

сообщения  
объединенного  
института  
ядерных  
исследований  
дубна

P19-85-350

А.М.Балагуров, В.И.Горделий, Л.С.Ягужинский\*

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ  
И ДЕСОРБЦИИ ВОДЫ МУЛЬТИЛАМЕЛЛЯРНЫМИ  
ЛИПИДНЫМИ СТРУКТУРАМИ.

Сорбция и десорбция  $H_2O$  структурами  
из дипальмитоиллецитина и яичного лецитина

---

\* Московский государственный университет

1985

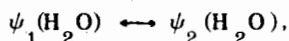
## ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами был предложен и опробован метод исследования кинетики сорбции воды мультитамеллярными липидными структурами с помощью дифракции нейтронов<sup>1/</sup>. Проведенные эксперименты заключались в измерении зависимости от времени интенсивностей дифракционных пиков и периода структуры после резкой смены условий на образце. Было обнаружено, что все исследованные процессы имеют быструю фазу с характерным временем  $\tau < 1$  мин и одну или две медленные фазы с  $\tau$ , равным нескольким минутам или несколькими десяткам минут.

В настоящей работе изучалось влияние на кинетику сорбции /десорбции/ воды мультитамеллярными липидными структурами их фазового состояния. Также исследовалось влияние на кинетику этих процессов гидрофобной и гидрофильной частей бислоя; для этого использовались образцы, сформированные из липидов, углеводородные цепи которых представляют собой остатки ненасыщенных жирных кислот /яичный лецитин/ и остатки насыщенных жирных кислот /дипальмитоиллецитин/. Кроме того, для изменения свойств полярных головок липидов приготавливались образцы из дипальмитоиллецитина в присутствии соли цезия (CsCl).

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТ

Способ приготовления образцов и схема проведения экспериментов были такими же, как и в<sup>2/</sup>. Образцы представляли собой мультитамеллярные липидные структуры на стеклянной подложке, масса липида составляла от 5 до 15 мг, площадь  $\sim 6$  см<sup>2</sup>. Число бислоев было порядка  $\sim 5 \cdot 10^3$ . Эксперименты велись на нейтронном дифрактометре ДН-2 с однокоординатным позиционно-чувствительным детектором<sup>3/</sup> в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ. Кинетика исследовалась методом, предложенным в<sup>1/</sup>. Исследовались следующие процессы:



т.е. кинетика изменения состояния образца, находящегося при относительной влажности окружающего воздуха  $\psi_1$  при переходе к относительной влажности  $\psi_2$  в парах  $\text{H}_2\text{O}$  и кинетика обратного процесса. Состояния при  $\psi_1(\text{H}_2\text{O})$  определялись относительной влажностью в помещении, составлявшей обычно 15-40%. Состояние при  $\psi_2(\text{H}_2\text{O})$  достигалось при помещении образца в алюминиевый контейнер объе-

мом  $\sim 1000 \text{ см}^3$ , внутри которого влажность задавалась насыщенным раствором соли ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) в воде. Во всех обсуждаемых ниже экспериментах влажность  $\psi_2$  составляла 97%. Время достижения заданной влажности не превышало 1 мин. Способ регистрации дифракционных спектров и обработки экспериментальных данных был таким же, как и в <sup>1/</sup>. Кинетика указанных выше процессов наблюдалась на образцах из яичного лецитина, дипальмитоиллецитина, а также из дипальмитоиллецитина, приготовленного в присутствии соли цезия ( $\text{CsCl}$ ) в концентрации 1 моль на 1 моль. Наиболее сильными и легко наблюдаемыми в ходе всех процессов были изменения интенсивности первого порядка отражения. Минимальное время регистрации одного дифракционного спектра составляло 80 с.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для наших образцов справедливо  $F_T \sim \sqrt{I}$ , где  $F_T$  - полный структурный фактор бислоя, а  $I$  - интегральная интенсивность дифракционного пика <sup>4,5/</sup>. В первом приближении  $F_T$  является линейной функцией количества воды в структуре, и в том же приближении можно считать, что  $F_T$  меняется в процессе сорбции/десорбции/ только за счет изменения ее количества <sup>1/</sup>. В работе показано, что изменение структурного фактора во времени для сорбции и десорбции процессов хорошо описываются функцией

$$F_T(t) = F_\infty + F_1 e^{-k_{c1}t} \quad /1/$$

либо функций

$$F_T(t) = F_\infty + F_1 e^{-k_{c1}t} + F_2 e^{-k_{c2}t}, \quad /2/$$

где  $F_1, F_2$  - некоторые константы,  $F_\infty$  соответствует значению структурного фактора дифракционного пика после завершения кинетического процесса. Из уравнения /1/ следует, что  $\ln|F_T(t) - F_\infty|$  является линейной функцией времени с наклоном, определяемым константой  $k_{c1}$ . Если же зависимость  $F_T(t)$  описывается уравнением /2/ и если  $k_{c1} \gg k_{c2}$ , то при  $t \gg 1/k_{c1}$  функция  $\ln|F_T(t) - F_\infty|$  будет линейной с наклоном, определяемым величиной  $k_{c2}$ , а при  $t \approx 1/k_{c1}$  линейной является функция  $\ln|F_T(t) - F_\infty - F_2 e^{-k_{c2}t}|$ , наклон которой определяется величиной  $k_{c1}$ . Прямые, проведенные на рис.1 и 2 соответствуют этим двум вариантам описания экспериментальных точек.

Значения полученных в экспериментах постоянных времени  $\tau_1 = 1/k_{c1}$  и  $\tau_2 = 1/k_{c2}$  процессов водного обмена для всех образцов и условия процессов  $\psi_1, \psi_2$  и температура  $T$  приведены в таблице.

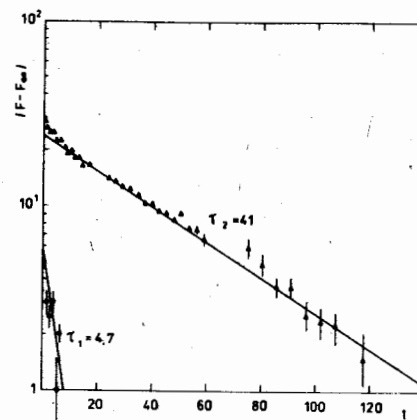


Рис.1. Зависимости  $|F_T(t) - F_\infty| / |F_T(t) - F_\infty - F_2 e^{-k_{c2}t}|$  /треугольники/ и  $|F_T(t) - F_\infty| - F_2 e^{-k_{c2}t}$  /точки/ от времени для процесса сорбции  $\text{H}_2\text{O}$  мультислойми из яичного лецитина при  $T = 18^\circ\text{C}$ ,  $\psi_1 = 18\%$ ,  $\psi_2 = 97\%$ . Шкала времени и константы процессов в мин. По оси ординат логарифмический масштаб.

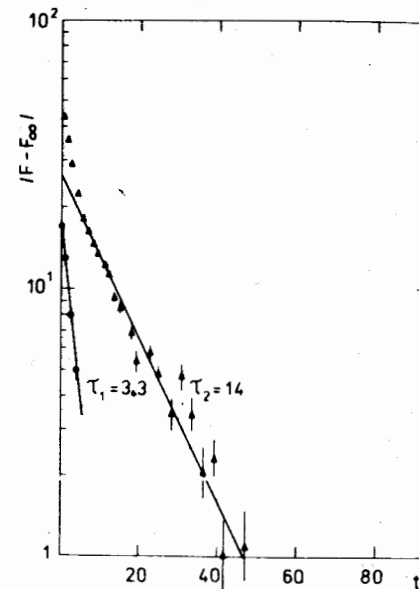


Рис.2. Зависимости  $|F_T(t) - F_\infty| / |F_T(t) - F_\infty - F_2 e^{-k_{c2}t}|$  /треугольники/ и  $|F_T(t) - F_\infty| - F_2 e^{-k_{c2}t}$  /точки/ от времени для процесса сорбции  $\text{H}_2\text{O}$  мультислойми из дипальмитоиллецитина с  $\text{CsCl}$  при  $T = 18^\circ\text{C}$ ,  $\psi_1 = 18\%$ ,  $\psi_2 = 97\%$ . шкала времени и константы процессов в мин. По оси ординат логарифмический масштаб.

Из того, что измеренные в <sup>1/</sup> и в данной работе зависимости количества сорбированной/десорбированной/ воды от времени хорошо описываются уравнениями /1/ или /2/ следует, что кинетика изучаемых процессов является кинетикой первого порядка <sup>8/</sup>.

Из таблицы видно, что постоянные времена для сорбции воды больше, чем для десорбции практически для всех образцов и при всех условиях экспериментов. Это, по-видимому, означает, что энергия активации процесса сорбции больше, чем десорбции.

Постоянные времена ( $\tau_2$ ) для сорбции воды мультислойми из яичного лецитина при  $T = 18^\circ\text{C}$ ,  $\psi_1 = 18\%$  и  $T = 24^\circ\text{C}$ ,  $\psi_1 = 38\%$  существенно различаются и равны соответственно 41 и 10 мин. В работах <sup>7,8/</sup> показано, что адсорбционные изотермы для таких структур хорошо соответствуют БЭТ-изотерме <sup>9/</sup>, описывающей полислойную адсорбцию, с лэнгмюровским механизмом сорбции. Можно показать, что в таком случае постоянные времена процесса сорбции не зависят от начального значения влажности. Однако начальное

Таблица

Постоянные времени процессов сорбции и десорбции воды липидными мультислоями и условия процессов ( $\psi_1$ ,  $\psi_2$  и  $T$ ).

Липид (мульти- ламеллярная липидная структура)	Постоянные вре- мени сорбции (в минутах)	Постоянные вре- мени десорбции (в минутах)	$\psi_1$ (в %)	$\psi_2$ (в %)	$T$ (в °C)
Яичный лецитин	$\tau_1 = 4,7;$ $\tau_2 = 41$	$\tau = 6,0$	18	97	18
Яичный лецитин	$\tau = 10$	$\tau = 3,3$	30	97	24
Дипальмитоил- лецитин с CsCl (Имоль:Имоль)	$\tau_1 = 3,3;$ $\tau_2 = 14$	$\tau = 14$	18	97	18
Дипальмитоил- лецитин с CsCl (Имоль:Имоль)	$\tau_1 = 2,7;$ $\tau_2 = 14$	$\tau = 8$	38	97	24
Дипальмитоил- лецитин	$\tau = 9,0$	$\tau = 6,7$	38	97	24

состояние мембраны, а именно состояние углеводородных цепей, различно в этих двух случаях и соответствует "твердой"  $L_{\beta}$ -фазе при  $T = 18^{\circ}\text{C}$  и "жидкой"  $L_{\alpha}$ -фазе при  $T = 24^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, различие в наблюдаемых постоянных времени может быть связано с большим значением  $\tau$  для  $L_{\beta}$ -фазы и с перестройкой из  $L_{\beta}$  в  $L_{\alpha}$ -фазу за время порядка 41 мин, поскольку конечное состояние образца одно и то же в обоих случаях.

Молекулы яичного лецитина и дипальмитоиллецитина имеют одинаковые полярные головки, но отличающиеся углеводородные цепи. У яичного лецитина присутствует ненасыщенный жирнокислотный остаток, а у дипальмитоиллецитина - насыщенный. Постоянные времена сорбции воды для этих образцов, в том случае, если сорбция начинается из  $L_{\beta}$ -фазы, равны 41 и 9,0 мин соответственно, что, по-видимому, связано с различием в составе углеводородных цепей.

Известно<sup>10/</sup>, что неорганические катионы модифицируют состояние полярной головки липида. Действительно, для образцов из дипальмитоиллецитина и дипальмитоиллецитина в присутствии CsCl наблюдаются различные постоянные времена процессов сорбции и десорбции. Введение CsCl приводит к увеличению постоянных вре-

мени сорбции /десорбции/, т.е. повышает активационные барьеры этих процессов. Эти данные находятся в качественном соответствии с установленным: при изучении адсорбционных изотерм влиянием состояния углеводородных цепей и полярных головок на сорбцию воды мультислойными липидными структурами<sup>11/</sup>.

Так же, как и в<sup>1/</sup>, постоянные времена сорбции /десорбции/ воды, полученные в данной работе, нельзя объяснить диффузией воды в мультислоях и, по-видимому, скорости процессов сорбции и десорбции воды определяются перестройкой структуры бислоя.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе установлено, что кинетика сорбции /десорбции/ воды мультислойными липидными структурами - первого порядка, и подтверждены выводы работы<sup>1/</sup> о том, что постоянные времена этих процессов не определяются диффузией воды. По-видимому, целью дальнейшей работы должен быть совместный анализ кинетики и известных данных<sup>7,8/</sup> по адсорбционным изотермам, что может дать дополнительные сведения для выяснения механизма сорбции /десорбции/ воды мультислойными липидными структурами.

Кроме того, получены данные о влиянии фазового состояния структуры, полярных головок и углеводородных цепей липидов на кинетику сорбции /десорбции/ воды мультислойными липидными структурами качественно согласующиеся с выводами, содержащимися в<sup>11/</sup>.

Авторы выражают свою признательность В.Г.Ивкову и Ю.М.Останичу за полезные обсуждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, Р14-84-862, Дубна, 1984.
2. Балагуров А.М., Горделий В.И. В сб. "Краткие сообщения ОИЯИ", № 1-84, Дубна, с.23.
3. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, 3-84-291, Дубна, 1984.
4. Yeager M.J. In: Brookhaven Symposium No. 27, 1976, Y11-80.
5. Worcester D.L., In: Biological Membranes, 1976, vol.3, p.10.
6. "Основные формулы физики", ИЛ, М., 1957, с.555.
7. Elworthy P.U. J.Chem.Soc., 1961, 1961, p.5385.
8. Elworthy P.U. J.Chem.Soc., 1962, 1962, p.4897.
9. Brunauser S.P., Emmert P.H., Teller E. Am.Chem.Soc., 1938, 60, p.309.
10. "Биологические мембраны", Атомиздат, М., 1978, с.131.
11. Jendrasiak G.L., Nasty J.H. BBA, 1974, 337, p.79.

Рукопись поступила в издательский отдел  
13 мая 1985 года

Балагуров А.М., Горделий В.И., Ягужинский Л.С. P19-85-350  
Исследование кинетики сорбции и десорбции воды  
мультиламеллярными липидными структурами

В исследованиях на нейтронном дифрактометре сорбции /десорбции/ воды мультиламеллярными липидными структурами из яичного лецитина и дипальмитойллецитина установлено, что кинетика этих процессов первого порядка. Показано, что постоянные времени изучаемых процессов зависят от фазового состояния структур, а также от состояния области полярных головок и углеводородных цепей липидов.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1985

Перевод Т.Ф.Дроздовой

Balagurov A.M., Gordelij V.I., Yaquzhinskij L.S. P19-85-350  
Study of the Kinetics of Sorption and Desorption  
of Water by Multilamellar Lipid Structures.  
Sorption and Desorption of H<sub>2</sub>O by Structures  
from Dipalmitoyllecithin and Egg Lecithin

The kinetics of sorption (desorption) of water by multilamellar lipid structures from egg lecithin and dipalmitoyllecithin was investigated with the neutron diffractometer and established to be the first order kinetics. The time constants of the processes under investigation were shown to depend on the phase state of the structure as well as on the state of the area of polar head-groups and hydrocarbon chains of lipids.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1985