

ВЛИЯНИЕ KJ НА РАЗМЕРЫ И ЧИСЛО НМЧ
В СИСТЕМЕ АГАРОЗА-ВОДАЭ.А.МАСИМОВ, В.В.ПРУДЬКО
Бакинский Государственный Университет

В работе, для исследования влияния иодида калия на процесс студнеобразования в водных растворах агарозы, использовали метод дисперсии оптической плотности, с помощью которого были определены размеры и числовая концентрация надмолекулярных частиц в области, охватывающей точки фазового перехода раствор-студень. На основе этих результатов было установлено, что иодид калия влияет на процесс студнеобразования отрицательно.

Интерес к студнеобразующим биополимерам определяется широким распространением студнеобразного состояния в природе, а также разнообразием структур и свойств студней на основе белков и полисахаридов [1-7]. Студни биополимеров представляют большой практический интерес в области пищевых технологий, при производстве фармацевтических и косметических препаратов, а также в медицине и биологии. Как отмечается в [6], с практической точки зрения из полисахаридов наибольший интерес представляют полисахариды-студнеобразователи: агар и каррагинан. Наиболее прочные студни дает агароза – составная часть агара [7].

При переходе раствор-студень надмолекулярная агрегация приводит к значительному уменьшению молекулярной подвижности и в конечном результате в упомянутых системах образуется сплошная пространственная сетка.

Для класса полисахаридов красных морских водорослей, представителями которых являются агар, агароза и каррагинаны, предложена схематическая модель процесса студнеобразования [8]. Согласно этой модели макромолекулы полисахаридов в растворах при высоких температурах ($90 - 100^{\circ}\text{C}$) находятся в клубкообразном состоянии. При понижении температуры происходит переход клубок-спираль. Одновременно макромолекулы стремятся объединиться между собой, образуя участки с двойными спиральями (биспиральями). В дальнейшем взаимодействия между биспиральями приводят к образованию агрегатов из биспиралей, которые называют надмолекулярными частицами (НМЧ) или узлами пространственной сетки. Связь между макромолекулами осуществляется за счет водородных связей. При нагревании же студней происходит разрыв водородных связей, что приводит к разрушению НМЧ и, в конце концов, к полному плавлению студня. Но известно, что такого же эффекта можно добиться используя определенные вещества, которые разрушают водородные связи. В качестве такого вещества в работе использовали KJ .

Исследования проводили с 0,5%-ным водным раствором агарозы при добавлении в него KJ . Концентрации соли составляли 0,1 и 1,0 моль. Как было установлено ранее нами с помощью вискозиметрических исследований [9], при концентрации KJ выше 1 моля студень не образуется

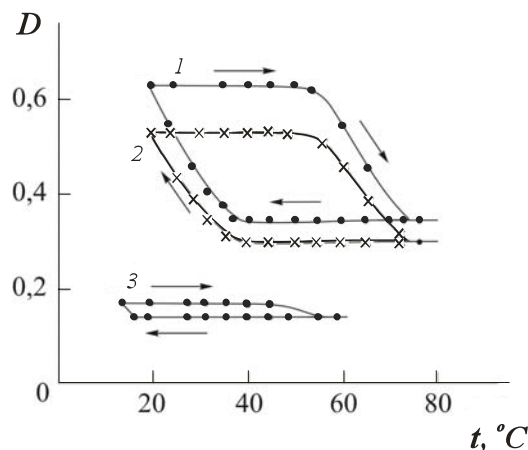


Рис. 1. Зависимости оптической плотности от температуры для водных растворов агарозы при концентрации KJ : 0 м (1); 0,1 м (2); 1 м (3)

Этим объясняется верхний предел используемых концентраций соли – 1 моль. Для изучения изменения размеров НМЧ в данной работе использовали метод дисперсии оптической плотности [10]. Для каждого раствора получали зависимости оптической плотности (D) от температуры (t°) при различных длинах волн ($\lambda = 400, 490, 540, 670 \text{ нм}$), представленные на рис. 1 для $\lambda = 490 \text{ нм}$. Зависимости оптической плотности от температуры получали как при охлаждении, так и при нагревании растворов.

Вследствие большой разницы между температурами застудневания ($t_{\text{студ.}}$) и плавления ($t_{\text{пл.}}$) кривые охлаждения и нагревания образуют петли гистерезиса. По изломам этих кривых и используя кинетические зависимости оптической плотности (т.е. зависимости оптической плотности от времени при $t^\circ = \text{const}$) определяли $t_{\text{студ.}}$ и $t_{\text{пл.}}$. По методике, предложенной Клеиним с сотр. [10], проводили расчеты по определению размеров (R) и числовой концентрации (N) надмолекулярных частиц. Метод расчета приводится в нашей работе [11].

Как видно из графика 1 при добавлении KJ значения D для всех растворов снижаются, а $t_{\text{студ.}}$ и $t_{\text{пл.}}$ явно уменьшаются. Все значения $t_{\text{студ.}}$, $t_{\text{пл.}}$ и площади петель гистерезиса ($S_{\text{гист.}}$) приводятся в таблице.

Экспериментальные кривые $D = f(t^\circ)$ для всех растворов показывают

аналогичные зависимости, т.е. с понижением температуры D сначала не меняется, что говорит о практически малом, явно незаметном, агрегировании, а затем быстро увеличивается, свидетельствуя об ускоренном образовании агрегатов – НМЧ. Кривые нагревания снимали на следующий день, когда система находилась в равновесном состоянии и в системе образовалась пространственная сетка, объединившая НМЧ. Этому на графике соответствует отрезок кривой нагревания с $D = const$. При дальнейшем нагревании связи начинают разрушаться, пространственная сетка разваливается и в конце концов студень плавится и переходит в состояние раствора. $t_{студ.}$ и $t_{пл.}$ уточняли путем определения зависимостей D от времени. Началу студнеобразования соответствует изменение D со временем, а полному плавлению соответствует постоянство значений D при изменении температуры.

Если рассматривать влияние KJ на водные растворы агарозы, то, как видно из экспериментальных данных, оно весьма заметно. $t_{студ.}$, $t_{пл.}$, $S_{сист.}$ и R (рис.2) уменьшаются и тем больше, чем больше концентрация соли (C). При концентрации KJ , равной 1 моллю, кривые охлаждения и нагревания (рис.1) сильно сближаются, свидетельствуя об очень слабой пространственной структуре образовавшегося студня.

Как известно, наличие примесей сильно изменяет свойства воды [12,13]. Растворение в воде какого-либо электролита сопровождается либо вхождением иона в пустоты данной структуры (в случае небольших, обычно высокозарядных катионов), либо ломкой водородных связей (в случае крупных ионов, не помещающихся в соответствующих пустотах).

По Самойлову О.Я. [14], эти явления целесообразно сопоставлять со временем пребывания молекул воды в окружении других молекул воды (τ) и временем пребывания молекул воды в окружении иона (τ_i). Если $\tau/\tau_i < 1$ (положительная гидратация), то молекулы воды, являющиеся ближайшими соседями данного иона, обладают меньшей подвижностью, чем в чистой воде, а в противоположном случае (отрицательная гидратация) – имеют более высокую подвижность. Если рассматривать это по отношению к водородным связям, то положительная гидратация будет соответствовать укреплению водородных связей (т.е. стабилизации структуры воды), а отрицательная гидратация – их ослаблению (т.е. разрушению структуры воды). Сумма энергий ближней гидратации различных комбинаций ионов может быть как положительной, так и отрицательной. В результате растворение тех или иных солей может как укреплять, так и ослаблять водородные связи в воде.

Как известно из литературы, KJ оказывает разрушающее влияние на структуру воды, что подтверждается результатами как нашей работы [9], так и работы авторов [15], в которой рассматриваются термодинамические характеристики активации водных растворов иодидов щелочных металлов.

Таким образом, KJ разрушает структуру воды, а разрушение структуры воды способствует повышению растворимости агарозы и, следовательно, снижению её студнеобразующей способности. Это подтверждают и результаты наших экспериментов, представленные в данной работе таблицей и графиками 1

и 2, согласно которым при добавлении иодида калия D , $t_{смод.}$, $t_{пл.}$, $S_{гист.}$ уменьшаются. Кроме того, в результате разрыва водородных связей размеры НМЧ уменьшаются, а число их соответственно, увеличивается (рис.2). При этом, чем выше концентрация KJ , тем сильнее влияние соли.

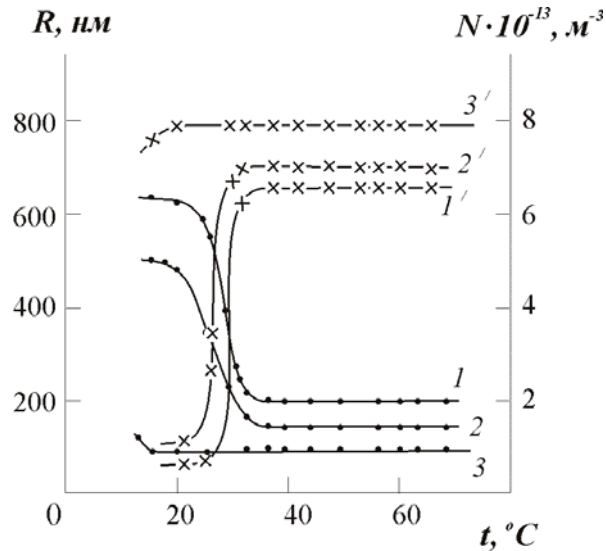


Рис. 2. Зависимости размеров (кривые 1, 2, 3) и числа (кривые 1', 2', 3') НМЧ в водных растворах агарозы при концентрации KJ : 0 м (кр.1 и 1'); 0,1 м (кр. 2 и 2'); 1 м (кр. 3 и 3').

| C_{KJ}, M | $S_{гист.}$ ($\lambda = 490 \text{ нм}$) | $t_{смод.}, ^\circ C$ | $t_{пл.}, ^\circ C$ |
|-------------|---|-----------------------|---------------------|
| - | 25,5 | 37,5 | 72,0 |
| 0,1 | 20,5 | 35,0 | 71,5 |
| 1,0 | 4,2 | 16,0 | 55,0 |

ЛИТЕРАТУРА

1. Богатырев В.А., Пискунов В.А., Щеголев С.Ю., Птичник Н.М. // Колл. Ж., 2001, т.63, № 3, с.300-304.
2. Morris E.R. Hydrocolloids. Part 2. / Ed.Nishinari K. Amsterdam: Elsevier, 2000, p.135.
3. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов, изд-во Саратовского ун-та, 1995 (Klenin V.J. Thermodynamics of systems containing flexible chain polymers. Amsterdam etc.: Elsevier).
4. Food polysaccharides and their applications / Ed. Stephen A.N. New-York: Marcel Dekker Inc. 1995.
5. Матвеев Ю.И. // ВМС, серия Б, 2003, т.45, № 5, с.841-850.
6. Усов А.И. // Сульфатированные полисахариды морских водорослей./ Материалы III совещания по лесохимии и орг. Синтезу, Сыктывкар, 1998.
7. Усов А.И. // Химия растительного сырья, 2001, № 2, с. 7-20.
8. Rees D.A. Adv.Carbohydrate Chem. Biochem, 1969, v.24, p.267-332.

9. Масимов Э.А., Прудько В.В. // Odlar Yurdu Universitetinin elmi və pedaqoji Xəbərləri, Bakı, 2003, № 8, с.83-87.
10. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: изд-во Саратовского ун-та, 1977, 177 с.
11. Масимов Э.А., Прудько В.В., Гаджиев С.А., Хомутов Л.И. // Колл. Ж. 1984, т.46, № 4, с. 798-801.
12. Бацанов С.С. Структурная рефратометрия. М.: Высшая школа, 1976, 304 с.
13. Глебов А.Н., Буданов А.Р. Соровский образовательный журнал. // Химия 1996, № 9, с. 62-73.
14. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: изд. АН СССР, 1957, 182 с.
15. Ренский И.А., Рудницкая А.А., Фиалков Ю.Я. // Ж. Физ. химии, 2003, т.77, № 2, с. 379-381.

**AQAROZA-SU SİSTEMİNDƏ MÜH-in
ÖLÇÜLƏRİNƏ VƏ SAYINA KJ-un TƏSİRİ**

E.Ə.MƏSİMOV, V.V.PRUDKO

XÜLASƏ

Aqaroza-su sistemində məhlul-gel faza keçidi temperaturu ətrafında əmələ gələn molekulüstü hissəciklərin ölçülərinə və sayına *KJ* duzunun təsiri öyrənilmişdir. Molekulüstü hissəciklərin ölçülərini və sayını təyin etmək üçün optik sıxlığın dispersiyası metodundan istifadə edilmişdir.

Alınan nəticələr göstərir ki, *KJ* aqaroza su sisteminə dağıdıcı təsir göstərir.

**THE INFLUENCE OF *KJ* ON SIZE AND NUMBER
OF SMP IN THE AGAROSE-WATER SYSTEM**

E.A.MASIMOV, V.V.PRUDKO

SUMMARY

In this report the influence of *KJ* on size and number of supermolecular particles in the agarose-water system in the region of the sol-gel transformation temperature is investigated by the method of dispersion of optical density. It is shown, that *KJ* destroys the structure of gel in the agarose-water system.