

Vrast repy.

II. Zmeny koagulácie proteínov v repnej šťave

J. VAŠÁTKO a L. ZÁVODSKÝ

Stupeň vyčistenia repnej šťavy vápnom a saturáciou kysličníkom uhličitým úzko súvisí s koaguláciou repných proteínov. Pri koagulačnom optime repných proteínov dostávame súčasne optimálnu koaguláciu necukrov, čiže optimálny efekt vyčistenia. (Vašátko 1). V cukrovarníckej praxi ide pritom o dosiahnutie maximálneho saturačného efektu. Tento efekt závisí v značnej miere od akosti repy, resp. od akosti šťavy, ktorú z tejto repy získavame. V prvej časti tejto práce sme opätovne ukázali, že akosť repy sa podstatne zmení počas jej zrenia (Vašátko a Závodský 2). Skúmali sme preto zmeny, ktoré nastávajú pri koagulácii, a hľadali sme ich vzťah k stupni zrelosti.

Ako sme už v prvej časti uviedli, bola repa pokusného poľa vzorkovaná jednotným spôsobom 7. augusta, 22. augusta, 6. septembra, 20. septembra a 4. októbra. Vzorkovalo sa vždy 200 riep. Z tejto repy pripravovala sa na Staňkovej strúhačke kaša, ktorá sa po príslušnom dôkladnom homogenizovaní jednotne vylisovala. Išlo najmä o udržiavanie rovnakých tlakových podmienok. Už skoršími pokusmi sme totiž dokázali, že nedodržanie rovnakého tlaku môže mať vplyv na koagulačné výsledky. Preto sme z 1 kg repnej kaše lisovali približne 450 cm³ šťavy.

Pri koagulačných pokusoch volili sme pracovnú metodiku, ktorá bola vyskúšaná už skoršími pokusmi (Vašátko 3, 4, 5, 6, 7). Zmeny koagulácie sme posudzovali podľa úbytku proteínového dusíka po prevedenej koagulácii tak, že sme ich porovnávali s hodnotami v pôvodnej repnej šťave. Proteínový dusík sme stanovili upravenou tanimovou metódou. (Staněk a Vondrák 8, Vašátko 3).

Najekôr sme sledovali koaguláciu, ktorú po prísade kyseliny, resp. zásady vyvolávajú ióny H⁺, resp. OH⁻. Používala sa kyselina soľná a lúh sodný. Koagulovanie sa robilo tak, že do radu baniek sa pridávalo stúpajúce množstvo n/1 HCL, resp. n/1 NaOH a potom vždy rovnaký objem lisovanej repnej šťavy (80 cm³). Po doplnení vodou na rovnaký objem (100 cm³) sa obsah baniek vyhrieval 30 minút pri 70°C. Po ochladení na 20°C sa odparená voda znova doplnila. Potom sa tekutina filtrovala a vo filtráte sa určoval jednak proteínový dusík (NT) v mg, jednak pH roztoku. Nájdené mg NT sa prepočítali na pôvodnú šťavu. Porovnávaním pôvodnej repnej šťavy a šťavy po koagulácii mohol byť stanovený celý priebeh koagulácie proteínového dusíka pri rozličnom pH.

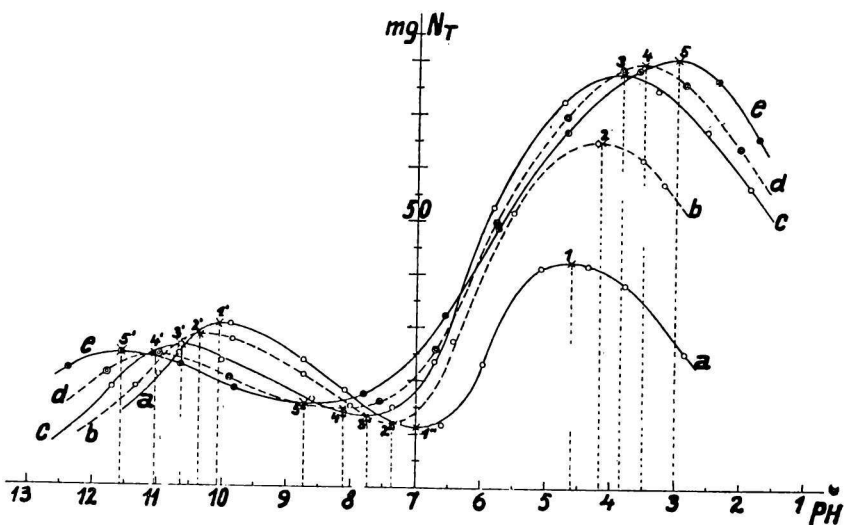


Diagram 1.

Koagulácia v repnej šťave v celej oblasti iónov H^+ resp. OH^- počas zrenia repy.

Na úsečky: pH.

Na poradnici: mg NT.

Krivka *a* značí koaguláciu v šťave z repy vzorkovanej na poli 7. augusta, s optimom v kyslej oblasti 1, v zásaditej oblasti 1' a s minimumom 1''.

Krivka *b* značí koaguláciu v šťave z repy vzorkovanej na poli 22. augusta, s optimom v kyslej oblasti 2, v zásaditej oblasti 2' a s minimumom 2''.

Krivka *c*: vzorkovanie repy 6. septembra, kyslé optimum 3, zásadité 3'. minimum 3''.

Krivka *d*: vzorkovanie repy 20. septembra, kyslé optimum 4, zásadité 4', minimum 4''.

Krivka *e*: vzorkovanie repy 4. októbra, kyslé optimum 5, zásadité 5', minimum 5''.

Už v skorších prácach sme spozorovali (6), že koagulácia repných proteínov v celom rozsahu iónov H^+ resp. OH^- je charakterizovaná dvoma optimami, jedným v oblasti kyselej, druhým v oblasti zásaditej. Avšak len optimum v kyslej oblasti môžeme charakterizovať ako izoelektrický bod, zatiaľ čo optimum v zásaditej oblasti izoelektrickým bodom nie je. Podobne nie je izoelektrickým bodom optimum, ktoré dosahujeme účinkom vápna.

Na diagrame 1 je vidieť, že počas celej vegetácie repy dostávame typický koagulačný priebeh, ktorý sa vyznačuje dvoma optimami. Jedno optimum nachádza sa v oblasti kyslej, pri pH menšom ako 7, druhé nachádza sa v oblasti zásaditej, pri pH väčšom ako 7. Vývoj repy sa však prejavuje prenikavo v celom

koagulačnom priebehu. Zrením repy posunuje sa koagulačné optimum na strane kyslej stále do vyšších koncentrácií iónov H^+ , čiže pH repnej šťavy, pri ktorom sa toto optimum dostavuje, stále klesá. Súčasne sa však množstvo optimálne skoagulovaných proteínov počas vzrastu repy zvyšuje. Medzi prvým a posledným vzorkovaním zvýšila sa koagulácia o 38,22 mg NT.

Na zásaditej strane je to naopak; koagulačné optimum počas vzrastu repy posunuje sa stále do vyšších koncentrácií iónov OH^- , čiže pH, pri ktorom sa toto optimum dostavuje, sa stále zvyšuje. Množstvo koagulovaných proteínov naopak sústavne klesá. Tento pokles je síce menší ako na kyslej strane, avšak je zrejmy. Od prvého do posledného vzorkovania zmenšila sa optimálna koagulácia o 5,63 mg NT.

Koagulačný priebeh, kreslený na *diagrame 1*, má svoje typické minimum. Toto minimum sa počas zrenia posunuje stále k vyšším hodnotám pH.

Uvedené zmeny, ktoré nastávajú počas zrenia repy pri optimálnej koagulácii repných proteínov, sú prehľadne znázornené v *tabuľke 1*. Zisťujeme, že vzrast optimálnej koagulácie pri klesajúcom pH na kyslej strane nejaví sa len v absolútnych hodnotách,

T a b u ľ k a 1.

Zmeny koagulácie počas zrenia repy v celej oblasti H^+ , resp. OH^- .

Krivka	Bod	pH	K o a g u l á c i a	
			mg NT	% NT
a	1	4,58	42,35	64,1
b	2	4,16	65,00	67,7
c	3	3,83	77,52	74,1
d	4	3,50	79,95	78,85
e	5	3,00	80,57	78,00
a	1'	10,06	30,05	45,50
b	2'	10,33	28,30	29,50
c	3'	10,63	26,00	25,50
d	4'	11,03	25,00	24,80
e	5'	11,57	24,47	23,60
a	1''	7,00	11,50	11,50
b	2''	7,33	11,80	11,80
c	3''	7,73	12,30	12,30
d	4''	8,12	14,05	14,05
e	5''	8,74	15,05	15,05

ktoré súvisia s pôvodným kvantom proteínov, prítomných v repnej šľave, ale aj v percentách skoagulovaného NT z celkového pôvodného množstva. V zásaditej oblasti je to naopak.

Ďalšie pokusy týkajú sa koagulácie účinkom vápna. Medzi touto koaguláciou a koaguláciou kyslou resp. zásaditou je, určitá súvislosť. Dokázali sme totiž neskoršie, že tak kyslá složka, ktorá sa koaguluje účinkom kyseliny, ako aj složka zásaditá, ktorá sa koaguluje účinkom zásady, sa vápnom koagulujú súčasne.

Koagulačný priebeh, zapríčinený účinkom vápna, má taktiež svoje optimum, ktoré sa dosahuje len pri určitej prísade vápna. Nadbytok vápna srazeninu reptizuje, takže dosahujeme potom koagulácie menšie. Koagulácia je však reverzibilná, takže vo vyčeranej šľave môžeme pri zpätnnej neutralizácii účinkom kyseliny koagulačné optimum opätovne dosiahnuť.

Podobne je to pri saturácii štiav kysličníkom uhličítým, ktoré boli dočerené nadbytkom vápna, teda pri tzv. prvej saturácii. Jej účelom je, aby sme dosiahli opätovné optimum, s ktorým v podstatnej miere súvisí aj dosiahnutie maximálneho saturačného efektu. Ak sa však v cukrovarníckej prevádzke na tento úkaz neprizerá, dostaneme saturačný efekt nižší či už pri nedosaturovaní, alebo pri presaturovaní. V nijakom prípade nemôžeme potom reptizovanú časť necukrov, ktorá prešla do roztoku, na ďalších saturáciách vysrážať. Tieto rozpustené necukry prechádzajú celou prevádzkou až do melasy.

Pri experimentálnom laboratórnom určení koagulačného optima účinkom vápna používame metódu, pri ktorej sa šľava vysráža nadbytkom vápna a reptizovaná časť srazeniny sa po prísl. filtrácii môže opäť vyvolať neutralizáciou napr. kyselinou soľnou. Podľa množstva vzniknutej usadeniny pri rôznej alkalite prísl. filtrátov je možné určiť celý koagulačný priebeh. Alkalita, pri ktorej dostávame maximálnu koaguláciu, je súčasne optimálnou alkalitou prvej saturácie. Túto alkalitu mali by sme presne udržiavať, ak máme dosiahnuť maximálny saturačný efekt (1).

Koagulačný priebeh, ktorý nastáva účinkom rôzneho množstva vápna v repnej šľave, pri rozličnom stupni zrelosti repy, je znázornený na *diagrame 2*. Vidíme, že repa vzorkovaná na poli začiatkom augusta, môže dať prvú saturovanú šľavu (krivka *a*), ktorej optimum má malú koagulačnú hodnotu O_1 , pri abnormálne nízkej alkalite filtrovanej šľavy 0,030% CaO! Ďalším dozrievaním sa koagulačná hodnota $O_2—O_5$ kriviek *b*, *c*, *d*, *e* zvyšuje, dosahujeme ju však stále pri vyššej a vyššej alkalite prvej saturovanej šľavy. Októbrové optimum O_5 krivky *e* zodpovedá alkalite filtrovanej prvej saturovanej šľavy už asi 0,120% CaO!

Z toho vyplýva, že pre dosiahnutie prvej optimálnej saturácie, najmä pri rozdielnom stupni dozretia repy, je dôležitá sústavná kontrola. Keby sa táto kontrola nekonala a prvá saturácia by sa zastavovala stále pri alkalite, ktorá zodpovedá len optimu O_5 , nedostali by sme v šľave z menej dozretej repy optimum.

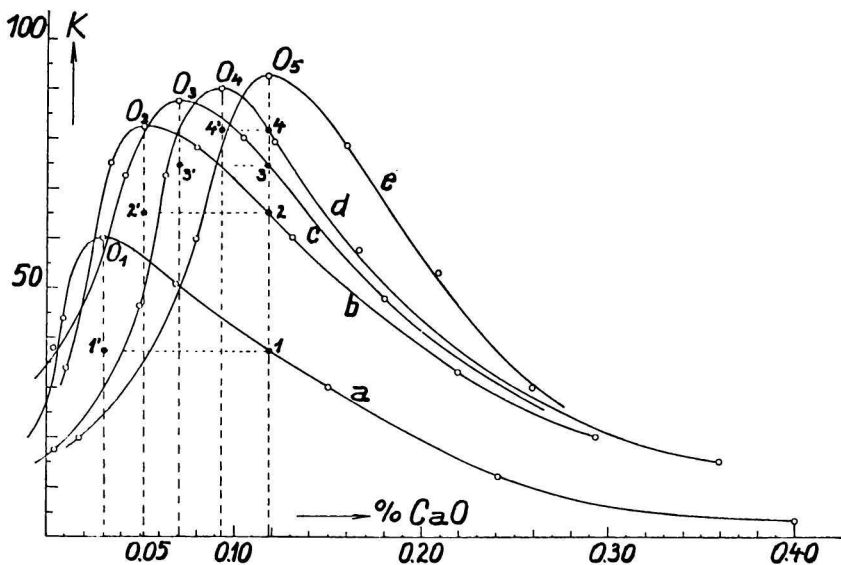


Diagram 2.

Vplyv zrelosti repy na koagulačné optimum prvej saturácie.

Na úsečke: alkalita prvej saturovanej šťavy v % CaO.

Na poradnici: množstvo koagulátu K.

Koagulácia

- a = v šťave z repy vzorkovanej na poli 7. augusta s optimom O_1 .
- b = v šťave z repy vzorkovanej na poli 22. augusta s optimom O_2 .
- c = v šťave z repy vzorkovanej na poli 6. septembra s optimom O_3 .
- d = v šťave z repy vzorkovanej na poli 20. septembra s optimom O_4 .
- e = v šťave z repy vzorkovanej na poli 4. októbra s optimom O_5 .

Získali by sme totiž nedosaturovaný šťavu. Na *diagrame 2* je nedosaturovanie znázornené priesečníkmi 1-4, poradnice O_5 s koagulačnými krivkami a, b, c, d. Keby sme však pracovali pri optimálnej alkalite O_5 , nastala by strata koagulačného efektu vplyvom malého dozretia repy a vplyvom súčasného nedosaturovania o hodnoty O_5-1 , O_5-2 , O_5-3 , O_5-4 kriviek a, b, c, d. Optimálny koagulačný efekt, ktorý by sme inak mohli pri rozdielnom dozretí repy dosiahnuť pri sústavnej kontrole, by v danom prípade bol snižený vplyvom nedosaturovania o hodnoty O_1-1' , O_2-2 , O_3-3' , O_4-4' .

Už v skorších pokusoch (*Dědek 9*, *Vašátko 10*) sa napr. zistilo, že saturačný efekt dozrievaním repy sa postupne zväčšoval od 3,5-40%. Začiatkom augusta nebolo teda takmer možné ani pri dobrej cukornatosti repy 19,5% vyčistiť repnú šťavu vápnom

a saturáciou. Len koncom októbra dosiahol sa najvyšší saturačný efekt. Výsledky skorších pokusov sa preto s týmito výsledkami shodujú. Avšak tieto pokusy teraz ukazujú, ako sa koagulačné hodnoty menia pri optimálnej saturácii.

Je prirodzené, že nás musí zaujímať predovšetkým príčina toho úkazu. Mohli by sme ju hľadať napr. v účinku solí, ktoré môžu meniť rozpustnosť repných proteínov. Ďalej mohli by sme uvažovať o rozkladných produktoch repných proteínov. Zdá sa, že tieto rozkladné produkty môžu vytvárať adsorbčné komplexy so skoagulovanými proteínami, ktoré týmto spôsobom môžu prejsť do roztoku. Pravdepodobnosť tohto predpokladu ukázala sa opätovne pri našich častých pokusoch (4), ktoré mali za úlohu objasniť tento úkaz. Analogicky možno napr. stekutiť gél Fe_2O_3 účinkom aminokyselín. (*Freundlich, Rosenthal, Bircumshal, Söllner* a i. 12, 13, 14).

V *tabuľke 2* sú zostavené výsledky obsahu popolovín, celkového dusíka a dusíka proteínového pri rôznom stupni zrelosti repy. Podľa obsahu popola nie je možné usudzovať na zmeny, ktoré nastávajú počas vegetácie repy pri koagulácii v repnej šťave. Pre nás mohol by byť smerodajnejší obsah proteínov v pôvodnej repnej šťave, ktorý je nepriamo vyjadrený ako dusík taninový N_T . Vlastnými pokusmi sme zistili, že koagulácia má tým vyššiu hodnotu, čím viacej proteínov pôvodná šťava obsahuje. Dosiachnutie optima vyžaduje potom väčšiu prísadu sražadla.

Ďalší význam má pomer medzi dusíkom celkovým a dusíkom proteínovým, t. j. $P = N_V / N_T$. Tento pomer, ako je v *tabuľke 2* vidieť, počas celej vegetácie repy sa stále znižuje od 1,85 až do 1,25. Z toho vyplýva, že podmienky pre koaguláciu pri optimálnom pH sú tým výhodnejšie, čím je tento pomer nižší, t. j. čím

T a b u ľ k a 2.

Zmeny složenia repnej šťavy počas zrenia repy.

Dátum vzorkovania repy	Popol uhlí. mg v 100 cm ³	Dusík celkový N_V mg v 100 cm ³	Dusík proteínový N_T mg v 100 cm ³	$P = N_V / N_T$
7. VIII.	.750	125	66	1,85
22. VIII.	600	136	96	1,42
6. IX.	630	138	102	1,35
20. IX.	600	132	101	1,31
4. X.	668	130	104	1,25

pôvodná šťava obsahuje menej rozkladných produktov proteínov, ktoré pripadajú na rovnaké kvantum proteínov pôvodných.

Pri alkalickéj koagulácii sa naopak pri klesajúcom pomere *P* koagulácia snižuje. Účinkom vápna sražajú sa obidve složky, t. j. složka kyslá i alkalická súčasne, pričom ráz tejto koagulácie udáva prevážne složka kyselá. Výsledky, ktoré ukazuje *diagram 2*, toto pozorovanie rovnako potvrdzujú.

S ú h r n.

V tejto práci študovali sme koaguláciu repných proteínov, ktorá nastáva jednak účinkom iónov H^+ resp. OH^- , jednak účinkom vápna. Stupeň zrelosti repy má podstatný vplyv na koagulačný priebeh. Čím je repa zrelšia, tým viac sa koagulačné optimum v kyslej oblasti posunuje k nižšiemu pH a tým väčšia koagulácia sa dosiahne. V alkalickéj oblasti je to naopak. Charakteristické je aj minimum koagulačných kriviek. Koagulácia účinkom vápna mení sa počas zrenia repy tak, že optimum pri menšej zrelosti vyžaduje menej vápna, ako pri vyššom stupni zrelosti, kedy sa však súčasne dosahuje väčšia optimálna koagulácia. Optimálna alkalita prvej saturácie je teda tým vyššia, čím je repa zrelšia. Zistilo sa, že na optimálnu koagulačnú hodnotu má podstatný vplyv pomer dusíka celkového k dusíku proteínovému v pôvodnej repnej šťave.

*Výskumná stanica cukrovarnícka
Slovenského priemyslu výživy n. p.
pri Slovenskej vysokej škole technickej
v Bratislave.*

S u m m a r y.

J. Vašátka a L. Závodský: *The Growth of the Sugar beet. II. The Variation of the Coagulation of Proteins in the Beet juice during the Vegetation.*

In this treatment the coagulation of the sugar-beet proteins, which is developed by the action of the H^+ — or OH^- — ions and by the action of the lime in the juice was studied. The growth of the sugar-beet has an important influence on the coagulation. The riper the sugar-beet is, the more the optimum of the coagulation. The riper the sugar-beet is, the more optimum of the coagulation the acid sphere moves towards the lower pH and the greater are the coagulation results. In the basic sphere it shows the contrary. The maximum of the coagulation — curves is also characteristic. The coagulation by the action of the lime changes during the growth of the sugar-beet in this way, that the optimum

by the lower ripeness of the sugar-beet demands less lime than by the higher ripeness, but at the same time the higher optimal coagulation value will be reached. The optimal basicity of the first saturation is therefore the higher, the riper sugar-beet is. It has been found that on this coagulation value the ration of the total nitrogen to the protein nitrogen in the original sugar-beet juice has an important influence.

*Research Department of the Sugar Industry
of the Food Industry at the Technical University
in Bratislava.*

Literatúra:

1. J. Vašátko: Listy cukrov. 62, 1945/46, 163.
2. J. Vašátko a L. Závodský: Chem. Zvesti 4, 136 (1950).
3. J. Vašátko: Listy cukrov 51, 1932—33, 415, 423.
4. J. Vašátko: Listy cukrov. 25, 1933—34, 149.
5. J. Vašátko: Listy cukrov 52, 1933—34, 157.
6. J. Vašátko: Listy cukrov 52, 1933—34, 165.
7. J. Vašátko: Listy cukrov, 52 1933—34, 245.
8. Vl. Staněk. J. Vondrák: Listy cukrov, 40, 1921—22, 97, 545.
9. J. Dědek: Ann. IVe Congr. Int. Techn. et, Chim. Ind, Agric, 1935, II; 154:
10. J. Vašátko: Listy cukrov. 56, 1937—38, 495.
11. H. Freundlich: Súkromné oznámenie.
12. H. Freundlich a A. Rosenthal: Kolloid-Zt. 37, 1925, 129.
13. H. Freundlich a A. Rosenthal: Kolloid-Zt, 40, 1926, 19.
14. H. Freundlich a K. Söllner: Kolloid-Zt. 45, 1928, 348.

K vzorcu uranylu

BLAHOŠLAV STEHLÍK

Meraním osmotického a aktivného koeficientu potvrdili R. A. Robinson, J. W. Wilson a J. H. S. Ayling¹⁾, že dusičnan uranylu možno považovať za úplne ionizovaný na 3 ióny. Z toho síce vidno, že katión je dvojmocný, nedá sa však rozhodnúť medzi vzorcami UO^{2+} a $U(OH)^{2+}$. L. V. Coulter, K. S. Pitzer a W. M. Latimer²⁾ pri porovnávaní entropií rozmanitých katiónov označili formu $U(OH)^{2+}$ za pravdepodobnejšiu. Svoj názor podopierajú tiež pozorovaním, že pri vysušovaní $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ nad kyselínou sírovou sa neodstráňa 2 kryštalové vody.

Keď nesúhlas medzi pozorovaniami Ramanovho spektra, ktoré konali jednak G. U. T. Conn a K. K. Wu³⁾ a jednak B. S. Satyanaryana⁴⁾ vysvetlil H. W. Crandall⁵⁾ ako vplyv