

2/6

NIEKTÓRE PROBLEMY KOAGULACJI KOLOIDÓW
SOKU DYFUZYJNEGO

V. TIBENSKY

Instytut Chemii Słowackiej Akademii Nauk, Bratysława

Kierownik naukowy: Prof. dr J. Vašátko

W procesie oczyszczania soku dyfuzyjnego sposób dodawania wapna wywiera znaczny wpływ na właściwości soku I saturacji. W moim sprawozdaniu mowa jest o niektórych koncepcjach, które wyłoniły się w trakcie studiów nad mechanizmem tzw. stabilizacji koloidów. Stabilizacja ta według poglądów Brieghel-Müllera zachodzi podczas oczyszczania soków.

Zgodnie z hipotezą Dědka właściwości błota, czyli skoagulowanych koloidów, a przede wszystkim białek i pektyn, zależą od stopnia ich hydratacji. Hydratacja cząstek błota zależy z kolei od stopnia wymiany silnie uwodnionych jonów potasowych i sodowych (związanych z koloidami) na słabo uwodnione jony wapniowe. Sok defekowany musiałby więc w zależności od sposobu dodawania wapna mieć różną alkaliczność naturalną.

Alkaliczność naturalną oznaczano w soku po momentalnej i po progresywnej defekacji wstępnej: w drugim przypadku sok uprzednio stabilizowano przez dodanie słabo alkalicznego roztworu cukrowo-wapiennego. Niezależnie od sposobu dodawania wapna otrzymano w obu przypadkach taką samą alkaliczność naturalną, chociaż struktura osadów była różna (zgodnie z osobno referowanymi pracami dr Kohna).

Wykazano dalej, że kooidy soku dyfuzyjnego zawierają przede wszystkim magnez, a tylko niewielka ich ilość związana jest z jonami potasowymi, sodowymi lub wodorowymi. Pojemność jonowymienna koloidów wynosi zaledwie 0,03 g CaO, czyli jeden miliwal na 100 mililitrów soku.

W oryginalnych pracach na temat stabilizacji koloidów soku dyfuzyjnego nie podano temperatury początkowej i nie badano wpływu temperatury na koagulację koloidów pod działaniem wapna. Nasze badania nad wpływem temperatury prowadzono aż do alkaliczności 0,1% CaO. Wyniki przedstawiono na wykresach (rys. 67 i 68). W niskich temperaturach wyraźna koagulacja koloidów zachodzi dopiero przy alkalicznościach bliskich alkaliczności I saturacji.

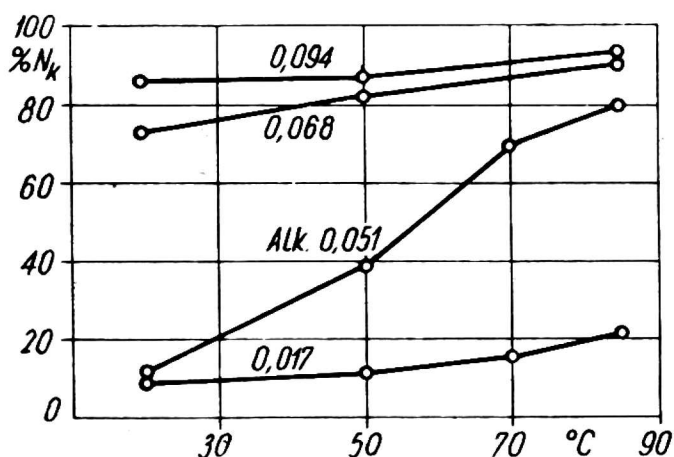
Wykazano, że część koloidów soku dyfuzyjnego wytrąca się pod dzia-

Tabela 32

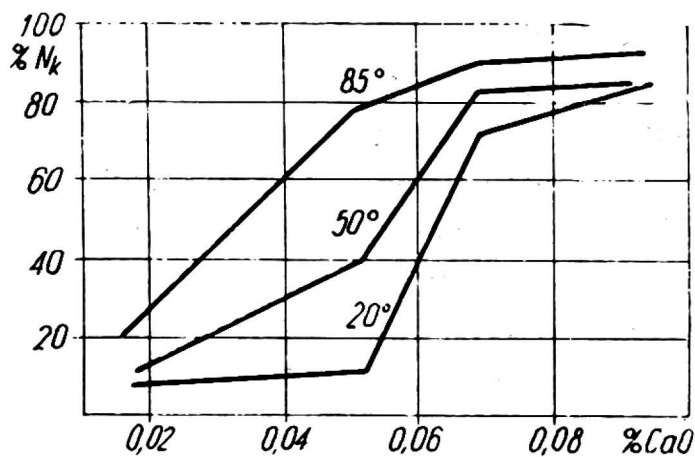
Alkaliczność naturalna po momentalnej i progresywnej defekacji wstępnej

g CaO/100 ml	Alkaliczność	Sole wapniowe	Alkaliczność naturalna
1. momentalna	0,237	0,186	0,051
progresywna	0,230	0,175	0,055
2. momentalna	0,263	0,184	0,079
progresywna	0,257	0,176	0,081
3. momentalna	0,259	0,168	0,091
progresywna	0,249	0,157	0,092
4. momentalna	0,282	0,150	0,132
progresywna	0,272	0,131	0,141
5. momentalna	0,342	0,182	0,160
progresywna	0,339	0,171	0,168
6. momentalna	0,501	0,391	0,110
progresywna	0,497	0,387	0,110

laniem kationu wapniowego, nawet gdy jest on związany z chlorkami lub azotanami, natomiast do koagulacji dalszych porcji koloidów zdolnych do wytrącenia konieczne jest jednoczesne działanie kationu wapniowego i anionu wodorotlenowego. Działanie koagulujące wapnia w soku dyfuzyjnym spowodowane jest adsorpcją koloidów przez nierozpuszczalne sole



Rys. 67. Wpływ temperatury na koagulację białek przy różnych alkalicznościach. %N_K — białko skoagulowane wyrażone ilością azotu zawartego w koloidach



Rys. 68. Koagulacja białek w zależności od alkaliczności i temperatury

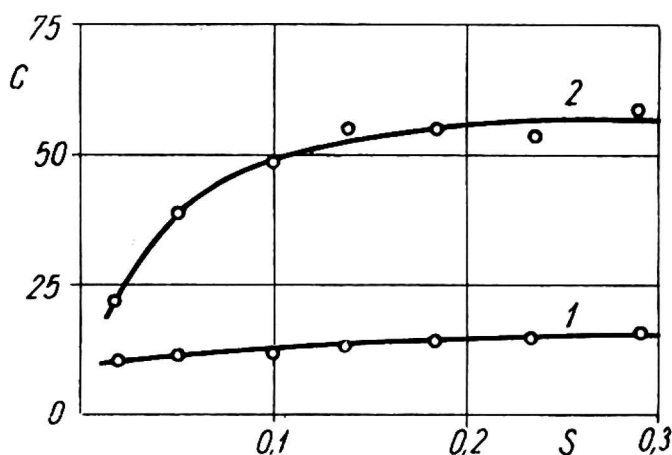
wapniowe „*in statu nascendi*”. Jeżeli bowiem pierwotne aniony tych soli usunąć uprzednio z soku dyfuzyjnego za pomocą odpowiedniego jonitu w cyklu chlorkowym, wówczas nie można w ogóle skoagulować koloidów działaniem jonu wapniowego. Można to wyjaśnić faktem, że pektyny soku

dyfuzyjnego są stosunkowo silnie zestryfikowane i nie wytrąca ich wapń, a białka tworzą z wapniem związki kompleksowe. Wystarczy jednak dodać do tak spreparowanego soku odpowiednich anionów (np. szczawianu potasu), aby na wytworzonej nierozpuszczalnej soli wapniowej zaadsorbowały się koloidy. Pektyny i białka wytrącają się wspólnie (patrz wykres — rys. 69).

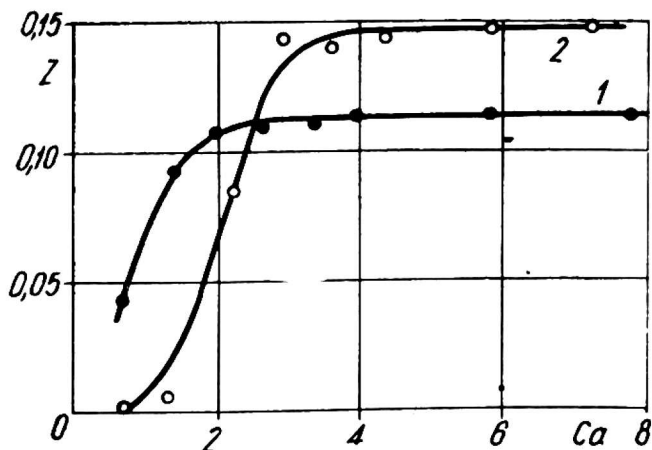
Jeżeli w soku uwolnionym od pierwotnych anionów najpierw zmydlęć pektyny wodorotlenkiem i zobojętnić sok, to dodanie kationu wapniowego powoduje silną koagulację w temperaturze pokojowej (wykres — rys. 70). Sok zresztą pozostaje ciemny.

Na tym samym wykresie można porównać działanie wodorotlenku wapniowego na nie zmydlone pektyny. W tym wypadku wapno działa jednocześnie zmydlająco i koagulująco. Krzywa koagulacji przy małych dawkach wapna wykazuje, że zmydlenie jest zbyt słabe, aby zaszła koagulacja (krzywa dotyczy temperatury 85°). Stopień koagulacji koloidów jest proporcjonalny do zmydlenia grup metoksyłowych pektyny, a zmydlenie z kolei zależy od temperatury i reakcji środowiska. Wskazują na to omówione poprzednio wykresy 67 i 68.

Koagulacja koloidów soku dyfuzyjnego zależy więc od zmydlenia wiązań estrowych pektyny. Jak widać z wykresu — rys. 71, koagulacja jest nieco silniejsza w środowisku alkalicznym, a także zależy od pochodzenia wodorotlenku wapniowego. Wodorotlenek wapniowy w postaci cukrzanu



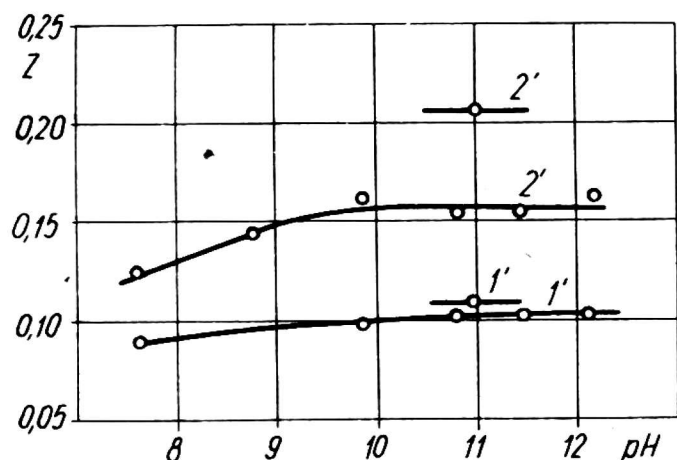
Rys. 69. Adsorpcja koloidów (C mg/100 ml) przez różne ilości wytrącanego szczawianu wapniowego (S g/100 ml): 1 — białko (azot w koloidach $\times 6,25$), 2 — suma koloidów



Rys. 70. Koagulacja pektyny pod działaniem jonów Ca^{++}

Ca — ilość dodanych jonów wapniowych w mval/100 ml,
 Z — ilość osadu,
 1 — w temperaturze pokojowej dodawano $CaCl_2$ po zmydleniu grup metoksyłowych pektyny,
 2 — w temperaturze $85^{\circ}C$ na nie zmydlone pektyny działano $Ca(OH)_2$ w postaci roztworu cukrowo-wapiennego

działa silniej niż wodorotlenek wytrącony z reakcji wymiany chlorku wapnia i wodorotlenku sodu. Najsilniejsza koagulacja zachodzi wtedy, gdy pH jest niskie, np. gdy odpowiada alkaliczności II saturacji. Wynika z tego, że do usunięcia koloidów nie jest niezbędne $\text{pH} = 11$, uważane powszechnie za optymalne. W środowisku alkalicznym barwniki sodu są również usuwane, minimum jednak zabarwienia nie występuje przy określonej stałej alkaliczności.

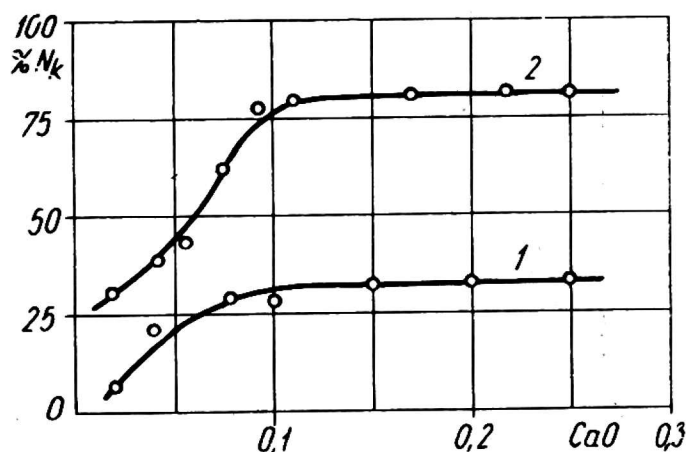


Z — ilość osadu w g/100 ml,
1 i 1' — białko (azot w koloidach $\times 6,25$),
2 — suma koloidów wytrąconych po dodaniu CaCl_2 i NaOH ,
2' — jw. po dodaniu roztworu cukrowo-wapiennego

Rys. 71. Koagulacja pektyn po uprzednim zmydleniu

Zjawisko koagulacji podczas jednoczesnej defekosaturacji przy alkaliczności II saturacji w temperaturze 85° , opisane ostatnio przez Vašátko i Tibenskigo, jest więc spowodowane zmydleniem pektyn. W temperaturze 85° i przy pH około 9,1 zmydlenie zachodzi w ciągu 3—4 minut.

Carruthers i Oldfield wykazali, że w warunkach defekacji przy $\text{pH} = 11$ i w temperaturze 85° zmydlenie pektyn nie trwa nawet minuty. Jak wskazuje wykres — rys. 72, podczas defekosaturacji w niskiej temperaturze, tj. gdy nie zachodzi zmydlenie pektyn, koagulacja jest znacznie słabsza i polega przede wszystkim na adsorpcji koloidów przez krystalizujący węglan wapniowy.



$\%N_K$ — białko stracone wyrażone ilością azotu w koloidach,

CaO — dawka wapnia w g/100 ml,

1 — 10 minut w 20°C ,

2 — 10 minut w 85°C

Rys. 72. Defekosaturacja przy alkaliczności 0,02% CaO