

Шкавро З.Н.

ВОДА В ФИЗИКОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ТРАНСМЕМБРАННОГО ПЕРЕНОСА

Институт Коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины (г. Киев)

Представлены результаты экспериментальных исследований, и данные литературы, на основании которых рассмотрены свойства талой, кипяченой, щелочной воды и влияние их на процессы трансмембранного переноса.

Ключевые слова: вода, мембрана, температурный режим, водородные связи, полипептиды.

Биологические процессы осуществимы при непосредственном участии воды. И это, очевидно даже не специалистам, например, часто цитируемый А. Сент-Экзюпери в художественной форме восторженно определил - «Вода – ты сама жизнь». Приведено высказывание не физика или химика, а писателя-летчика, чтобы подчеркнуть всеобщий интерес людей как потребителей воды к ее свойствам и характеристикам, определяющим чистоту и полезность для биологических объектов. Потребление воды любой биологической клеткой или выведение из нее, это мембранный процесс. Поэтому вопросы влияния свойств воды на транспорт ее в живую клетку остаются актуальными. Прежде чем их рассматривать, остановимся на некоторых свойствах воды, более подробно представленных в [1-3].

Свойства воды как молекулярной системы в первую очередь зависят от качественных характеристик ее молекул. Строение структуры молекул воды придает им свойство диполя и поэтому они способны ориентироваться и взаимодействовать между собой противоположно заряженными полюсами благодаря электростатическим силам. Кроме того, молекулы воды могут объединяться посредством водородных связей. Аналогичным способом молекулы воды взаимодействуют с другими веществами. Указанные свойства молекул превращают воду в жидкую динамичную молекулярную систему, состоящую из подвижных ассоциатов и мерцающих кластеров. Молекулы воды, объединенные водородными связями, представляют собой ажурную пространственную структуру. Но, вода как самоорганизующаяся молекулярная система не только ассоциативна, а одновременно и неоднородна. Структурные связи в ажурной системе и кластерах постоянно разрываются, восстанавливаются, переориентируются вследствие диффузии, обусловленной тепловым движением. Неоднородность (молекулярной системы – вода) обусловлена содержанием в ней различных примесей. В зависимости от степени их дисперсности концентраций вода являет собой разбавленные или концентрированные истинные и коллоидные растворы, суспензии, эмульсии. Молекулярные взаимодействия в них зависят от химической природы примесей и внешних условий (температуры, давления, силовых полей).

Исследователей и потребителей интересуют свойства воды, позитивно влияющие на живую природу. В этой связи в научной и популярной литературе обсуждается стимулирующее действие талой воды на биологические процессы. Данный эффект чаще объясняют, упорядоченной структурой льда, считая что она в таком виде необходима живой клетке. Вероятно, этот вывод основан на том, что похожие микроструктуры с водородными связями характерны для клеток живой природы. Но, поскольку известно, что замораживание есть один из методов очистки и опреснения воды, нами было показано [2], что для живой клетки (в трансмембранных переносах) важна степень чистоты воды (допустимы примеси только служащие субстратом клетки). Гидратные ассоциаты и водородные связи образуются во внутриклеточных тканях после поступления молекул или ионов воды в клетку. Убедительным подтверждением такого вывода, служат результаты авторов работы [4], полученные по активирующему влиянию кипяченой воды на биологические процессы. А, как известно межмолекулярные структуры в процессе кипячения разрушаются. Но, сами авторы, получив положительные результаты повышения транспорта кипяченой воды в клетку, восприняли их как удивительный парадокс. Возможно потому, что, как биологи, с доверием приняли гипотезу о важности предварительно упорядо-

ченной молекулярной структуры воды при потреблении ее живыми организмами. Несколько ниже остановимся на этом важном, эксперименте подробнее. А пока отметим весьма ценные результаты и выводы исследований по влиянию температурного режима на свойства воды представленные в работе [1]. Авторы указывают, на неоднозначный отклик разных биообъектов на потребление талой воды. Установлено, что чистой воде свойственно переохлаждение, например кипяченая вода не замерзает при минус 7°C. Выявлена обратная зависимость между скоростью замерзания воды и вытеснением из нее примесей. Обнаружен эффект накопления в талой воде редких элементов, ионов аммония и фтора, которые способны образовывать водородные связи с молекулами воды. Снег и пресноводный лед адсорбируют из воздуха NH₃, SO₃, N₂O₅ [1].

Вода как молекулярная система и сильный растворитель всегда имеет те или иные примеси. Часть молекул воды диссоциированы, и находятся в ней в виде ионов. Они тоже нарушают континуальную структуру водородных связей в воде. В нейтральном растворе концентрации водородных H⁺ и гидроксильных OH⁻ ионов равны. Известно, что H⁺ = OH⁻ = 10⁻⁷ г-ион/дм³. Отсюда активную реакцию воды оценивают водородным показателем - рН. Который представляет собой десятичный логарифм концентрации водородных ионов рН = -lg [H⁺]. Нейтральные растворы характеризуются рН = 7, кислые меньше 7, а щелочные больше 7.

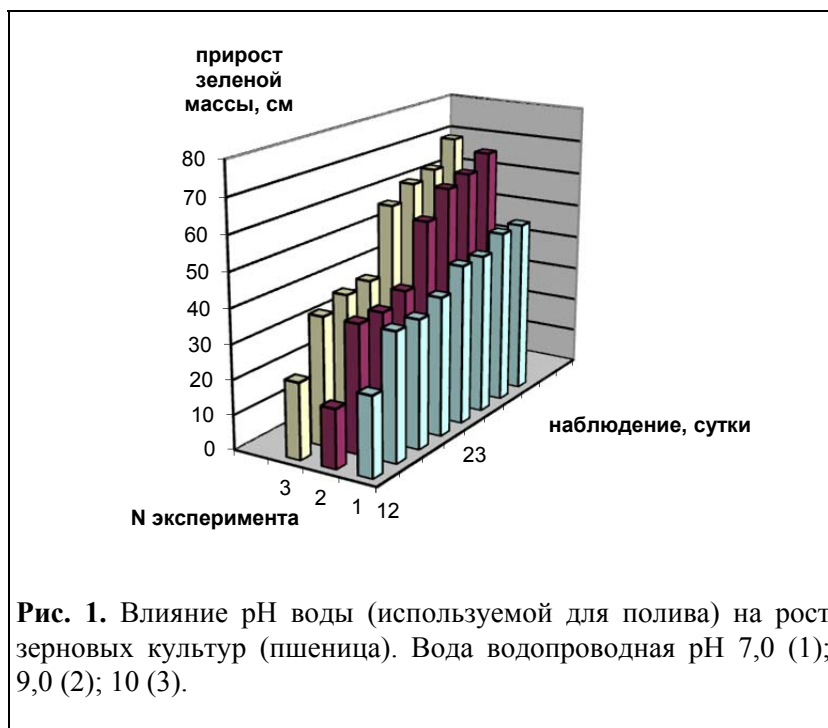
Экспериментальные исследования по влиянию талой и кипяченой воды на биообъекты проведены [1, 4] с использованием растений. Поэтому нами также проведены экспериментальные исследования с использованием растений (злаковых) по влиянию рН воды на прорастание зерен и прирост зеленой массы.

Злаковые культуры выбраны, поскольку известно, что для повышения их урожайности практикуют подщелачивание почвы [5]. Потому нами в лабораторных условиях проведены исследования по влиянию рН воды, используемой для их полива. В эксперименте, зерна пшеницы, после калибровки, высевали в грунт, в каждом опыте по 30 зерен. Эксперименты под № 1, 2, 3 в каждом по три ящика. Растения измеряли посуточно. Полив проводили водопроводной водой (контроль № 1), и водопроводной водой с коррекцией рН добавлением к ней СаО (№ 2, 3).

Результаты исследований представлены на рис. 1.

Как видно из графиков, количество зеленой массы зерновых культур увеличивается (по сравнению с контролем № 1 - рН 7) при поливе растений щелочной водой №- рН 9 и №- рН 10. Аналогичная зависимость получена по прорастанию зерен. Стимуляцию роста зерновых культур можно связать с усилением трансмембранного потока воды и питательных элементов. Пока трудно ответить каков механизм данного процесса, поскольку исследование живых объектов связано с определенными трудностями. Полученные нами результаты на искусственных полимерных мембранах ОПМН-П подтверждают увеличение производительности трансмембранного потока при рН выше 9 (рис. 2).

Производительность процесса I_v ультра-



фильтрации определяли по формуле:

$$I_v = \frac{V}{S \cdot t},$$

где V – объем воды (дм^3), прошедшей сквозь мембрану площадью S (м^2) за время фильтрации t (ч) [6].

В искусственной мембране повышение ее проницаемости можно объяснить конфигурационными изменениями пор мембраны в щелочной среде. Размер пор при повышении рН несколько увеличивается, что схематически отражено на рис. 3.

Естественно в биологических мембранах более сложные зависимости трансмембранного переноса и требуются дополнительные исследования для объяснения влияния рН среды на этот процессы.

Как отмечалось, часто стимуляцию биологических процессов талой водой связывают с упорядоченностью структуры льда. Талая вода, какое то время сохраняет такую структуру, и считается, что клетка в готовом виде поглощает воду необходимой структуры. Ранее нами было показано, что замораживание воды это один из методов ее очистки от примесей (солей, газов, молекул дейтерия и т. д.) [2]. А для биологических клеток важны отдельные молекулы воды без примесей. Или ионы, гидратированные молекулами воды необходимые и транспортируемые в клетку для осуществления метаболических процессов. Чем более разупорядочена молекулярная система, тем проще (меньше энергии требуется) для выделения отдельной ее молекулы или иона H^+ и OH^- при поглощении биологической клеткой. При использовании биообъектами воды для транспорта, гидратации других ионов или молекул так же требуются одиночные молекулы. Подтверждением такого вывода служат результаты работы [4]. Ее авторы при изучении водного обмена растений, проводили сравнение, используя показатель водопоглощения (способность клеток растения впитывать воду) в исследованиях с кипяченой, талой и водопроводной водой.

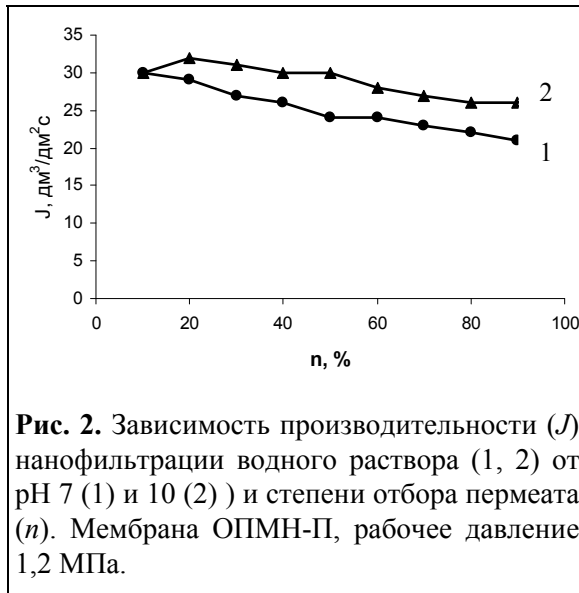


Рис. 2. Зависимость производительности (J) нанофильтрации водного раствора (1, 2) от рН 7 (1) и 10 (2) и степени отбора пермеата (n). Мембрана ОПМН-П, рабочее давление 1,2 МПа.

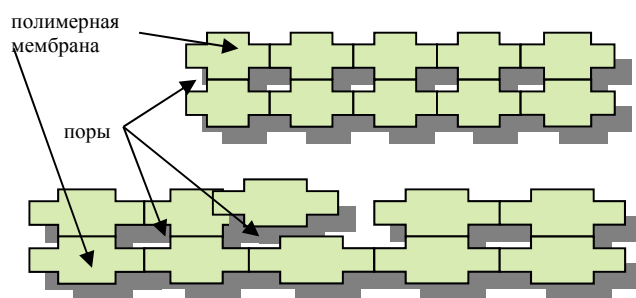


Рис. 3. Схематическое изображение изменения структуры пор мембраны под влиянием рН среды.

Методика определения показателя водопоглощения следующая: срезали лист растения, быстро взвесив на торсионных весах, погружали в стакан с водой, а спустя час извлекали и промокнув фильтровальной бумагой опять взвешивали. Вычисляли поглощение воды в процентах относительно начального веса. Исследования проводили, используя воду талую, кипяченую (быстро охлажденную до 20°C). Контролем служила водопроводная вода, которую не подвергали обработке.

Необходимо отметить, что, как и следовало ожидать, авторы [4] получили результаты, которые подтверждают высокую проникающую эффективность деструктурированной и прак-

тически чистой (с минимальными примесями воды). В кипяченой воде разрушены ассоциаты ее молекул, и при быстром охлаждении они еще не реконструированы. Одиночные молекулы легко проникают внутрь клетки.

Важна предыстория эксперимента. Как пишут авторы [4] «Биофизические исследования показали, что вода в живом организме отличается повышенной степенью структурной упорядоченности по сравнению со структурой свободной воды при той же температуре. Отсюда можно ожидать, что талая вода в большей степени соответствует по своему строению воде в организме, чем обычная вода». Поэтому они в экспериментах по влиянию талой воды на водопоглощаемость листьев использовали кипяченую воду, для сравнения и подтверждения общепринятого взгляда на талую воду.

Экспериментально установлено [4] (при температуре воды 20°C) поглощение воды, клетками срезанных листьев в процентах к его сырому весу: водопроводная вода (контроль) – 3,5%; талая вода – 5,65; вода кипяченая 1 мин – 9,30; вода кипяченая 15 мин – 10,30. Восприняв [4] данные собственного эксперимента как парадокс, исследователи искали ему объяснение. Достоверность полученных данных подтверждена их многократностью. Эксперименты проводились не только многократно, но и варьировались разнообразные листья — комнатных, полевых растений, злаковых, деревьев. В поиске ответа авторы [4] пришли к выводу, что дегазация воды в процессе кипячения обеспечивает такую высокую ее поглощающую способность живыми клетками.

Следует отметить, газы вносят свой вклад в переструктуризацию молекулярной системы – вода, и процесс разрушения водородных связей. Но, это не столь важно, поскольку в кипяченой воде межмолекулярные структуры полностью разрушаются. А значит скорость переноса мембраной одиночных молекул выше.

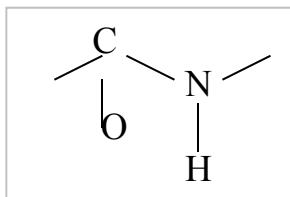
Что касается талой воды. В природе вода, испаряясь (в виде одиночных молекул) поднимается, образуя облако и достигая высоты низких температур, конденсируется и выпадает на землю в виде снега или дождя (практически чистой воды). Дождевая или снеговая вода характеризуется как мягкая (без примесей). Поскольку кристаллы льда формируются из молекул воды, и в этом процессе, происходит вытеснение инородных молекул. Примеси в дождевой воде отсутствуют и только постепенно, контактируя с воздухом и почвой, она насыщается различными примесями.

Как известно вода замерзает при температуре – 4°C, а кипяченая вода замерзает при более низких температурах – 7°C. Чистая вода в капиллярах может переохлаждаться до минус (40-70°C) [1]. Что очень важно для биологических объектов.

Учитывая, что свойства воды в объеме и на поверхности отличаются, отметим, что химические свойства поверхности мембраны и размер ее пор влияют на ориентацию и взаимодействия с молекулами воды. Мембраны клетки способны регулировать свою проницаемость и избирательность при химических или физических изменениях во внешней и внутренней среде. Как показано в работе [1] катионы поверхности мембраны, например – калия, обуславливают положительный заряд мембраны снаружи клетки. Под внешним воздействием катионов (ионы калия) могут отщепляться, и заряд такого участка мембраны становится электроотрицательным. Что есть раздражителем для соседних участков мембраны и деполяризует их. Так возникает биоток - распространение электроотрицательности по мембране. Затем ионы калия, опять адсорбируясь на мембране, придают ей положительный исходный заряд. Волна деполяризации чередуется с волной восстановления. Биоток, меняя проницаемость мембран для заряженных веществ, создает условия для их проникновения сквозь мембраны и контакта с ферментами. Поверхности соседних клеток, тоже образованы аналогичными мембранами. Биоток движется и по ним, распространяясь от клетки к клетке. Как пишут авторы этой работы, биотоки растительной клетки пока еще мало изучены, но ясно, что они являются способом сигнализации, в растительной клетке. Запускают одни химические реакции и тормозят другие. Метаболизм осуществляется с участием биологических катализаторов (ферментов). Ферменты активизируются под действием тех или иных неорганических катионов: K, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺. Биоток включает в действие определенные ферменты, регулируя обмен веществ в клетке [1].

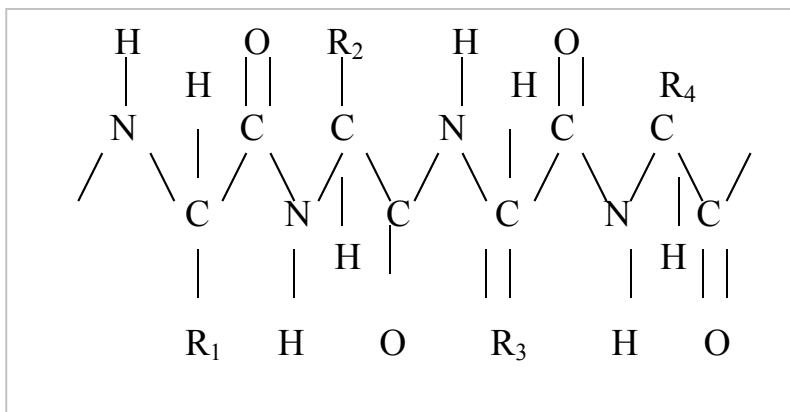
Учитывая, что в составе биологических мембран 30-50% воды, трансмембранный перенос связывают с конвективным потоком.

Роль воды и водородных связей в биополимерах (белковых веществах) рассмотрим на примере высокомолекулярных полипептидов структура которых включает α-аминокислоты. Общая формула аминокислот: $RCHNH_2COOH$. В них символом R обозначены аминокислотные остатки. Структура пептидной связи аминокислот следующая:

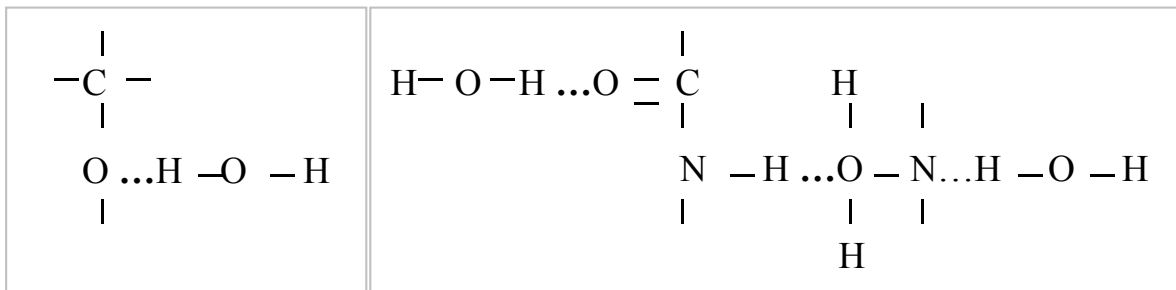


Несколько аминокислот, объединяясь посредством пептидных связей, образуют полимерную структуру — полипептид.

Структура полипептидных соединений:



Полярные группы белка гидратируются, поскольку атомы кислорода и азота пептидов могут образовывать водородные связи при взаимодействии с водой:

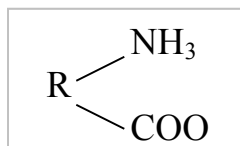


Кроме того, аминокислотные остатки R, могут иметь в боковых цепях гидрофильные (любящие воду) группы. Посредством таких групп они тоже способны взаимодействовать с водой [6].

Процесс денатурации белков связан с разрушением пептидно-водородных связей. Как установлено [7, 8] деструкция белковых структур наступает при небольшом их нагревании и живая клетка погибает. Вместе с тем охлаждение до абсолютного нуля не нарушает структуру белковых молекул и при оттаивании жизненные функции возобновляются. Данное свойство вероятно можно объяснить тем, что пептидно-водородные структуры подобны молекулярным структурам льда с водородными связями. Они фиксированы (в твердой фазе) при низких температурах (лед), и становятся лабильными при таянии льда (в жидкой воде) и полностью разрушаются при превращении воды в пар (газ). В живой клетке структурные связи фиксированы. Они могут изменяться под воздействием ферментов и pH среды.

Известно, аминокислоты относятся к амфотерным веществам, поскольку могут иметь свойства кислот в силу наличия аминогруппы NH_2 , и оснований благодаря карбоксильной группе – $COOH$ [9].

Ион аминокислоты в нейтральной форме:



Таким образом свойства таких биологических объектов сильно зависят от pH среды. В щелочной среде ион аминокислоты несет отрицательный заряд, а в кислой - положительный.

В продолжение исследований, при изучении трансмембранного переноса в мембранах живой клетки следует исходить из теории состояния воды в порах (капиллярные явления). Учитывать в комплексе химизм (влияющий на селективность), и гидродинамику транспорта ионов и молекул воды в мембранных процессах. Проводить анализ, опираясь на основные теории, используемые при изучении воды. Статистическая теория электролитов, предложенная И. Юхновским, которая позволяет учитывать различного рода взаимодействия в растворах [1]. Теория ДЛФО (Дерягина, Ландау, Фервейя, Овербака) учитывает баланс сил притягивания и отталкивания сближающихся частиц при их взаимодействии [3]. Для исследования свойств воды в порах мембран используют метод вычислительного эксперимента, Монте-Карло и молекулярной динамики которые служат для описания свойств жидкости и расчета статистических средних физических величин [1].

Л и т е р а т у р а :

1. Антонченко В., Давыдов А., Ильин В. Основы физики воды. - К.: «Наукова думка», 1991. – 668 с.
2. Шкавро З. Физико-химические свойства воды в контексте метаболизма живой клетки // Физика сознания и жизни, космология и астрофизика. – 2011. - №3.
3. Кульский Л. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. - К. «Наукова думка», 1980. – 561 с.
4. Зелепухин В. Д., Зелепухин И. Д. Ключ к живой воде. - Алма-Ата: Изд-во Кайнар, 1980. – 104 с.
5. Технології підвищення врожайності. - 2014.
6. Брик М. Т. Енциклопедія мембран. - К., 2006. - С. 197-202.
7. Нагакагаки М. Физическая химия мембран. – М.: Мир, 1991. – 254 с.
8. Химический состав клетки. - <http://biologiyavklasse.ru/ximicheskij-sostav-kletki.html>. - 2011.
9. Митрофанов П. Практикум по физической и коллоидной химии. - М., 1950. – 183 с.

Статья поступила в редакцию 16.06.2015 г.

Shkavro Z.N.

The water in physical and chemical processes of transmembrane transfer

There are presented the results of experimental studies and literature data on the basis of which are considered the properties of melt, boiled, alkaline water and their influence on the transmembrane transfer processes.

Key words: water, membrane, temperature, hydrogen bonds, polypeptides.