

УДК 637.5

Влияние солей сильных электролитов на гидратацию и изоэлектрическую точку белков

Кострова М.Г., mariya.kostrova@inbox.ru

д-р техн. наук, проф. Мурашев С.В. s.murashev@mail.ru,

Университет ИТМО

Институт холода и биотехнологий

921002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

Действие сильных электролитов на белки вызывает эффекты физико-химической и биохимической природы, тесно взаимосвязанные между собой, поскольку они обусловлены взаимодействием белков с ионами. Особенности взаимодействия белка с ионами, несущими равную величину заряда, как в случае ионов Na^+ и K^+ , определяются поверхностной плотностью заряда ионов. Благодаря большей плотности заряда ионов натрия вокруг них образуется более плотная и стабильная гидратная оболочка. Она препятствует электростатическому притяжению ионов натрия к отрицательно заряженным группам на поверхности белка. А ионы калия со слабыми гидратными оболочками обладают способностью лучше притягиваться к противоположно заряженным группам белка. В результате различной способности ионов притягиваться к противоположно заряженным группам смещается изоэлектрическая точка белка. В присутствии NaCl изоэлектрическая точка белков смещается в кислую сторону, а в присутствии KCl изоэлектрическая точка белков смещается в щелочную сторону.

Ключевые слова: сильные электролиты, радиус ионов, поверхностная плотность заряда ионов, гидратация белков, изоэлектрическая точка.

The influences of strong electrolytes salts to hydration and isoelectric point of proteins.

Murashev S.V. s.murashev@mail.ru,

Kostrova M.G., mariya.kostrova@inbox.ru

University ITMO

Institute of Refrigeration and Biotechnologies

191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

The action of strong electrolytes on proteins causes effects of physical-chemical and biochemical character, which are interrelated with each other closely, because they are conditioned by interaction between proteins and ions. Particularities of interaction between protein and ions, having equal ion charge, for example ion Na^+ and K^+ , are determined by surface density of ion charge. Because of more surface density of sodium ion charge more dense and stabile hydration shell forms around them. It impedes electric attraction of sodium ions to negative charged groups on surface of protein. And potassium ions with weak hydration shell have an aptitude to attract to opposite charged groups of protein much better. Due to different aptitude of ions to attract to opposite charged groups isoelectric point of protein moves out. Isoelectric point of protein moves out to acid direction in presence of NaCl , isoelectric point of protein moves out to alkaline direction in presence of KCl .

Keywords: strong electrolytes, ionic radius, surface density of ion charge, hydration of proteins, isoelectric point.

Взаимодействие белков мышечной ткани с ионами входящими в состав солей сильных электролитов имеет большое значение в технологии переработки мяса и производства мясных изделий. Эти взаимодействия, например, имеют значение при измельчении мышечной ткани или при посоле.

В мышечной ткани существует распределение ионов между внутриклеточным пространством и межклеточной средой. Внутри клеток находятся преимущественно ионы калия, а в межклеточном пространстве ионы натрия и хлора, в совокупности эти ионы образуют две пары солей сильных электролитов – KCl и NaCl.

Поэтому в естественном состоянии внутри мышечных волокон из одновалентных ионов, входящих в состав сильных электролитов, в среде окружающей белки находятся только ионы калия. При измельчении в результате разрушения клеточной структуры мышечной ткани ионное окружение белков существенно изменяется. В окружении белков оказываются уже не только ион калия, но также натрия и хлора. При посоле концентрация определенных ионов увеличивается, и соотношение ионов изменяется.

Для ионов натрия и калия характерен антагонизм действия. Поэтому пары ионов $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ и $\text{K}^+ + \text{Cl}^-$ по разному воздействуют на белки. Кроме того, в результате антагонизма действия при определенных соотношениях ионов могут возникнуть уравновешенные (эквilibрированные) растворы. В результате возникает сложная совокупность эффектов воздействия ионов на белки. В связи с этим необходимо рассмотреть теоретические аспекты взаимодействия одновалентных ионов с белками.

За пределами данного рассмотрения останется взаимодействие белков с двухвалентными ионами, которые также присутствуют в мышечной ткани и дополнительно могут в нее вводиться.

Из двухвалентных ионов при разрушении клеточной структуры мышечной ткани на свойства белков могут повлиять, прежде всего, ионы кальция. С их участием происходит образование актомиозина, и изменяются такие важнейшие свойства как pH и зависящая от нее влагосвязывающая способность белков.

Из двухвалентных анионов внутриклеточной жидкости большое значение принадлежит фосфатным ионам HPO_4^{2-} , способным переходить в однозарядные ионы H_2PO_4^- . Фосфатные ионы регулируют взаимодействие актина и миозина как непосредственно, так и косвенно связывая ионы кальция.

Белки принято подразделять на глобулярные, фибриллярные и мембранные. Каждая группа этих белков имеет свою специфику. В данной работе под белками понимаются, прежде всего, миозин и актин, от функционально-технологических свойств которых зависит качество и выход мясных изделий.

Белок несет на своей поверхности кислотные и основные группы, которые в ионизированном состоянии содержат отрицательный и положительный заряды, соответственно. К носителям отрицательного заряда относятся диссоциированные карбоксильные группы ($-\text{COO}^-$), а положительно заряжены – аминогруппы ($-\text{NH}_3^+$). В изоэлектрической точке положительные и отрицательные заряды белка уравновешены. Смещение влево или вправо от изоэлектрической точки вызывает изменение соотношения положительных и отрицательных зарядов белка. Сдвиг в щелочную область приводит к преобладанию отрицательного заряда, а в кислую положительного заряда. Наличие преобладающего отрицательного или положительного заряда является причиной гидратации белка.

Взаимодействие заряженных групп белка с ионами, присутствующими в водной среде, и несущими равные по величине положительные или отрицательные заряды определяется радиусом ионов. Входящие в состав таких сильных электролитов, как NaCl и KCl ионы Na^+ , K^+ и Cl^- имеют противоположные, но равные по величине заряды, и разную величину радиуса – ион натрия имеет меньший радиус, у хлора наибольший ионный радиус [1].

При равной величине заряда и меньшем радиусе ионы натрия имеют большую плотность поверхностного заряда, по сравнению с ионами калия и особенно хлора. Благодаря большей плотности поверхностного заряда вокруг ионов натрия образуется более плотная и стабильная гидратная оболочка, в то время как вокруг ионов калия и хлора с большими радиусами и следовательно меньшей поверхностной плотностью заряда возникают более тонкие и менее стабильные гидратные оболочки, что выражается в меньшем времени оседлой жизни молекул воды в гидратных оболочках ионов калия и хлора (рис. 1).

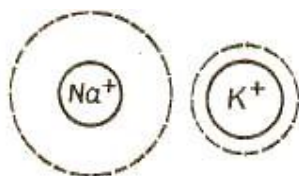


Рис. 1. Ионы Na^+ и K^+ (обозначены сплошной линией) и окружающие их гидратные оболочки (обозначены пунктиром)

Массивная гидратная оболочка препятствует электростатическому притяжению ионов натрия к отрицательно заряженным группам на поверхности белка, и компенсации их заряда. В то время как ионы калия и хлора с тонкими гидратными оболочками обладают способностью лучше притягиваться и, следовательно, разряжать противоположно заряженные группы белка в гораздо большей степени (рис. 2).

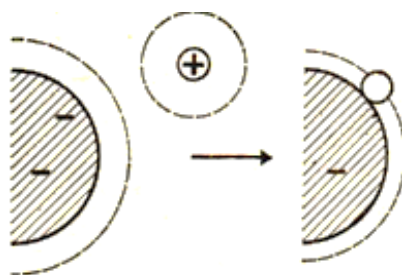


Рис. 2. Разряжающее действие катиона на белок, несущего суммарный отрицательный заряд, что вызывает уменьшение гидратации белка

На поверхности белка может происходить адсорбция гидратированного иона (рис. 3). Если адсорбцию вызывает кулоновское притяжение катиона к белку в целом имеющему отрицательный заряд, то ее следует рассматривать как промежуточный этап процесса, который в итоге завершится разряжающим действием катиона на белок. В результате суммарный отрицательный заряд белка уменьшится и сократится его гидратация (рис. 2). С изменением зарядового состояния белка связано изменение положения его изоэлектрической точки.

Если адсорбция гидратированного иона на поверхности белка не связана с сильным кулоновским притяжением противоположно заряженных ионов, то она не может существенно повлиять на гидратацию белка. Процессы физической адсорбции-десорбции имеют не специфический, обратимый и динамический характер.

Не специфичность и обратимость в данном случае проявляются в том, что молекулы воды из гидратной оболочки катиона (рис. 3), контактирующие с гидратационной водой белка, могут быть легко удалены вместе с ионом и замещены водой не связанной с какими-либо частицами.

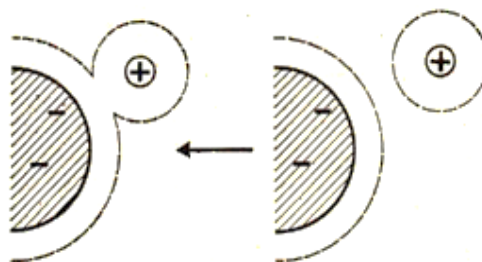


Рис. 3. Адсорбция гидратированного иона на поверхности белка, как обратимый, не специфический и динамический процесс

В результате различной способности ионов, присутствующих в среде окружающей белок, притягиваться к его противоположно заряженным группам, изменяется заряд белка и смещается его изоэлектрическая точка. Так в присутствии хлористого натрия изоэлектрическая точка белков смещается в кислую сторону. Это связано с тем, что ионы натрия имеют плотную гидратную оболочку, мешающую притяжению к отрицательно заряженным карбоксильным группам, вследствие чего отрицательный заряд на поверхности белка сохраняется.

В то время как ионы хлора, напротив, в большей степени притягиваются к положительно заряженным группам $-\text{NH}_3^+$, и нейтрализуют их заряд на поверхности белка. Вследствие чего происходит увеличение отрицательного заряда поверхности белка. Для достижения нового изоэлектрического состояния в слабом растворе хлорида натрия необходимо уменьшения отрицательного заряда, а это возможно только при смещении в более кислую сторону.

Ионы калия, обладающие слабой гидратной оболочкой легче, чем ионы натрия притягиваются к отрицательно заряженным карбоксильным группам на поверхности белка и компенсируют их заряд. В результате увеличивается положительный заряд белка, для уменьшения которого и достижения нового положения изоэлектрической точки необходимо смещение в щелочную область.

Положительный заряд, который вносят ионы калия к отрицательным группам белка, изменяет баланс электростатических сил в молекуле белка, что непосредственно влияет на его конформацию и оказывает активирующее действие на определенные ферменты.

Выводы

Показано влияние одновалентных ионов щелочных металлов, образующие соли сильные электролиты, на зарядовое состояние белков и смещение, вследствие этого, их

изоэлектрической точки. Под влиянием хлорида натрия изоэлектрическая точка смещается в кислую область.

Особенный интерес могут представлять эффекты, связанные с антагонизмом ионов калия и натрия и образованием уравновешенных растворов.

Изменение положения изоэлектрической точки влияет на гидратацию белков. Указанные эффекты действуют на состояние мышечных белков (прежде всего миофибриллярных) и проявляются при измельчении мясного сырья и при посоле.

Список литературы

1. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 2. – М.: Химия, 1974. – 688 с.
2. Мурашев С.В., Воробьев С.А. Жемчужников М.Е. Физические и химические причины возникновения красного цвета мяса. Процессы и аппараты пищевых производств, 2010, №1. – С. 61-68.
3. Мурашев С.В., Воробьев С.А. Обработка свежего мяса аминокислотными лигандами для стабилизации цвета. Мясная индустрия – 2010, №10. – С. 38-40.
4. Жемчужников М.Е., Мурашев С.В. Влияние лактатов натрия и кальция на сохранение цвета мясного сырья. Мясная индустрия – 2010, №11. – С.62-64.
5. Мурашев С.В., Жемчужников М.Е. Исследование цветовых характеристик мясного сырья для оценки антиокислительных свойств дрожжевого экстракта. Все о мясе – декабрь, 2010, № 6. – С. 52-57.
6. Мурашев С.В., Воробьев С.А. Жемчужников М.Е. Моделирование цветовых переходов между формами миоглобина. Процессы и аппараты пищевых производств. 2011. № 2. С. 239-247.
7. Воробьев С.А., Мурашев С.В. Использование газовых сред для стабилизации цвета мяса. Мясная индустрия –2011, №8. – С. 52-54.
8. Мурашев С.В., Воробьев С.А. Жемчужникова М.Е. Влияние обработки охлажденного мяса на корреляцию между рН и красным цветом. Всё о мясе. – 2012, №3. – С. 38-41.
9. Мурашев С.В. Влияние структурообразования на связывание воды и механические свойства мясных систем. Процессы и аппараты пищевых производств. 2012. № 2. С. 162-166.
10. Мурашев С.В. Влияние разрушения структуры коллагена на гидрофильные свойства продуктов этого процесса. Процессы и аппараты пищевых производств. 2013. № 2.
11. Мурашев С.В., Воробьев С.А. Способ стабилизации цвета свежего мяса. Патент РФ № 2410980. Заявл. 21.09.2009. Опубл. 10.02.11. Бюл. № 4.
12. Мурашев С.В., Жемчужников М.Е. Способ стабилизации цвета свежего мяса. Патент РФ № 2416917. Заявл. 21.09.2009. Опубл. 27.04.11. Бюл. № 12.
13. Мурашев С.В. Влияние разрушения структуры коллагена на гидрофильные свойства продуктов этого процесса // Процессы и аппараты пищевых производств. 2013 № 2.
14. Мурашев С.В. Осмотически связанная вода // Процессы и аппараты пищевых производств. 2013 № 2.