

Քիմիա

УДК 541.182 + 661.185

Ա. Մ. ԹԵՐԶՅԱՆ

ԼԻԶՈՑԻՄԻ ԶՈՒՐ-ԴԻՄԵԹԻԼՍՈՒԼՖՕԶՍԻԴԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ
ԴԻՆԱՄԻԿ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒԹԱՅԻՆ ԼԱՐՎԱԾՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ներածություն: Վերջին տարիներին ճապոնացի գիտնականների կողմից չափվել են լիզոցիմ+դիմեթիլսուլֆօքսիդ (ԴՄՍՕ)+ջուր եռկոմպոնենտ խառնուրդների խտությունները, մածուցիկությունները և գրանցվել ֆլուորեսցենտային սպեկտրները [1, 2], որոշվել են Գիբսի էներգիաները [3]:

Դիալիլիսուլֆօքսիդ+ջուր բինար խառնուրդների մեր կողմից կատարված մակերևութային լարվածությունների ուսումնասիրությունները [4] ցույց են տվել, որ դիալիլիսուլֆօքսիդները գործում են որպես մակերևութային ակտիվ նյութեր (ՄԱՆ)՝ նվազեցնելով ջրի մակերևութային լարվածությունը:

Հայտնի է, որ ԴՄՍՕ-ն լայնորեն օգտագործվում է սպիտակուցների բիմիայում՝ որպես նստեցնող, բյուրեղացնող և դենատուրացնող ագենտ:

Միևնույն ժամանակ, սպիտակուց-ԴՄՍՕ խառնուրդների մակերևութային հատկությունները ունեն կարևոր կենսատեխնոլոգիական նշանակություն [5]:

Լիզոցիմ+ԴՄՍՕ+ջուր համակարգում և՛ ԴՄՍՕ-ն, և՛ լիզոցիմը հակված են ադսորբվելու հեղուկ-օդ բաժանման սահմանում, ուստի այս լուծույթներում իրականանում է մրցակցային ադսորբում:

Դինամիկ մակերևութային լարվածության միջոցով լիզոցիմ+ԴՄՍՕ+ջուր եռկոմպոնենտ համակարգերում հնարավոր է ուսումնասիրել մրցակցային ադսորբումը, բաղադրիչների մոլեկուլների ծավալ-մակերևույթ տեղափոխությունը, որից ելնելով էլ կարելի է եզրակացություններ անել համակարգում միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների վերաբերյալ:

Պղպջակի մաքսիմալ ճնշման մեթոդը կենսաբանական միացությունների, ինչպիսիք են սպիտակուցները, ֆոսֆոլիպիդները, դինամիկ մակերևութային լարվածությունները ուսումնասիրելու համար լայն տարածում ունեցող մեթոդներից է [6, 7]:

Սպիտակուցները ադսորբվում են մակերևույթում, լուծույթից դուրս մղելով իրենց շարժական հիդրոֆոր մասերը, փոխում են իրենց կոնֆորմացիաները, և այդ ադսորբումն անդարձելի է: Սպիտակուցների լուծույթներում դինամիկ մակերևութային լարվածությունը շարունակում է նվազել բավական

երկար ժամանակ: Սրանով էլ սպիտակուցի ադսորբումն էապես տարբերվում է պարզ ՄԱՆ-երի ադսորբումից:

Հետազոտության օբյեկտը և մեթոդը: Հավի ձվի սպիտակուցից անջատված լիզոցիմը (դիալիզված և չորացված), ինչպես նաև ԴՄՍՕ-ն (99,5% մաքրությամբ) գնված են SIGMA-ALDRICH-ից:

Լուծույթները պատրաստվել են կշռային եղանակով, օգտագործվել է կրկնակի թորած ջուր:

Նմուշի պատրաստումը: Եռկոմպոնենտ լուծույթներում ԴՄՍՕ-ի մոլային բաժինները ($x_{ԴՄՍՕ}$) ներկայացված են համակարգի երկու բաղադրիչների՝ ԴՄՍՕ-ի և ջրի նկատմամբ, քանի որ լիզոցիմի քանակները նրանց համեմատ շատ ցածր են: ԴՄՍՕ-ի յուրաքանչյուր մոլային բաժնի համար (0–0,9) պատրաստվել են լիզոցիմի 0,3–1,5 մգ/մլ կոնցենտրացիաներով լուծույթներ: ԴՄՍՕ-ն և ջուրը կշռվել են մինչև խառնելը, ԴՄՍՕ+ջուր բինար լուծիչների համար հաշվվել են $x_{ԴՄՍՕ}$ -ի ճշգրիտ արժեքները: Լիզոցիմի լուծույթները պատրաստելու համար որոշակի քանակով լիզոցիմը խառնել ենք ԴՄՍՕ+ջուր բինար լուծիչի հետ՝ հաստատուն պահելով $x_{ԴՄՍՕ}$ -ն: Տարբեր կոնցենտրացիաներով լուծույթները ստացել ենք՝ լիզոցիմի տարբեր քանակները խառնելով նույն մոլային բաժնով ԴՄՍՕ+ջուր բինար լուծիչի հետ: Մոլային բաժինը որոշվում է 10^{-4} ճշտությամբ: Լուծույթները ինկուբացվել են 6 ժ 278 Կ-ում, որպեսզի ԴՄՍՕ-ի լուծույթներում լիզոցիմը հասնի հավասարակշռված վիճակների [1]:

Մակերևութային լարվածության չափումները իրագործվել են SITA science line t60 (Գերմանիա) տեմսիոմետրի օգնությամբ, որն աշխատում է պոլյակի մաքսիմալ ճնշման մեթոդով: Չափված մաքսիմալ ճնշումից (P) մակերևութային լարվածությունը կարելի է հաշվել՝ կիրառելով Յունգ–Լապլասի հավասարումը. $\gamma = Pr/2$, որտեղ r -ը մագանոթի շառավիղն է: Սարքի մանրամասները և փորձնական պրոցեսի նկարագրությունը քննարկված է [8]-ում:

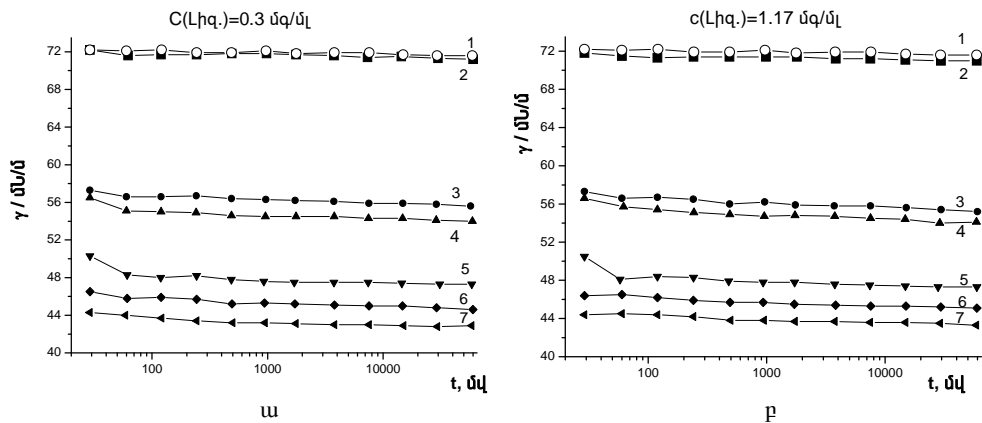
$\gamma(t)$ -ի չափումները իրականացվել են 298,15 Կ-ում, 30 մկ-ից մինչև 60 մկ ժամանակահատվածում, որը մակերևութի գոյության ժամանակն է, երբ իրականանում է ՄԱՆ-երի ադսորբումը: Սարքը կալիբրվել է ջրով, մակերևութային լարվածությունը չափվում է $\pm 0,1$ մՆ/մ ճշտությամբ: Ջերմաստիճանը կարգավորվել է MS LAUDA թերմոստատով, որն աշխատում է $\pm 0,1$ Կ ճշտությամբ:

Փորձերի արդյունքները և քննարկումը: Լիզոցիմի ջուր–դիմեթիլսուլֆօքսիդային լուծույթների դինամիկ մակերևութային լարվածության նվազման կորերը լիզոցիմի համեմատաբար ցածր և բարձր կոնցենտրացիաների համար (0,3 և 1,2 մգ/մլ) ներկայացված են նկ. 1, ա, բ-ում: Նման կախվածություններ ստացվել են լիզոցիմի ուսումնասիրված մյուս կոնցենտրացիաների համար նույնպես (0,5; 0,7; 0,8; 1,5 մգ/մլ), որոնց արդյունքները վերարտադրվել են: Ինչպես երևում է նկ. 1-ից (տես 1 և 2 կորերը), լիզոցիմի ջրային լուծույթների դինամիկ մակերևութային լարվածությունը մոտ է ջրինին և լիզոցիմի կոնցենտրացիայի մեծացումը լուծույթի մակերևութային լարվածության վրա չի անդրադառնում: Նշանակում է, որ ուսումնասիրվող ժամանակային տիրույթում լիզոցիմը գտնվում է ադսորբման ինդուկցիոն ընթացքում: Հայտնի է, որ սպիտակուցների ադսորբման դանդաղ լինելը պայմանավորված է նրանց կառուցվածքով: Լիզոցիմի կոշտ գլոբուլային կառուցվածքը,

միջմոլեկուլային կոնտակտները պայմանավորում են ադսորբման ինդուկցիոն տիրույթի երկարատև լինելը [9, 10]:

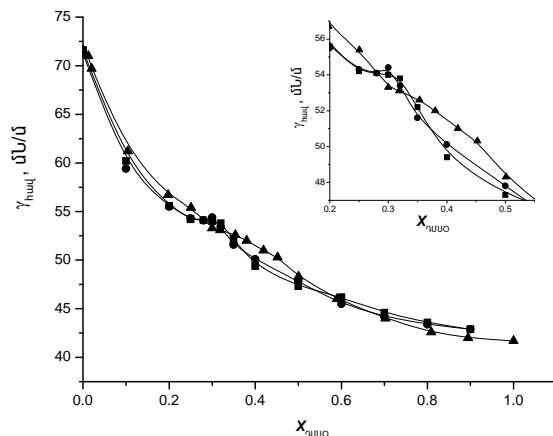
Նկ. 1-ից երևում է, որ լուծույթներում ԴՄՍՕ-ի ավելացումը հանգեցնում է մակերևութային լարվածության նվազման:

Հետևաբար, ադսորբման այս սկզբնական ընթացքում (ինդուկցիոն ընթացք) լիզոցիմ+ԴՄՍՕ+ջուր համակարգի մակերևութային հատկությունները պայմանավորված են հիմնականում ԴՄՍՕ-ով, իսկ մակերևութային լարվածության փոփոխությունը՝ վերջինիս մակերևութային կոնցենտրացիայի փոփոխությամբ:



Նկ. 1: Ջրի (1) և ա) 0,3 մգ/մլ, բ) 1,2 մգ/մլ կոնցենտրացիաներով լիզոցիմի ջուր-դիմեթիլ-սուլֆոբսիդային լուծույթների դիմամիկ մակերևութային լարվածությունները. $x_{ԴՄՍՕ}=0$ (2); 0,2016 (3); 0,2856 (4); 0,4923 (5); 0,6877 (6) և 0,8899 (7):

Դ-ա բացատրվում է նրանով, որ ԴՄՍՕ-ի մոլեկուլները փոքր չափերի հետևանքով ունեն դիֆուզիվու ավելի մեծ հատկություն, քան սպիտակուցի



Նկ. 2: Լիզոցիմ+ԴՄՍՕ+ջուր համակարգի մակերևութային լարվածության հավասարակշռական արժեքների կախվածությունը ԴՄՍՕ-ի կոնցենտրացիայից. $C(Liq.)=0,3$ մգ/մլ (■); 1,5 մգ/մլ (●) և 0 (▲) (գրականություն [4]):

մոլեկուլները, հետևաբար, ավելի արագ են ադսորբվում դեպի մակերևութ:

Նկ. 2-ում բերված են լիզոցիմ+ԴՄՍՕ+ջուր համակարգի մակերևութային լարվածության հավասարակշռային արժեքների կախումները ԴՄՍՕ-ի կոնցենտրացիայից լիզոցիմի ուսումնասիրվող ցածր և բարձր կոնցենտրացիաների համար (0,3 և 1,5 մգ/մլ): Նկարում համեմատության համար ներկայացված է նաև լուծիչի՝ ԴՄՍՕ+ջուր, մակերևութային լարվածության արժեքները [4]-ից: Ինչպես երևում է, լիզոցիմի առկայությունը և նրա կոնցենտրացիայի մեծացումը էապես

չեն ազդում լուծիչի մակերևութային լարվածության վրա:

Հատկանշական է, որ [4]-ում դիտված γ -ի ոչ մոնոտոն ընթացքը (թամբի առկայությունը) $x_{\text{ԴՄՍՕ}}$ -ի 0,3-ից 0,5 տիրույթում դիտվում է նաև լիզոցիմի առկայությամբ: Նշված վարքը [4]-ում բացատրվել է այդ տիրույթում ԴՄՍՕ-ի և ջրի մոլեկուլների միջև փոխազդեցության ուժեղացմամբ, որի պատճառով ԴՄՍՕ-ի (ցածր մակերևութային լարվածությամբ կոմպոնենտի) մոլեկուլները ավելի հակված են գտնվել ծավալում, քան մակերևութային:

Լիզոցիմի ներկայությամբ ոչ մոնոտոն ընթացքը դիտվում է $x_{\text{ԴՄՍՕ}}$ -ի համեմատաբար փոքր տիրույթում՝ 0,25-ից 0,35: Դա բացատրվում է նրանով, որ ԴՄՍՕ-ջուր փոխազդեցություններից բացի համակարգում առկա է նաև ԴՄՍՕ-ի և լիզոցիմի փոխազդեցությունը (լիզոցիմի ԴՄՍՕ-ի հետ կապման դիրքերը ցույց են տրված [11]-ում), որի հետևանքով ԴՄՍՕ-ի ծավալ-մակերևույթ բաշխումը փոփոխվում է նրա ավելի ցածր կոնցենտրացիայի դեպքում, մոլեկուլները սկսում են ներքաշվել ծավալ, որտեղ ԴՄՍՕ-ն ինտենսիվորեն փոխազդում է և՛ ջրի, և՛ լիզոցիմի հետ:

Եզրակացություն: Լիզոցիմ+ԴՄՍՕ+ջուր եռկոմպոնենտ համակարգի դինամիկ մակերևութային լարվածության չափումները ցույց են տալիս, որ ուսումնասիրվող ժամանակային տիրույթում լիզոցիմը գտնվում է ադսորբման ինդուկցիոն ընթացքում: Համակարգի մակերևութային հատկությունները պայմանավորված են ԴՄՍՕ-ով, իսկ մակերևութային լարվածության փոփոխությունը՝ նրա մակերևութային կոնցենտրացիայի փոփոխությամբ: Եռկոմպոնենտ համակարգում դիտվել է մակերևութային լարվածության ոչ մոնոտոն ընթացք՝ պայմանավորված ԴՄՍՕ-ջուր և ԴՄՍՕ-լիզոցիմ մրցակցային փոխազդեցություններով:

Ֆիզիկական և կոլոիդ քիմիայի ամբիոն

Ստացվել է 24.04.2010

Գ Ր Ա Կ Ա Ն ՈՒ Թ Յ ՈՒ Ն

1. **Kamiyama T., Matsusita T., Kimura T.** J. Chem. Eng. Data, 2003, v. 48, p. 1301.
2. **Kamiyama T., Morita M., Kimura T.** J. Chem. Eng. Data, 2004, v. 49, p. 1350.
3. **Kamiyama T., Morita M., Kimura T.** J. Solution Chem., 2008, v. 37, p. 27.
4. **Markarian S.A., Terzyan A.M.** J. Chem. Eng. Data, 2007, v. 52, p. 1704.
5. **Chen P., Policova Z., Susnar S.S., Pace-Asciak C.R., Demin P.M., Neumann A.W.** Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 1996, v. 114, p. 99.
6. **Kazakov V.N., Vozianov A.F., Sinyachenko O.V., Trukhin D.V., Kovalchuk V.I., Pison U.** Adv. Colloid Interf. Sci., 2000, v. 86, p. 1.
7. **Kazakov V.N., Sinyachenko O.V., Trukhin D.V., Pison U.** Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 1998, v. 143, p.441.
8. **Fainerman V.B., Makievski A.V., Miller R.** Rev. Sci. Instr., 2004, v. 75, p. 213.
9. **Messina P., Prieto G., Dodero V.** Biopolymers, 2006, v. 82, p. 261.
10. **Alahverdijeva V.S., Grigoriev D.O., Ferri J.K., Fainerman V.B., Aksenenko E.V., Leser M., Michel M.E., Miller R.** Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2008, v. 323, p. 167.
11. **Mande S.C., Sbhia M.E.** Prot. Eng., 2000, v. 13, p. 133.

А. М. ТЕРЗЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕРХНОСТНОГО
НАТЯЖЕНИЯ ЛИЗОЦИМА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

Резюме

Метод максимального давления в пузырьке был использован для изучения динамического поверхностного натяжения $\gamma(t)$ лизоцима в водных растворах диметилсульфоксида. Спад $\gamma(t)$ был измерен в диапазоне от 30 мс до 60 с. В индукционном периоде адсорбции лизоцима наблюдался переход молекул диметилсульфоксида из объема жидкости к поверхности, который может быть обусловлен межмолекулярными взаимодействиями.

A. M. TERZYAN

INVESTIGATION OF DYNAMIC SURFACE TENSION OF LYSOZYME
IN AQUEOUS SOLUTIONS OF DIMETHYL SULFOXIDE

Summary

Maximum bubble pressure method has been used to study dynamic surface tension $\gamma(t)$ of lysozyme in dimethyl sulfoxide/water mixtures. The $\gamma(t)$ decay was measured in the range of 30 ms to 60 s. The induction period has been reported for dynamic surface tension of lysozyme. The transport of DMSO molecules from bulk to surface region has been studied that could be the result of intermolecular interactions.