

ВЛИЯНИЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ НА ПРОЦЕСС СТУДНЕОБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АГАРА И АГАРОЗЫ

Э.А. МАСИМОВ, В.В. ПРУДЬКО, Л.И. ХОМУТОВ

БГУ им. М.А. Расул-заде

Баку-370148, ул. акад.З. Халилова, 23

(Поступило 02.09.94)

В работе исследовали процесс студнеобразования в системе агар(агароза)-вода-соль. Найдено, что малые концентрации добавляемых сульфатов (Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , Sr_2SO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) тормозят процесс застудневания, а большие - способствуют студнеобразованию. Исключение составляет система агар-вода- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, для которой процесс застудневания ухудшается при любых концентрациях соли. Определены температуры застудневания и плавления, и теплота активации вязкого течения для водно-солевых растворов агара и агарозы, а также концентрации солей, выше которых происходит высаливание полимеров. Процессы ослабления или усиления застудневания обуславливаются, в основном, воздействием соли на структуру воды.

Существует два принципиально различных класса механизмов, объясняющих влияние нейтральных солей на структуру и конформационную стабильность макромолекул: прямое взаимодействие с различными химическими группами, входящими в состав макромолекулы, и косвенное воздействие в результате изменения структуры и свойств растворителя. Возможно и одновременное действие обоих механизмов [1]. Кроме того, нейтральные соли оказывают влияние на электростатическое взаимодействие макромолекул. Установлено, что действие анионов и катионов во всех процессах не зависит друг от друга. По своей эффективности анионы и катионы могут быть разложены в лиотропный ряд Гофмейстера. При этом ионы оказывают специфическое действие, не имеющее очевидной связи со знаком и величиной заряда иона.

Получаемые из красных морских водорослей агар и агароза содержат сульфогруппы, наличие которых, как было установлено [2], в значительной степени определяет их физико-химические свойства: растворимость и студнеобразующую способность. Агароза содержит значительно меньше сульфогрупп, чем агар. Увеличение числа сульфогрупп способствует повышению растворимости полисахаридов и уменьшению их студнеобразующей способности.

Цель работы заключалась в изучении влияния на студнеобразующую способность агара и агарозы в водных растворах ряда нейтральных солей с одним и тем же анионом SO_4 и различными катионами, а именно сульфатов натрия, калия, лития, цезия и аммония. Для выяснения этого определяли температурные и кинетические зависимости вязкости водных растворов (температура понижалась от 75°C до температуры, при которой шарик переставал двигаться, или начинал - при повышении температуры) и находили температуры студнеобразования, плавления и теплоту активации вязкого течения.

Для исследования использовали агарозу марки Б. Олайнского завода химреактивов и агар марки "Vasto-agar". Способ приготовления растворов (0,5 %-ных и 2 %-ных) и методика измерений описаны в работе [3]. Измерения вязкости проводились с помощью вискозиметра Гепплера. Параметры активации рассчитывали согласно [4]. Данные экспериментов приведены в таблицах 1 и 2.

Концентрация добавляемых солей менялась от 0,01 моль для агара и 0,001 моль для агарозы до не-

которого максимального значения, выше которого происходило выпадение полимера в осадок, т.е. наблюдалось явление высаливания.

Рассмотрим полученные результаты, анализируя некоторые аспекты взаимодействия ионов с наиболее распространенным в биологических системах растворителем - водой. Установлено, что ионы искажают структуру воды, что обусловлено, прежде всего, различием характера взаимодействия ионов с молекулами воды, с одной стороны, и молекул воды между собой, с другой стороны [5]. При этом весь эффект искажения можно разделить на три составляющие. Искажение ионами структуры воды при образовании раствора связано, во-первых, с появлением в воде частиц с радиусом, отличным от радиуса молекул воды, во-вторых, с различием координационного числа ионов и молекул воды (если бы последнее наблюдалось) и, в-третьих, с переориентацией ближайших к иону молекул воды. Оказалось, что если изменение координационного числа и имеет место, то в весьма незначительной мере.

Состояние исследованных ионов в разбавленных водных растворах нейтральных солей, в смысле окружения молекулами воды, соответствует наименьшему возможному изменению структуры воды при образовании раствора.

Что касается концентрированных растворов, то их строение подобно строению соответствующей водной соли гидрата, т.е. молекулы воды располагаются среди ионов, образующих структуру соли.

Влияние солей на структуру воды, в свою очередь, сказывается на поведении макромолекул в растворе, о чем можно судить по определяемым из эксперимента параметрам, характеризующим систему полимер-растворитель.

Полученные данные, представленные в таблицах 1 и 2, показывают, что при малых концентрациях солей, в основном, температуры застудневания и плавления, и теплота активации снижаются, а при больших - повышаются. Максимальные концентрации солей, добавляемых в раствор (табл. 1 и 2), соответствуют концентрациям, выше которых происходит высаливание полисахарида. Данные для водных растворов агара и агарозы без солей взяты из [3,6]. Такое влияние солей вероятно можно объяснить следующим образом.

Таблица 1
Температура застудивания, температура плавления и теплота активации вязкого течения для водно-солевых растворов агарозы

Концентрация полимера С; вес. %	Наименование соли	Концентрация соли С, моль	Температура застудив. $t_{студ}$ °С	Температура плавлен. $t_{пл}$ °С	Теплота активации ΔH кДж/моль
2	-	-	43,5	76,5	20,5
..	Na ₂ SO ₄	0,001	40	78	15,9
..	..	0,01	41,5	80	19,3
..	..	0,1	44	86	19,7
..	..	0,4	50	87,5	21,4
0,5	-	-	38,5	71,0	17,2
..	Li ₂ SO ₄	0,001	36,5	76	14,2
..	..	0,01	38	75	14,7
..	..	0,1	40	80	15,1
..	..	0,5	45,5	89	17,2
..	Ca ₂ SO ₄	0,01	37	76	13,4
..	..	0,1	39	77,5	15,1
..	..	0,6	46	88	16,7
..	K ₂ SO ₄	0,01	38,5	75,5	15,5
..	..	0,1	41	78	15,9
..	..	0,7	48	88	17,2
..	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,01	34	71	13,8
..	..	0,1	37	75	15,9
..	..	0,4	44	83	16,7

Таблица 2
Температура застудивания, температура плавления и теплота активации вязкого течения для водно-солевых растворов агара

Концентрация полимера С; вес. %	Наименование соли	Концентрация соли С, моль	Температура застудив. $t_{студ}$ °С	Температура плавлен. $t_{пл}$ °С	Теплота активации ΔH кДж/моль
2	-	-	41,5	82,5	21,4
..	Na ₂ SO ₄	0,01	40,5	84,5	17,2
..	..	0,1	42,5	86,5	20,1
..	..	0,3	46	92,5	23,9
0,5	-	-	39	80	15,9
..	Li ₂ SO ₄	0,01	36,5	77	13,8
..	..	0,1	38	80	16,3
..	..	0,3	40,5	84	16,3
..	..	0,4	45	85,5	16,7
..	Ca ₂ SO ₄	0,01	36,5	79,5	15,5
..	..	0,1	38	81	15,5
..	..	0,5	45	88,5	17,2
..	K ₂ SO ₄	0,01	35	79,5	15,5
..	..	0,1	36,5	81,5	16,3
..	..	0,6	46	89	17,2
..	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,01	34,5	73	14,2
..	..	0,1	36	75	15,1
..	..	0,3	38,5	78,5	15,9

При малых концентрациях солей происходит разрушение структуры воды, что способствует лучшему растворению макромолекул и затрудняет процесс студнеобразования. Малые концентрации солей усиливают взаимодействие полимер-растворитель и ослабляют взаимодействие полимер-полимер, что приводит к снижению ассоциации макромолекул, и поэтому температура студнеобразования ($t_{студ}$) и плавления ($t_{пл}$) и теплота активации ΔH , характеризующая прочность студня, снижаются. Дальнейшее же

повышение концентрации соли приводит вероятно к тому, что в какой-то момент взаимодействие полимер-полимер начинает превосходить взаимодействие полимер-растворитель, ассоциация макромолекул возрастает, что приводит к повышению $t_{студ}$, $t_{пл}$ и ΔH . Это происходит за счет того, что структура воды стабилизируется и растворимость полимера ухудшается, а значит усиливается процесс студнеобразования.

Надо отметить, что добавление в раствор агара сульфата аммония в любом количестве, вплоть до максимально возможного значения концентрации, приводит к ослаблению процесса студнеобразования. Величины $t_{студ}$, $t_{пл}$ и ΔH при добавлении $(NH_4)_2SO_4$ не превосходят значений, полученных для водных растворов агара без сульфата аммония.

В заключение следует отметить, что предложенный механизм воздействия нейтральных солей на структуру систем агар (агароза)-вода-соль через их воздействие на структуру воды подтверждается фактом единой картины изменения параметров ($t_{студ}$, $t_{пл}$, ΔH) как для агара, так и агарозы, значительно отличающихся по содержанию сульфогрупп.

- [1] Структура и стабильность биологических макромолекул, М.: Мир, 1973, с. 323.
 [2] D.A. Rees Chem. and Ind., 1972, 16, 630.
 [3] С.А. Гаджиев, В.В. Прудько, Э.А. Масимов. Деп. в ВИНТИ 13.07.79, № 3104.
 [4] А.А. Тагер. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, с. 220,388.

- [5] О.Я. Самойлов. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: изд. АН СССР, 1957, с. 182.
 [6] С.А. Гаджиев, Э.А. Масимов, В.В. Прудько, Ч.И. Ибрагимов. Изв. АН Аз. ССР, 1980, 6, 84.

E.Ə. Məsimov, V.V. Prudko, L.I. Xomutov

NEYTRAL DUZLARIN AQAR VƏ AQAROZANIN SULU MƏHLULLARINDA HƏLMƏŞİYİN ƏMƏLƏ GƏLMƏSİNƏ TƏ'SİRİ

Məqalədə aqar (aqaroz) - su-duz sistemlərində (Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , Ca_2SO_4 , K_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$) həlməşiyin əmələ gəlmə prosesi tədqiq edilir. Bu sistemlər üçün həlməşiyin əmələ və erimə temperaturları, özli axının aktivasiya istiliyi təyin edilir. Polimerlərin çökməsi üçün duzların uyğun konsentrasiyaları müəyyən edilir.

E.A. Masimov, V.V. Prudko, L.I. Khomutov

THE EFFECT OF NEUTRAL SALTS ON GELATION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF AGAR AND AGAROSE

The gelation process in agar (agarose) - water-salt (Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , Ca_2SO_4 , K_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$) systems has been investigated in the present paper. The gelation and melting temperatures, as well as the activation heats of the viscous stream for these systems have been determined. The concentrations of the salts above which the polymer salting out is observed have been obtained experimentally.

Редактор: М.К. Керимов