

JAN CZAJKA

STUDIA NAD ZJAWISKAMI POWIERZCHNIOWYMI W ŚRODKACH SPOŻYWCZYCH

IV. WPŁYW STĘŻENIA, TEMPERATURY I CZASU NA NAPIĘCIE POWIERZCHNIOWE I NIEKTÓRE WIELKOŚCI TERMODYNAMICZNE ROZTWORÓW KOLOIDALNYCH BIAŁKA JAJA, ŻELATYNY ORAZ SKROBI

Zakład Chemii Ogólnej W.S.R. w Lublinie,
Dział Higieny Żywnienia i Żywności W.S.S.E. w Lublinie

Parametrami stanu, mającymi największy wpływ na trwałość żywnościowych koloidów hydrofilnych pod względem termodynamicznym, są: stężenie, temperatura i czas. Wymienione parametry stanu wpływają na termodynamikę powierzchni żywnościowych koloidów hydrofilnych. Energia powierzchniowa i napięcie powierzchniowe zmieniają się ze zmianą powyższych parametrów zgodnie z równaniami termodynamicznymi.

Roztwory koloidalne niektórych środków spożywczych tworzą na powierzchni cieczy warstwę adsorpcyjną, ponieważ makrodrobiny składają się najczęściej z polarnych i niepolarnych grup. Działanie tej warstwy jest uzależnione od wielkości i budowy, a w szczególności od charakteru powierzchniowo-czynnych grup.

Oprócz adsorpcji na powierzchni cieczy istnieje warstwa adsorpcyjna na powierzchni makrocząsteczki koloidu hydrofilnego. Warstwa ta składająca się z podwójnej warstwy jonowej i warstwy wodnej ma decydujący wpływ na stosunki termodynamiczne powierzchni makrodrobin koloidów żywnościowych.

Jednym z największych parametrów wpływających na zmianę napięcia powierzchniowego jest stężenie rozpuszczonej substancji.

Zmiana napięcia powierzchniowego w zależności od stężenia w roztworach monodrobinowych odbywa się zgodnie z empirycznymi równaniami Szyszkowskiego (1) względnie Millnera (2), które przy bardzo małych stężeniach przybierają postać równań liniowych (3). Jeżeli adsorpcja nie jest monodrobinowa, a odbywa się wielowarstwowo zgodnie z założeniami Brunauera, Emmetta i Teller'a (4) lub Hüttiga, Fergusona, Barrera (5), zmiana napięcia powierzchniowego ze wzrostem stężenia może odbywać się według ogólnego równania Szyszkowskiego wyprowadzonego przez Lasonia (6). Do podobnych wniosków doszli również Hiroo Ito i Shigenari Suzuki (7).

Zmianę efektywnego działania grup polarnych roztworów koloidalnych ze zmianą stężenia wykazali Szulman i Lipatow (8) na przykładzie roztworów skrobi. Stwierdzili oni, że charakter polarny podstawowej grupy, a nie ich ogólna ilość warunkuje wielkość stałej dialektycznej, która ściśle związana jest z napięciem powierzchniowym.

Temperatura wywiera również decydujący wpływ na napięcie powierzchniowe i należy również do jego zasadniczych parametrów. Ze wzrostem temperatury wzrasta energia kinetyczna cząsteczek, wskutek czego zmniejszają się siły międzycząsteczkowe, co powoduje zmniejszanie się napięcia

powierzchniowego. Badania przeprowadzone przez *Ramsaya* i *Shuilsa* (2), a także *Waldena* (2) pozwoliły ustalić zależność napięcia od temperatury w formie wyrażenia matematycznego, a *Mitra* i *Sengala* (9, 10, 11) ustalili związek jaki zachodzi między napięciem powierzchniowym a temperaturą i przedstawili go w formie empirycznego równania.

Wpływ temperatury staje się bardzo widoczny w przypadku koloidalnego roztworu białka, a w szczególności białka ulegającego termicznej denaturacji. Skomplikowany proces denaturacji według teorii *Wu* (12) związany jest z pękaniem mostków znajdujących się między łańcuchami głównymi.

Zmiany zachodzące w czasie denaturacji cieplnej związane są ze zmianami w konfiguracji cząstek koloidalnych, które wpływają na napięcie powierzchniowe. Badania *Cuperowicza* (13, 14) *Barembolta* (15), *Zajdesa* (16), a w szczególności *Poncomarowa* (17, 18, 19) wykazały, że zmiany zachodzące w czasie denaturacji cieplnej mają wpływ na wielkość cząstek.

Układy żywnościowych koloidów hydrofilnych ulegają z czasem także zmianom. Związane to jest z niestabilnością roztworów koloidalnych. Roztwory te są nietrwałe i powoli osiągają stan termodynamicznie trwały związany z maksimum entropii. Wpływ czasu zależny jest od natury roztworu koloidalnego.

W roztworach koloidalnych mogą zachodzić pod wpływem czasu procesy nieodwracalne. Do takiego układu można zastosować założenia *Onsagera* (20), które określa wpływ czasu, zmianę entropii. Badania *Szulmana* i *Lipatowa* (8) przeprowadzone na roztworach skrobi o różnych stężeniach wykazały wyraźną zmianę struktury w zależności od czasu starzenia. Zmiana struktury jest przyczyną zmiany napięcia powierzchniowego, jeżeli ulega zmianie charakter grup polarnych. Zmianę napięcia powierzchniowego ze wzrostem czasu wykazały badania własne (21) na przykładzie chleba, białka i żółtka (22, 23).

OMÓWIENIE

Rozpatrując zagadnienie napięcia powierzchniowego koloidów hydrofilnych z termodynamicznego punktu widzenia możemy stwierdzić, że w roztworach koloidalnych zmiana napięcia powierzchniowego $\Delta\delta$ nie jest proporcjonalna do zmiany stężenia Δc tak ze względu na możliwość zmiany ilości i charakteru grup ze zmianą stężenia, jak i wpływu jednej grupy na drugą. W roztworach koloidalnych środków spożywczych współczynnik stężeniowy zmienia się ze wzrostem stężenia.

Ilość zaadsorbowanej substancji na granicy faz koloidalnego roztworu środków spożywczych zgodna jest ze wzorem Gibbsa, jeżeli przyjmiemy, że warstwa adsorpcyjna jest monodrobinowa.

A więc:

$$G = - \frac{c}{RT} \frac{d\delta}{dc} \quad [1]$$

gdzie: G — ilość zaadsorbowanej substancji,
 c — stężenie koloidów hydrofilnych,
 δ — napięcie powierzchniowe,
 T — temperatura w skali Kelvina,
 R — stała.

Zmianę napięcia powierzchniowego ze wzrostem stężenia żywnościowych koloidów hydrofilnych możemy przedstawić równaniem Szyszkowskiego, które zostało ustalone na drodze empirycznej, a teoretycznie można je wprowadzić z równania Gibbsa i Langmuira przy założeniu, że warstwa adsorbcyjna jest monodrobinowa. Zmianę napięcia powierzchniowego ze zmianą stężenia można więc przedstawić:

$$\Delta\delta = \delta_0 - \delta = a \ln(1 + bc) \quad [2]$$

gdzie: δ_0 — napięcie powierzchniowe rozpuszczalnika,
 δ — napięcie powierzchniowe roztworu koloidalnego,
 c — stężenie,
 a, b — stałe.

W wypadku koloidów hydrofilnych zakładamy:

- 1) że warstwa adsorbcyjna na granicy faz roztwór koloidalny powietrze zachowuje się tak jak warstwa monomolekularna i podlega równaniu Szyszkowskiego,
- 2) że roztwór koloidalny zachowuje się jak roztwór stężony w granicach badanych stężeń.

Wobec takiego założenia w równaniu Szyszkowskiego możemy pominąć jedynkę, ponieważ przedstawia ona małą wartość w stosunku do dużej wartości a, c . Wtedy równanie [2] przybierze postać po wprowadzeniu logarytmu dziesiętnego:

$$\Delta\delta = A + B \lg c \quad [3]$$

Powyższy wzór stosujemy do pomiarów zmiany napięcia powierzchniowego roztworów środków spożywczych posiadających naturę koloidalną, w zależności od stężenia w różnych temperaturach. Konfrontacja danego wzoru z wynikami doświadczenia pozwoli ocenić stopień przydatności jego do roztworów żywnościowych koloidów hydrofilnych i tym samym sprawdzić słuszność poczynionych założeń.

Całkowita powierzchniowa energia inaczej zmienia się ze wzrostem temperatury w cieczach czystych, a inaczej w roztworach. Dla wszystkich roztworów ważne jest równanie Helmholtza Gibbsa:

$$U = \delta - T \frac{d\delta}{dT} \quad [4]$$

gdzie: U — całkowita energia powierzchniowa,
 δ — napięcie powierzchniowe,
 T — temperatura w skali Kelvina.

Dla roztworów w ogóle, a więc i dla koloidalnych roztworów środków spożywczych ważne jest także powyższe równanie. W tym wypadku działanie temperatury jest bardziej skomplikowane i zmiana napięcia powierzchniowego ze zmianą temperatury nie odbywa się liniowo, a więc

współczynnik temperaturowy $\frac{d\delta}{dT}$ nie jest wielkością stałą, a zależną od temperatury.

Pod wpływem czasu makrocząsteczki ulegają nieustannym ruchom, w wyniku których może nastąpić zderzenie cząsteczek. W wyniku takiego zderzenia może:

- 1) zmienić się powierzchnia przez rozbitcie lub łączenie z drugą cząsteczką,
- 2) dzięki zmianie powierzchni może zmienić się ilość aktualnie czynnych grup powierzchniowych,
- 3) zmienić się stopień uwodnienia, co wpływa na zakres działania grup powierzchniowo czynnych.

Zmiany powyższe mogą wpływać pośrednio i bezpośrednio na wielkość napięcia powierzchniowego.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Podjęte w niniejszej pracy badania mają na celu:

1. Stwierdzenie zmiany napięcia powierzchniowego roztworów koloidalnych skrobi, żelatyny i białka jaja w zależności od stężenia, temperatury i czasu.

2. Sprawdzenie z teoretycznego punktu widzenia stosowalności praw termodynamiki do roztworów żywnościowych koloidów hydrofilnych.

3. Wyciągnięcie wniosków odnośnie do warstwy adsorpcyjnej i stosunków energetycznych badanych koloidów żywnościowych w określonych warunkach stężeń i temperatury.

4. Wyciągnięcie wniosków co do przydatności wyników badań w praktyce.

Jako typowe przykłady do badań wybrano różne typy żywnościowych koloidów hydrofilnych: skrobię, żelatynę, białko jaja. W koloidach białkowych uwzględniono białka mające zdolność ulegania termicznej denaturacji.

METODYKA

Wybór metody. Najważniejszymi i najczęściej używanymi w praktyce są metody stalagmometryczna i pęcherzykowa. Ta ostatnia używana jest w różnych modyfikacjach w zależności od potrzeb. Udoskonalona przez niektórych autorów może być stosowana do precyzyjnych pomiarów.

W celu wykonania pomiarów napięcia powierzchniowego roztworów koloidalnych o różnych stężeniach i różnych temperaturach wydaje się najodpowiedniejsza metoda pęcherzykowa z następujących względów:

- 1) jest ona stosunkowo najdokładniejsza w porównaniu z innymi metodami;
- 2) jak wykazała praktyka, pomiary wykonane tą metodą nie są zależne od szybkości i częstości pojawiania się pęcherzyków;
- 3) przy zachowaniu tych samych warunków doświadczenia prawdopodobieństwo powtarzalności jest większe niż w innych metodach, co wykazała własna praktyka.

Metoda pęcherzykowa, oparta na pomiarze ciśnienia potrzebnego do przepływu pęcherzyków powietrza przez kapilarę zanurzoną w cieczy, wprowadzona została przez *Jaegera*, a zmodyfikowana i udoskonalona przez *Rebindera*. Pewne modyfikacje zmierzające do zwiększenia dokładności zostały wprowadzone przez *Łażniewskiego*. Sugden zastosował do

pomiarów podwójną kapilarę. *Kuny i Wolf* (24) sprawdzili dokładność tej metody i stwierdzili, że może być ona użyta do precyzyjnych pomiarów napięcia powierzchniowego.

Do pomiarów napięcia powierzchniowego badanych roztworów koloidów hydrofilnych użyto metody pęcherzykowej podanej przez *Putolową i Rybaka* (25, 26).

Przygotowanie prób do badań. Pomiar napięcia powierzchniowego wykonano w roztworach koloidalnych żelatyny, skrobi i białka jaja kurzego. Użyto żelatyny znajdującej się na rynku krajowym. Sporządzono roztwory o stężeniach procentowych 0,1, 0,5, 1,0, 4,0, 6,0%. Roztwory sporządzono w ten sposób, że odpowiednią ilość wysuszonej żelatyny zważono na wadze analitycznej i wsypano do odmierzanej ilości wody destylowanej, ogrzewano na łaźni wodnej celem całkowitego rozpuszczenia ostudzono i użyto do pomiarów.

Celem sporządzenia roztworu skrobi użyto chemicznie czystej skrobi pochodzenia krajowego i sporządzono z niej roztwory o stężeniach procentowych: 0,1, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0%. Wodną zawiesinę skrobi podgrzano na łaźni wodnej stale mieszając do zupełnego sklejewania i utworzenia przezroczystego roztworu koloidalnego. Temperatura ogrzewania wynosiła 80 — 90°. Zupełnie przezroczysty roztwór koloidalny skrobi ostudzono i poddano pomiarom napięcia powierzchniowego.

Jako przykładu białka ulegającego denaturacji termicznej użyto białka jaja kurzego. W kilkunastu jajach dokładnie oddzielono białko od żółtka, oddzielone białka połączono razem i wymieszano ostrożnie na jednolitą masę. Następnie odstawiono je na pewien czas w spokoju, tak by mogły ulotnić się pęcherzyki powietrza, które dostały się ewentualnie w czasie mieszania. Z tak przygotowanej średniej próby sporządzono roztwory o stężeniach procentowych: 1,0, 2,0, 5,0, 10,0%. Procent wagowy obliczono w stosunku do wagi średniej próby pełnego, naturalnego białka.

Wykonanie pomiarów napięcia powierzchniowego. Napięcie powierzchniowe mierzono metodą pęcherzykową używając pojedynczej kapilary. Naczynia z badanymi roztworami ogrzewano do określonej temperatury używając termostatu Höpplera. Pomiar przeprowadzono w temperaturach: 25, 40, 50, 60, 70°. We wszystkich przeprowadzonych pomiarach starano się, aby głębokość zanurzenia kapilary w badanym roztworze koloidalnym była jednakowa. Aparat pomiarowy i kapilarę cechowano wodą dwukrotnie w każdej z temperatur, w której przeprowadzano pomiary napięcia. Stałą aparatu obliczono dla każdej temperatury, przyjmując dane napięcia powierzchniowego wody, dla tej temperatury podane w piśmiennictwie.

Napięcie powierzchniowe badanych roztworów koloidów hydrofilnych mierzono w wyszczególnionych stężeniach i temperaturach.

Pomiar napięcia powierzchniowego w zależności od czasu przeprowadzono w następujący sposób: badane roztwory koloidów przygotowano w warunkach możliwie jałowych i przechowywano w szczelnie zamkniętych naczyniach tak, aby uniemożliwić dostęp mikroflory, która mogłaby powodować rozkład bakteryjny. Przechowywano próbki w temperaturze 25° i co 24 godz. w ciągu czterech dni mierzono napięcie powierzchniowe.

Dane uzyskane w pomiarach zestawiono w załączonych tabelach i wykresach. Każdy pomiar jest średnią około 10 — 15 odczytów z 2 — 3 próbek.

Należy zaznaczyć, że w badanych roztworach żywnościowych koloidów hydrofilnych powtarzalność wyników jest stosunkowo mała. Przy bardzo ścisłym zachowaniu jednakowych warunków i przy dokładnym oparowaniu techniki pomiarowej prawdopodobieństwo powtarzalności zwiększa się.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wyniki badań doświadczalnych przeprowadzone w roztworach koloidów hydrofilnych przedstawiają załączone tabele od I do IV.

Tabela I

Zmiana napięcia powierzchniowego żelatyny, białka jaja i skrobi w zależności od stężenia dla różnych temperatur (w dyn/cm)

Temp. w C°	Stęż. w %	δ_{H_2O}	Żelatyna			Białko jaja			Skrobia		
			δ	$\Delta \delta$ $\delta_{H_2O}-\delta$ oznaczone	$\Delta \delta$ wylizowane	δ	$\Delta \delta$ $\delta_{H_2O}-\delta$ oznaczone	$\Delta \delta$ wylizowane	δ	$\Delta \delta$ $\delta_{H_2O}-\delta$ oznaczone	$\Delta \delta$ wylizowane
25	0,1	71,97	68,02	3,97	3,97				72,17	0,20	0,20
	0,5		63,66	8,31	7,67				73,41	1,44	1,44
	1,0		62,72	9,25	9,25	61,10	10,87	10,87	74,14	2,16	1,94
	1,5								79,29	2,32	2,23
	2,0					66,65	15,92	15,92	74,44	2,47	2,46
	5,0					62,10	19,87	19,87			
	10,0					48,05	23,92	23,92			
40	0,1	62,56	66,08	3,48	3,48				70,05	0,49	0,49
	0,5		60,51	9,05	8,83				71,84	2,28	2,10
	1,0		59,73	9,83	11,12	58,43	11,13	11,13	72,34	2,78	2,78
	2,0		55,64	13,92	13,41	53,47	15,82	14,98	73,02	3,47	3,46
	4,0		53,86	15,70	15,70						
	5,0					48,89	20,67	20,11			
	10,0					45,60	23,96	23,96			
60	0,1	66,18	61,79	4,39	4,39				68,48	2,30	2,30
	0,5		55,26	10,92	9,49				71,65	2,87	4,29
	1,0		53,94	12,24	11,66	50,85	15,23	15,23	71,47	5,29	5,14
	2,0		50,95	15,23	13,83	43,10	23,03	20,48	72,19	6,61	6,61
	5,0					40,55	25,63	27,48			
	6,0		48,97	17,21	17,21						
	10,0					33,44	32,74	32,74			
70	0,1	64,42	59,42	5,00	5,00				67,64	3,22	3,22
	0,5		52,92	11,50	11,20				69,87	5,45	5,25
	1,0		50,60	13,82	13,85	47,57	16,85	16,85	70,80	6,38	6,26
	2,0		47,67	16,75	16,50	42,44	21,96	21,45	71,60	7,18	7,18
	5,0					38,22	26,20	27,60			
	6,0		43,70	20,75	20,75						
	10,0					32,51	32,21	32,21			

T a b e l a . II

Zmiana stałych równania Szyszkowskiego A i B w zależności od temperatury (równie 3)

Temp. w °C	A			B		
	żelatyna	białko jaja	skrobia	żelatyna	białko jaja	skrobia
25	9,25	10,87	— 1,94	5,18	13,05	— 1,74
40	11,12	11,13	— 2,78	7,64	12,83	— 2,29
60	11,66	15,23	— 5,14	7,24	17,51	— 2,84
70	13,85	16,84	— 6,28	8,85	15,36	— 3,04

Tabela I ilustruje zmiany napięcia powierzchniowego żelatyny, skrobi i białka jaja w zależności od ich stężenia w różnych temperaturach.

Napięcie powierzchniowe żelatyny zmniejsza się ze wzrostem stężeń w badanych temperaturach. Doświadczalnie otrzymane różnice napięcia powierzchniowego wody jako rozpuszczalnika i roztworu żelatyny $\Delta\delta$ zwiększają się ze wzrostem stężenia dla danej temperatury. Dla określonych stężeń $\Delta\delta$ rośnie ze wzrostem temperatury. Świadczy to o większej zmienności napięcia powierzchniowego roztworu żelatyny aniżeli wody ze wzrostem temperatury. Krzywe zmiany $\Delta\delta$ w zależności od stężenia mają charakter krzywych logarytmicznych.

Stężenia roztworu żelatyny, w których jest jeszcze mierzalne napięcie powierzchniowe metodą pęcherzykową, zależne są od temperatury. Dla żelatyny mierzalne są jeszcze stężenia w temp. 25° do 1,0‰, przy 40° — 4,6‰, przy 60° — 6,0‰, przy 70° — 6,0‰. Zmiana różnicy napięcia wody i roztworu żelatyny $\Delta\delta$ została również obliczona przy zastosowaniu równania Szyszkowskiego. Stosując to równanie poczynione zostało założenie, że badane stężenia posiadają własności roztworów stężonych. Takie założenie pozwoliło wykorzystać równanie (3). Stałe A i B tego równania zostały obliczone przez podstawienie danych doświadczalnych dla stężeń brzegowych największych i najmniejszych. Wartości te wyliczone z układu dwu równań przedstawiono w tabeli II.

Stosując powyższe stałe wyliczono za pomocą równania (3) wartości $\Delta\delta$. Wartości te otrzymane drogą wyliczenia wskazują, że ogólnie biorąc we wszystkich temperaturach, w których przeprowadzono badania w zakresie podanych stężeń, można stosować równanie Szyszkowskiego dla roztworów żelatyny.

Roztwory skrobi zachowują się odmiennie. W każdej z badanych temperatur wartość napięcia powierzchniowego rośnie ze wzrostem stężenia. Skrobia w przeciwieństwie do roztworów białkowych jest związkiem powierzchniowo nieaktywnym o zdolności podwyższania napięcia powierzchniowego w stosunku do wody.

Różnica napięcia wody i roztworu koloidalnego skrobi posiada wartość ujemną, ale bezwzględna wartość $\Delta\delta$ rośnie ze wzrostem temperatury.

Zmiana różnicy napięcia powierzchniowego $\Delta\delta$ wyliczona za pomocą równania (3), ogólnie biorąc, zgadza się co do kierunku z danymi eksperymentalnymi. Roztwory koloidalne skrobi o badanych stężeniach i w badanych temperaturach nie wykazują zbyt wielkiego odchylenia od wartości otrzymanych w równaniu Szyszkowskiego. Można przyjąć, że rów-

Tabela III

Zmiana napięcia powierzchniowego żelatyny, białka jaja i skrobi w zależności od temperatury dla różnych stężeń (w dyn/cm)

Stęż. w %	Temp. w C°	Żelatyna			Białko jaja			Skrobia		
		δ	$\frac{d\delta}{d\Delta n+1}$	$-\frac{d\delta}{dT}$	δ	$\frac{d\delta}{d\Delta n+1}$	$-\frac{d\delta}{dT}$	δ	$\frac{d\delta}{d\Delta n+1}$	$-\frac{d\delta}{dT}$
0,1	25	68,02						72,17		
	40	66,08	1,94	0,13				70,05	2,12	0,17
	50	64,11	1,97	0,19				69,20	0,85	0,08
	60	61,79	2,32	0,23				68,48	0,72	0,07
	70	59,42	2,37	0,23				67,64	0,84	0,08
0,5	25	63,66						73,41		
	40	60,15	3,51	0,23				71,84	1,57	0,10
	50	67,68	2,83	0,28				71,80	0,54	0,05
	60	55,26	2,42	0,24				71,05	0,25	0,02
	70	52,92	2,34	0,23				69,87	1,18	0,12
1,0	25	62,72			61,10			74,13		
	40	59,73	2,99	0,15	53,43	2,67	0,17	72,34	1,79	0,12
	50	56,32	3,11	0,31	55,84	2,59	0,26	71,98	0,36	0,04
	60	53,94	2,38	0,24	50,95	4,89	0,45	71,47	0,51	0,05
	70	50,60	3,34	0,33	47,57	3,38	0,34	70,80	0,67	0,07
2,0	25	—	—	—	55,05			74,44		
	40	55,64			53,47	2,58	0,17	73,03	1,41	0,09
	50	52,96	2,68	0,27	50,49	2,98	0,23	72,66	0,37	0,04
	60	50,95	2,01	0,20	43,10	7,39	0,74	72,19	0,47	0,05
	70	47,67	2,38	0,24	42,44	0,66	0,07	71,60	0,79	0,80
4,0	25	—	—	—						
	40	53,86								
	50	51,61	2,25	0,22						
	60	49,63	1,98	0,20						
	70	54,42	5,21	0,52						
5,0	25				52,10					
	40				48,89	3,21	0,21			
	50				46,05	2,74	0,27			
	60				40,05	5,90	0,59			
	70				38,22	2,13	0,21			
1,00	25				48,05					
	40				45,60	2,45	0,19			
	50				42,63	2,97	0,30			
	60				33,44	9,19	0,19			
	70				32,21	1,23	0,12			

T a b e l a I V

Zmiana napięcia powierzchniowego żelatyny, białka jaja i skrobi w zależności od czasu dla różnych stężeń (25°C) w dyn/cm

Stęż. w %	Czas w godz. t	Żelatyna			Białko jaja			Skrobia		
		δ	$\frac{d\delta}{\delta n - \delta n + 1}$	$\frac{d\delta}{dt}$	δ	$\frac{d\delta}{\delta n - \delta n + 1}$	$\frac{d\delta}{dt}$	δ	$\frac{d\delta}{\delta n - \delta n + 1}$	$\frac{d\delta}{dt}$
0,1	0	65,49						72,63		
	24	64,05	0,44	0,060				71,97	-0,66	-0,027
	48	63,70	0,35	0,014				72,65	+0,68	+0,028
	72	63,33	0,37	0,015				72,65	0	0
0,5	0	51,33						73,40		
	24	50,39	1,14	0,047				72,65	-0,75	-0,031
	48	51,25	0,17	0,007				74,10	+1,45	+0,060
	72	50,15	0,10	0,004				73,50	-0,60	-0,025
1,0	0	45,34			67,55			77,54		
	24	44,62	0,72	0,070	66,21	1,34	0,055	73,28	-0,27	-0,011
	48	44,55	0,07	0,013	64,77	1,44	0,070	73,45	+0,17	+0,007
	72	44,50	0,05	0,002	64,28	0,49	0,020	73,59	+0,13	+0,005
2,0	0				64,77			74,80		
	24				61,17	3,60	0,150	74,89	+0,80	+0,004
	48				58,29	2,88	0,120	73,80	-1,03	-0,045
	72				57,96	0,33	0,014	74,88	+1,05	+0,043
5,0	0				61,17					
	24				59,01	2,16	0,070			
	48				57,13	1,88	0,078			
	72				55,85	0,28	0,012			
10,0	0				58,29					
	24				55,45	2,84	0,118			
	48				54,62	0,83	0,034			
	72				54,05	0,57	0,024			

nanie to może być stosowane do roztworu koloidalnego skrobi w zakresie badanych stężeń i temperatur.

Wyniki badań napięcia powierzchniowego w zależności od stężenia w roztworach białek, mających zdolność denaturacji termicznej, charakteryzują się obniżeniem napięcia powierzchniowego ze wzrostem stężenia we wszystkich badanych temperaturach.

Różnice napięcia powierzchniowego wody i roztworów białka rosną ze wzrostem stężenia w przypadku białka jaja. $\Delta\delta$ oznaczone zwiększa się ze wzrostem temperatury dla danych stężeń.

Zastosowanie stałych A i B pozwala obliczyć $\Delta\delta$ dla dowolnie wybranego stężenia. Ogólnie biorąc należy przyjąć, że równanie Szyszkowskiego można stosować do roztworów białkowych jaja. Istnieje zgodność w badanych temperaturach $\Delta\delta$ wyliczonego i oznaczonego.

Wyniki otrzymane drogą wyliczenia wykazują odchylenie od odpowiednich danych eksperymentalnych o około 12%.

Nieregularności zmiany stałych A i B w badanych roztworach białek należy prawdopodobnie tłumaczyć zmianami, jakie zachodzą w czasie procesu denaturacji termicznej, która ma miejsce przy pomiarze napięcia powierzchniowego w wyższych temperaturach. Zmiany konfiguracji drobin białka wpływają pośrednio na wielkość napięcia powierzchniowego, co uwydatnia się przy obliczaniu stałych A i B.

Zmianę napięcia powierzchniowego badanych roztworów koloidów żywnościowych w zależności od temperatury dla określonych stężeń przedstawia tabela III. Ogólnie biorąc ze wzrostem temperatury następuje obniżenie napięcia powierzchniowego. Wartość napięcia żelatyny zmniejsza się ze wzrostem temperatury. Współczynnik temperaturowy

$\frac{d\delta}{dT}$ nie jest wielkością stałą w zakresie badanych temperatur dla mierzonych stężeń. Zmiana jego ze wzrostem temperatury nie jest również stała, lecz wykazuje pewne maksimum. Maksimum to występuje w temperaturze około 50 i 70°. Ta nierównomierna zmiana napięcia powierzchniowego ze wzrostem temperatury związana jest z tym, że w temperaturze 50 i 70° następują intensywniejsze zmiany w układzie powierzchniowym makrocząsteczek żelatyny, co powoduje zwiększanie się wartości napięcia powierzchniowego. Zjawisko to słabo jest zaakcentowane w stężeniu 0,1%. Stężenie to prawdopodobnie jest zbyt małe, by przemiany konfiguracji drobinowej uzewnętrzniły się w zwiększeniu napięcia powierzchniowego. Zmiany napięcia powierzchniowego w tym stężeniu są trudno wykrywalne, używaną w niniejszych badaniach metodą. Roztwory koloidalne skrobi podlegają również ogólnej regule obniżania napięcia powierzchniowego ze wzrostem temperatury.

Współczynnik temperaturowy $\frac{d\delta}{dT}$ skrobi dla poszczególnych stężeń charakteryzuje się maksimum w temp. około 40° — i 70°. Fakt ten świadczy, że w różnych temperaturach zachodzą różne zmiany powierzchni cząsteczek skrobi. Dla danych temperatur ze wzrostem stężenia wartość

$\frac{d\delta}{dT}$ dla roztworów skrobi maleje. W wyższych temperaturach zmiana ta nie jest tak wyraźna. Taki kierunek zmiany współczynnika temperaturowego. Koloidalny roztwór skrobi zachowuje się pod względem powierzchniowego. Koloidalny roztwór skrobi zachowuje się opd względem powierzchniowym odwrotnie aniżeli roztwór białka.

Współczynnik temperaturowy $\frac{d\delta}{dT}$ dla danego stężenia zmniejsza się ze wzrostem temperatury nieregularnie. Wskazują na to dane tabeli III dla białka jaja. Współczynnik temperaturowy białka rośnie do pewnego maksimum położonego w temp. 60°. Zjawisko to powtarza się we wszystkich badanych stężeniach. Maksymalne wartości współczynnika temperaturowego wskazują, że w danych temperaturach proces denaturacji przebiega najintensywniej. Proces denaturacji jest przyczyną zmiany konfiguracji drobinowej białka powodującej zwiększanie napięcia powierzchniowego.

W badanym przedziale temperatur istnienie kilku maksimum świadczy, że proces denaturacji odbywa się w kilku stadiach.

Wartość białka jaja rośnie ze wzrostem stężenia w zakresie badanych temperatur. Kierunek zmiany współczynnika dla badanych roztworów białek jest podobny.

Analiza zmian całkowitej wartości energii powierzchniowej rzuca światło na kierunek zmian termodynamicznych, zachodzących na powierzchni makrodrobiny w czasie denaturacji zgodnie z równaniem (4).

Zmiany powierzchniowe zachodzące w roztworach koloidalnych środków spożywczych należy rozpatrywać z dwóch punktów widzenia — zmian zachodzących na granicy faz: cząsteczka koloidalna (rozpuszczalnik i roztwór koloidalny) powietrze. Te dwie powierzchnie istnieją zawsze w roztworach koloidalnych i wzajemnie na siebie wpływają. Wzajemny wpływ tych faz jest bardzo istotny w roztworach białek ulegających termicznej denaturacji.

Tabela IV obrazuje zmianę napięcia powierzchniowego badanych roztworów koloidalnych ze wzrostem czasu. Badania przeprowadzono w temp. 25° przez 72 godz. Dane tej tabeli wskazują, że ze wzrostem czasu napięcie powierzchniowe żelatyny maleje we wszystkich badanych stężeniach.

Szybkość zmiany napięcia powierzchniowego charakteryzuje współczynnik czasowy $\frac{d\delta}{dT}$. Współczynnik ten można zdefiniować jako stosunek różnicy napięcia powierzchniowego do czasu, w którym ta zmiana zaszła. W badanych przypadkach współczynnik ten określa zmianę napięcia powierzchniowego, jaka odbywa się w okresie jednej godziny. Współczynnik czasowy we wszystkich badanych stężeniach dla żelatyny maleje ze wzrostem czasu. Fakt ten świadczy, że szybkość zmian powierzchniowych zachodzących w roztworze koloidalnym żelatyny jest największa w początkowym okresie. Ze wzrostem czasu układ dąży do osiągnięcia stanu równowagi, zmiany powierzchniowe są coraz mniejsze i wartość $\frac{d\delta}{dT}$ zmniejsza się.

Wartość współczynnika czasowego po odpowiednich okresach badawczych zmniejsza się ze wzrostem stężeń. W wypadku roztworu koloidalnego skrobi zmiany napięcia nie są regularne. Należy zaznaczyć, że powtarzalność wyników w roztworach koloidalnych przy pomiarze napięcia powierzchniowego jest mała.

Ze względu na brak wyraźnej zmiany kierunkowej napięcia powierzchniowego ze wzrostem czasu należy uważać koloidalny roztwór skrobi za układ trwały pod względem powierzchniowym odwrotnie do roztworu białka. Zmiany napięcia powierzchniowego roztworu białka, wykazującego zdolność denaturacji, wykazują obniżanie napięcia powierzchniowego ze wzrostem czasu.

Większą prawidłowość wykazuje zmiana współczynnika czasowego $\frac{d\delta}{dT}$. Wartość jego zmniejsza się ze wzrostem czasu.

WNIOSKI

Badania przeprowadzone nad napięciem powierzchniowym w roztworach koloidów hydrofilnych żelatyny, skrobi, białka pozwalają wyciągnąć następujące wnioski:

1. Równanie Szyszkowskiego (3) w zasadzie ważne jest dla roztworów żywnościowych koloidów hydrofilnych. Można je stosować do określenia zmiany napięcia powierzchniowego ze wzrostem stężenia. Równanie to stosuje się zarówno do roztworów koloidów aktywnych, jak i nieaktyw-

nych powierzchniowo. Stosuje się je również dla białek ulegających denaturacji w temperaturach, w których odbywa się proces denaturacji.

Obliczone stałe A i B równania Szyszkowskiego i podane w załączonych tabelach można stosować do podanego zakresu stężeń i temperatur. Błąd maksymalny waha się około 15%.

Możliwość stosowania równania Szyszkowskiego dla roztworów żywnościowych koloidów hydrofilnych wykazuje że:

a) ze zmianą stężeń żywnościowych koloidów hydrofilnych siły działające między mikrocząsteczkami zmieniają się podobnie jak w roztworach monomolekularnych. Siły Van der Waalsa zmieniają się ze zmianą odległości makrocząsteczek podobnie jak w zwykłych roztworach.

Natężenia pola sił wokół powierzchniowo aktywnych grup zmienia się w podobny sposób niezależnie od koloidów żywnościowych i temperatury. We wszystkich badanych roztworach koloidów i temperaturach krzywa zmiany napięcia powierzchniowego jest podobna co do kształtu i kierunku. Fakt ten pozwala stwierdzić, że badane koloidy zachowują się tak, jak gdyby nie było istotnych jakościowych różnic w sposobie zmiany sił i sposób zmiany tych sił był podobny do zmiany w roztworach monodrobinowych.

b) przydatność równania Szyszkowskiego (3) do roztworów żywnościowych koloidów hydrofilnych pozwala założyć, że warstwa adsorpcyjna na granicy faz roztwór koloidalny powietrze ma własności warstwy jednodrobinowej. Teoretyczne równanie Szyszkowskiego można wyprowadzić z równań Gibbsa i Langmunira ważnych dla warstw jednodrobinowych.

c) założenie przyjęte w niniejszej pracy, że stężenia badanych roztworów koloidów hydrofilnych mają własności roztworów stężonych, wydaje się słuszne, ponieważ wyprowadzone na podstawie tego założenia równanie (3) zgadza się z danymi eksperymentalnymi.

2. Ze zmianą temperatury zmienia się napięcie powierzchniowe koloidów hydrofilnych. Zmiana ta jest nieregularna. Dla roztworów białek ulegających denaturacji zmniejszanie napięcia ze wzrostem temperatury odbywa się skokowo.

Współczynnik temperaturowy $\frac{d\delta}{dT}$ jest również zmienny ze zmianą temperatury. Zmiana ta jest nieregularna. Nieregularność współczynnika temperaturowego wskazuje że:

a) pod wpływem temperatury w roztworach koloidalnych zachodzą zmiany w konfiguracji makrocząsteczki. Zmiany te wpływają na układ sił powierzchniowych. Konsekwencją tego działania jest zmiana napięcia powierzchniowego roztworu koloidalnego. Nierównomierność działania temperatury powoduje, że w pewnych temperaturach istnieją silniejsze zmiany konfiguracji drobin powodujące zwiększenie napięcia powierzchniowego.

Zjawisko to musi być związane z tym, że w tych temperaturach intensywność tworzenia się grup powierzchniowo czynnych jest największa. W niektórych koloidach zmiany powierzchniowe pod wpływem temperatury odbywają się etapami, co świadczy, że zmiana konfiguracji drobin odbywa się stopniowo.

b) w białkach ulegających denaturacji termicznej współczynnik temperaturowy charakteryzuje się dość znacznym maksimum. Fakt ten świadczy, że w pewnym przedziale temperatur zachodzi zjawisko termicznej denaturacji. Przebieg tego zjawiska nie jest jednakowy we wszystkich temperaturach. Fakty te pozwalają wyciągnąć wniosek, że proces dena-

turacji badanych białek odbywa się stopniowo. Pękanie łańcuchów makrodrobiny odbywa się etapami, co prowadzi do stopniowego ujawniania grup powierzchniowo czynnych.

3. Pod wpływem czasu napięcie powierzchniowe w roztworach białek ulega wyraźnemu zmniejszaniu, czego nie stwierdzono wyraźnie w roztworze koloidalnym skrobi. Współczynnik czasowy w roztworach białek ulega zmniejszaniu ze wzrostem czasu. W roztworach skrobi nie obserwuje się podobnej prawidłowości. Takie zachowanie się współczynnika czasowego wskazuje, że:

a) istnieją dwa typy koloidów hydrofilnych będących składnikami środków spożywczych; jedno z nich nie ulega wyraźnym kierunkowym zmianom ze wzrostem czasu;

b) do drugiego typu należy zaliczyć roztwory białek. Zmieniają one napięcie ze wzrostem czasu. Są to układy termodynamiczne nietrwałe.

Zmniejszanie się wartości współczynnika czasowego ze wzrostem czasu świadczy, że zasadnicze zmiany powierzchniowe zachodzą w początkowym okresie. W miarę wzrostu czasu zmiany powierzchniowe są coraz mniejsze i układ koloidalny środków spożywczych powoli przybiera stan układu termodynamicznej trwałości.

4. Całkowita energia powierzchniowa badanych roztworów koloidów spożywczych jest wielkością zmienną, zależy ona od stężenia i temperatury, a ze wzrostem tej ostatniej zmniejsza się nierównomiernie (równanie 4). Świadczy to, że wytworzone w różnych temperaturach powierzchnie są różne, co związane jest ze zmianami konfiguracji makrodrobiny.

5. Dane powyższej pracy mogą być wykorzystane w praktyce, przez wykorzystanie współczynnika A i B w równaniu Szyszkowskiego. Zmiana współczynnika temperaturowego i czasowego może posłużyć do wyboru właściwego przedziału temperatury i czasu dla przeprowadzenia badań nad jakością, składem lub stopniem zepsucia środków spożywczych.

Praca powyższa zamyka cykl składający się z czterech prac. Pierwsze trzy części tego cyklu wykazują sposób zmiany napięcia powierzchniowego niektórych ważnych grup środków spożywczych w zależności od czasu. Ostatnia praca tego cyklu oświetla zagadnienie z teoretycznego punktu widzenia. Dane tej ostatniej pracy wskazują jak zmieniają się własności powierzchniowe białka i skrobi w zależności od różnych warunków.

Я. Ч а й к а

ИССЛЕДОВАНИЯ НАД ПОВЕРХНОСТНЫМИ НАТЯЖЕНИЯМИ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Исследования над влиянием температуры и времени поверхностного натяжения растворов пищевых продуктов — коллоидов: крахмала, белка яйца показали что:

1. Равнение Шизковского можно применять также до коллоидных растворов пищевых продуктов в амплитуде температур от 25 до 70°.

2. Поверхностное натяжение исследуемых растворов уменьшается с увеличением температуры. Коэффициент температуры $\frac{d\sigma}{dT}$ уменьшается также с возрастанием температуры и в определенных участках показывает максимум.

3. Поверхностное натяжение в растворах желатина и белка яйца уменьшается с продолжением времени. В растворе крахмала не обнаружено отчетливой зависимости от времени. Также временный коэффициент $\frac{d\sigma}{dT}$ для раствора желатина и белка яйца уменьшается с продолжением времени.

J C z a j k a

STUDIES ON THE SURFACE PHENOMENA IN FOOD STUFFS

IV. EFFECTS OF CONCENTRATION, TEMPERATURE AND TIME ON THE SURFACE TENSION AND SOME OTHER THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS IN COLLOIDAL SOLUTIONS OF EGG WHITE, GELATIN AND STARCH

Summary

Investigations on the effects of concentration, temperature and time on the surface tension in edible colloids of gelatin, starch and egg white, have shown that:

1. Szyszkowski's equation could be used also for evaluation of edible colloids within temperature range of 25 — 70°C.

2. Surface tension of investigated fluids diminishes with the increase of temperature. Temperature coefficient $\frac{d\sigma}{dT}$ diminishes with the increase of temperature, showing maximal regions.

3. Surface tension of gelatin and egg white solutions falls in time, as does the temperature coefficient as well. The starch solution does not show this effect.

PIŚMIENNICTWO

1. Kuhn A.: Chemia koloidów, Warszawa 1957, str. 342. — 2. Basiński A.: Zarys fizykochemii koloidów, Warszawa 1948, str. 196. — 3. Lipatow S. M.: Fizykochemia koloidów, Moskwa 1948, str. 127. — 4. Brunauer S., Emmet P. H., Teller: J. Am. Chem. Soc., 60, 509, 1938. — 5. Furgusson R. R. Barrer R. M.: Trans Faraday Soc., 46, 400, 1950. — 6. Lasoń M.: Roczniki Chemii 30, 589, 1957. — 7. Hiroo Ito, Shigenari Suzuki: J. Chem. Soc. Japan, 60, 470, 1957 ref. Ch. Zbt., 12183, 1957. — 8. Szulman M. S.: Lipatow Kolloidnyj Żurnal nr 6, 470, 1954. — 9. Mitra S. S.: Indian J. Physics (41), 423, 1956. — 10. Mitra S. S., Sengal N. K.: Kolloid Zeitschrift (13, 147) 1—2, s. 94, 1956.
11. Sengal E. K., Mitra S. S.: J. Chem. Physics 24, 473, 1956. — 12. Wu. H.: Chinese J. Physiol., 1, 81, 1927, 32, 241, 1931. — 13. Cuperowicz A. S.: Ukr. Biol. Żurnal 21, 4, 1949. — 14. Cuperowicz A. S., Łasowa I.: 1. Biochimia T. 21, nr 1. s. 53, 1956. — 15. Barembot R. N.: Kołł. Żurnal XIII. s. 83, 1951. — 16. Zajdes H. L.: Kołł. Żurnal nr 6 s. 628, 1949, t. XII, nr 5 s. 347, 1950. — 17. Ponomarew W. W.: Uspechy Chimii t. 18 nr 6. s. 682, 1949. — 18. Ponomarew W. W.: Biochimia T. 16. nr 6. s. 556, 1951. — 19. Ponomarew W. W., Liřanowa T. A.: Biochimia T. 21. nr 5 s. 557, 1956. — 20. Tomassi W.: Termodynamika chemiczna T. III. Warszawa 1956, s. 241.
21. Czajka J.: Roczniki P.Z.H. nr 5. t. V. s. 361, 1954. — 22. Czajka J. Mazurkiewicz H.: Roczniki P.Z.H. nr 2. s. 166, 1955. — 23. Czajka J., Pietrzyk A.: Annales U.M.C.S. Lublin S. AA. Vol XII. 6, 1960. — 24. Kuny K. H., Wolf L. K.: Ann. Physic. 17, 57, 1958. — 25. Rybyk B. M.: Analiz nefty i neftoproduktów Baku, 1939 s. 122. — 26. Putitowa J.: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii koloidów. Warszawa 1955.