínu je priamo úmerné

koncentracii želatíny. Konštanta úmernosti vzrastá lineárne s rastúcou aktivitou vodíkových iónov, čo je v súhlase s teoretickým rozborom sledovanej reakcie. Pri pH 3,90 a 3,72 váhový pomer želatíny a pektínu v zrazenine vzrastá lineárne s hodnotou tohto pomeru v celej sústave. Pri pH 3,40 je váhový pomer želatíny a pektínu v zrazenine konštantný. Množstvo pektínu vyvráždaného želatínou v rozmedzí 10—30 °C prakticky nezávisí od teploty. Prítomnosť Fe^{3+} zvyšuje množstvo pektínu v zrazenine.

РЕАКЦИЯ ПЕКТИНА С ЖЕЛАТИНОЙ (III) ОСАЖДЕНИЕ ПЕКТИНА ЖЕЛАТИНОЙ

В. Зитко, Й. Росик

ЧСАН, Химический институт Словацкой академии наук, Братислава

Было исследовано количество пектина осажденного желатиной в зависимости от концентрации пектина, желатины, pH , температуры, концентраций хлористого калия и хлорного железа. Количество осажденного пектина прямо пропорционально концентрации желатины. Постоянная пропорции линейно повышается с возрастающей активностью водородных ионов, что находится в согласии с теоретическим анализом исследуемой реакции. При pH 3,90 и 3,72 весовое соотношение желатины и пектина в осадке линейно возрастает с величиной этого соотношения в целой системе. При pH 3,40 весовое соотношение желатины и пектина в осадке постоянно. Количество пектина осажденного желатиной практически не зависит от температуры в диапазоне 10—30°C. Присутствие Fe^{3+} повышает количество пектина в осадке.

REAKTION DES PEKTINS MIT GELATINE (III) AUSFÄLLUNG DES PEKTINS DURCH GELATINE

V. Zitko, J. Rosík

ČSAV, Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava

Die Autoren untersuchten die Menge des mittels Gelatine ausgefällten Pektins in Abhängigkeit von der Konzentration des Pektins und der Gelatine, vom pH-Wert, der Temperatur, der Konzentration des Kaliumchlorids und des Eisen(III)-chlorids. Die Menge des ausgefällten Pektins ist direkt proportional zur Gelatinekonzentration. Die Proportionalitätskonstante wächst linear mit wachsender Wasserstoffionenaktivität an, was in Übereinstimmung mit der theoretischen Analyse der untersuchten Reaktion steht. Bei pH 3,90 und 3,72 wächst das Gewichtsverhältnis der Gelatine und des Pektins im Fällprodukt linear mit dem Wert dieses Verhältnisses im gesamten System an. Beim pH 3,40 ist das Gewichtsverhältnis der Gelatine und des Pektins im Fällprodukt konstant. Die Menge des durch Gelatine ausgefällten Pektins hängt im Bereich zwischen 10—30 °C praktisch nicht von der Temperatur ab. Die Anwesenheit von Fe^{3+} bedingt eine Erhöhung der Pektinmenge im Fällprodukt.

LITERATÚRA

1. Zitko V., Rosík J., Vašátko J., *Chem. zvesti* **16**, 175 (1962).
2. Zitko V., Rosík J., *Chem. zvesti* **16**, 474 (1962).
3. Zitko V., Rosík J., *Chem. zvesti* **15**, 651 (1961).
4. Zitko V., Rosík J., *Nahrung* **5**, 491 (1961).
5. Helbert J. R., Brown K. D., *Anal. Chem.* **28**, 1098 (1956).
6. Zitko V., *Kandidátska dizertačná práca*. Slovenská akadémia vied, Bratislava 1962.
7. Hillebrand W. F., Lundell C. E. F., *Praktičeskoje rukovodstvo po neorganičeskomu analizu*, 2. vyd., 414. Goschimizdat, Moskva 1957.
8. Speiser R., Hills C. H., Eddy C. R., *J. Phys. Chem.* **49**, 328 (1945).
9. Kaláb M., *Kandidátska dizertačná práca*. Slovenská akadémia vied, Bratislava 1957.
10. Batuner L. M., Pozin M. E., *Matematické metódy v chémii*, 1. vyd., 380. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1956.
11. Wunsch G., *Makromol. Chem.* **8**, 124 (1952).

Do redakcie došlo 20. 11. 1961

Adresa autorov:

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