

А.А. ГУСЛІСТИЙ,¹ О.Д. СТОЛЯРИК,² О.В. ХОРОЛЬСЬКИЙ³

¹ Центр сімейної медицини “Амедика”

(Вул. Семена Палія, 103-Б, Одеса 65123; e-mail: aguslisty@gmail.com)

² Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65026; e-mail: adiabata384@gmail.com)

³ Полтавський національний педагогічний університет імені В.Г. Короленка

(Вул. Остроградського, 2, Полтава 36003; e-mail: khorolskiy.alexey@gmail.com)

ПОДІБНІСТЬ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАКРОМОЛЕКУЛ АЛЬБУМІНУ ТА МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПАРАМАГНЕТИКІВ

УДК 577.322.3, 577.356

У роботі встановлена подібність електрофізичних явищ у водно-сольових розчинах макромолекул альбуміну та магнітних властивостей парамагнетиків. Визначено характер залежності дзета-потенціалу макромолекул альбуміну від показника кислотно-лужного балансу pH їх водно-сольових розчинів, спираючись на рівняння намагніченості парамагнетиків. Встановлено, що асиметрія залежності дзета-потенціалу макромолекул альбуміну від різниці $pH-pH_0$ не перевищує 30%, де pH_0 – це значення показника в ізоелектричній точці. Доведено, що фізико-хімічні властивості водно-сольових розчинів протейнів в області ключових параметрів життєдіяльності організмів співпадають з областю застосування теорії фазових переходів другого порядку Ландау.

Ключові слова: макромолекула альбуміну, дзета-потенціал, показник кислотно-лужного балансу, особлива точка дзета-потенціалу.

1. Вступ

Робота присвячена вивченню властивостей дзета-потенціалу альбуміну (ζ_{alb}). Ця електростатична характеристика макромолекули альбуміну визначається розподілом зарядів усередині та навколо макромолекули альбуміну. Для розрахунку дзета-потенціалу альбуміну звичайно використовується

Цитування: Гуслістий А.А., Столярик О.Д., Хорольський О.В. Подібність електрофізичних властивостей макромолекул альбуміну та магнітних властивостей парамагнетиків. *Укр. фіз. журн.* **70**, № 7, 465 (2025).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

модель, в рамках якої потенціал пов'язується з розподілом зарядів і описується рівняннями електростатики та граничними умовами. У рамках цього підходу дзета-потенціал виявляється функцією радіуса макромолекул альбуміну (r_{alb}), товщини дифузного шару (r_D) та радіуса комірки (r_c), в тому випадку, коли дифузні електричні шари сусідніх макромолекул альбуміну перекриваються. Деталі такого підходу можуть бути знайдені в роботах [1–6]. У рамках такого підходу в роботі [7] було показано, що дзета-потенціал дорівнює:

$$\zeta_{alb} \approx \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon} r_D \left[\operatorname{th} \left(\frac{r_c - r_{alb}}{r_D} \right) - \frac{r_D}{r_{alb}} \operatorname{th}^2 \left(\frac{r_c - r_{alb}}{r_D} \right) + \dots \right], \quad (1)$$

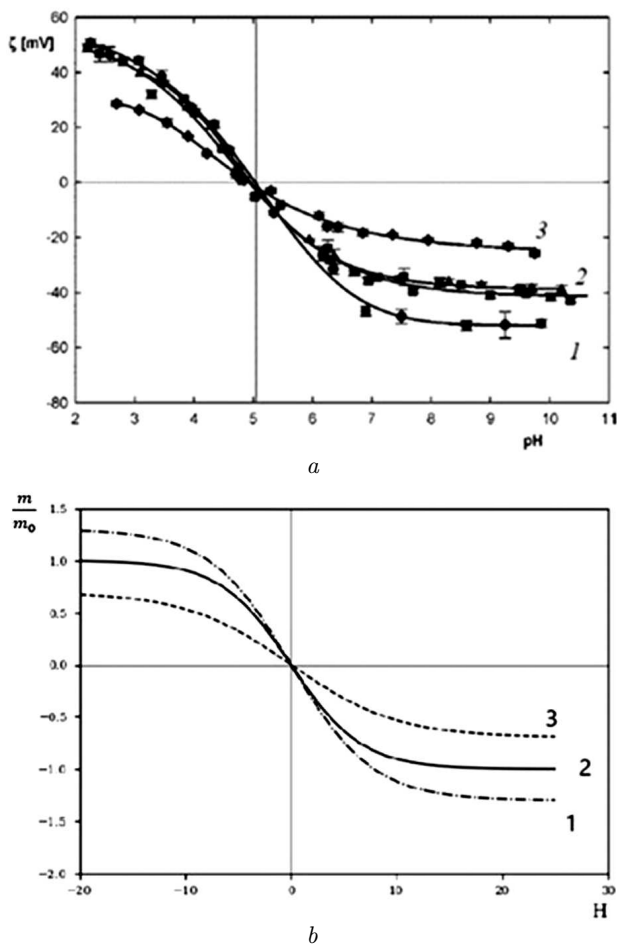


Рис. 1. Експериментальна залежність дзета-потенціалу альбуміну (ζ_{alb}) від показника рН [9] (а) та схематична залежність відносної намагніченості різних парамагнетиків m/m_0 від значення напруженості зовнішнього магнітного поля H (б). Криві на рис. 1, а відповідають різним чисельним густинам солі хлориду натрію: $n_s^{(1)} = 0,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (1), $n_s^{(2)} = 1,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (2), $n_s^{(3)} = 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (3). Криві на рис. 1, б відповідають різним температурам парамагнетика: крива 1 відповідає найнижчій температурі, крива 3 – найвищій

де σ – поверхнева густина заряду макромолекули альбуміну, ε – діелектрична проникність води.

Експериментальні дослідження дзета-потенціалу макромолекул альбуміну виконувались авторами робіт [8–10], де вивчається дзета-потенціал макромолекул альбуміну в залежності від рН їх водного розчину. Це інша постановка задачі, оскільки дзета-потенціал пов'язується не з характеристиками розподілу заряду усередині та поза макромо-

лекули альбуміну, а з характеристикою розчину в цілому, якою є водневий показник рН.

В експериментальній роботі [9] досліджувався дзета-потенціал бичачого та людського альбумінів у залежності від рН їх водно-сольового розчину. Для зміни чисельного значення рН водного розчину авторка додавала електроліти на основі NaCl, HCl та NaOH (рис. 1).

На рис. 1, а наведена залежність дзета-потенціалу альбуміну від показника рН при різних значеннях концентрації вказаних електролітів. Неважко згадати, що подібний характер залежності має поведінка намагніченості парамагнетика від напруженості зовнішнього магнітного поля в околі критичної точки. На рис. 1, б наведено залежність безрозмірної намагніченості m/m_0 від напруженості зовнішнього магнітного поля H , де m_0 – максимальне значення намагніченості парамагнетика. Як бачимо, криві залежності дзета-потенціалу від рН водного розчину альбуміну (рис. 1, а) нагадують криві намагніченості парамагнетика від напруженості зовнішнього магнітного поля. Криві на рис. 1, б відповідають різним значенням температури в той час, як криві дзета-потенціалу на рис. 1, а – різним значенням концентрації електролітів на основі хлориду натрію. Необхідно також відзначити, що криві намагніченості на рис. 1, б є симетричними відносно початку координат. У той самий час ми бачимо, що криві на рис. 1, а є несиметричними, і тому в подальшому ми повинні приділити цьому питанню певну увагу. Існування подібності кривих на рис. 1, а та рис. 1, б ставить ще одне важливе питання. Криві на рис. 1, б описуються функціями гіперболічного тангенса:

$$m = m_0 \text{th} (\gamma H/T), \tag{2}$$

де γ – коефіцієнт пропорційності, H – напруженість зовнішнього магнітного поля. Внаслідок подібності кривих на рис. 1, а та рис. 1, б можна припустити, що

$$\zeta = \zeta_0 \text{th} (\kappa(\text{pH} - \text{pH}_0)), \tag{3}$$

де κ – коефіцієнт пропорційності, який обернено пропорційний концентрації солей. У цьому випадку зростання концентрації солей буде призводити до зменшення дзета-потенціалу.

Звернемо увагу на знак дзета-потенціалу на лівій і правій гілках кожної кривої на рис. 1, а. Із

лівого боку дзета-потенціал водно-сольового розчину альбуміну є позитивним, а з правого боку – негативним. Позитивні і негативні значення дзета-потенціалу визначаються полярністю подвійного електричного шару навколо макромолекули альбуміну. Лівій гілці відповідають позитивні значення заряду шару Штерна, правій гілці – негативний заряд шару Штерна.

Наявність іонів H^+ у водному оточенні макромолекул альбуміну зумовлюється двома причинами. По-перше, самодисоціацією молекул води:



По-друге, додаванням електролітів HCl та $NaOH$, які при дисоціації збільшують концентрацію йонів H^+ та OH^- відповідно на лівій та правій гілках залежностей на рис. 1, а.

На лівій гілці кривої залежності $\zeta_{alb}(pH)$ зміна чисельного значення pH зменшується, а концентрація йонів H^+ зростає. Це відбувається за рахунок додавання HCl у водно-сольовий розчин макромолекул альбуміну. При цьому іони H^+ приєднуються до поверхні альбуміну, а іони Cl^- потрапляють в дифузний електричний шар. Дійсно, поляризаційна складова вільної енергії визначається рівнянням:

$$F_{el} = \frac{1}{2} \frac{q^2}{r_{alb}} \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_{alb}} \right), \quad (5)$$

де через ε і ε_{alb} позначено діелектричні проникності води та матеріалу альбуміну. Як бачимо, вільна енергія стає від'ємною, коли ε є більшою від ε_{alb} . Ця обставина встановлюється в роботах [11, 12]. Із цього випливає, що заряд буде намагатись потрапляти всередину макромолекули альбуміну.

Зміна чисельного значення pH у правій гілці кривої залежності $\zeta_{alb}(pH)$ зумовлюється зв'язуванням іонів H^+ з іонами OH^- водного оточення макромолекул альбуміну з утворенням молекул води. В свою чергу, іони Na^+ , які утворились в результаті дисоціації $NaOH$, складають дифузний шар навколо макромолекул. Що стосується положення іону гідроксиду OH^- , то ситуація залишається незмінною.

Додамо деякі уточнення для визначення дзета-потенціалу макромолекул альбуміну. За означенням дзета-потенціал буде визначатись рівнянням:

$$\zeta_{alb} = \langle \varphi(1) \rangle - \langle \varphi(2) \rangle, \quad (6)$$

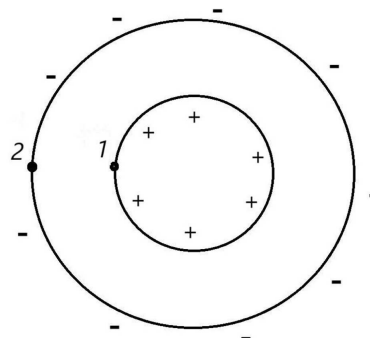


Рис. 2. Зображення розташування точкових зарядів на поверхні макромолекули альбуміну (1) та на рівні дифузного шару подвійного електричного шару макромолекули (2)

де $\varphi(1)$ – потенціал на поверхні макромолекули альбуміну в точці 1, тобто в шарі Штерна; $\varphi(2)$ – потенціал на границі комірки, яка охоплює дифузну частину електричного шару макромолекули альбуміну (див. рис. 2). Кутові дужки позначають усереднення за положенням зарядів, які утворюють електричне поле. Внаслідок усереднення втрачається кутова залежність потенціалів від полярного (θ) та азимутального (α) кутів:

$$\langle \varphi(1) \rangle = \langle \varphi(r_1, \theta, \alpha) \rangle \rightarrow \varphi_1(r_1). \quad (7)$$

Усереднене значення потенціалу $\varphi(2)$ вважається нульовим: $\langle \varphi_2(r_2) \rangle = 0$.

Важливою обставиною, яку ми повинні врахувати тут і надалі – це обертання макромолекул альбуміну. В загальному випадку, макромолекула альбуміну обертається навколо деякої осі з кутвою швидкістю:

$$\omega = \sqrt{\frac{k_B T}{I}}, \quad (8)$$

де

$$I = \frac{8\pi}{3} \rho \int_0^{r_{alb}} r^4 dr = \frac{2}{5} m_{alb} r_{alb}^2 \quad (9)$$

– момент інерції макромолекули альбуміну, яка моделюється кулею. Ми приймаємо, що маса макромолекули альбуміну $m_{alb} = 6,5 \cdot 10^4$ а.о.м [13] і її радіус $r_{alb} = 4 \cdot 10^{-7}$ см [14]. У такий спосіб ми знаходимо, що $\omega \approx 10^8$ с $^{-1}$.

Внаслідок обертання макромолекул альбуміну відбувається самоусереднення потенціалів $\varphi(1)$ та $\varphi(2)$ за їх сферичними кутами. Достатньо великі

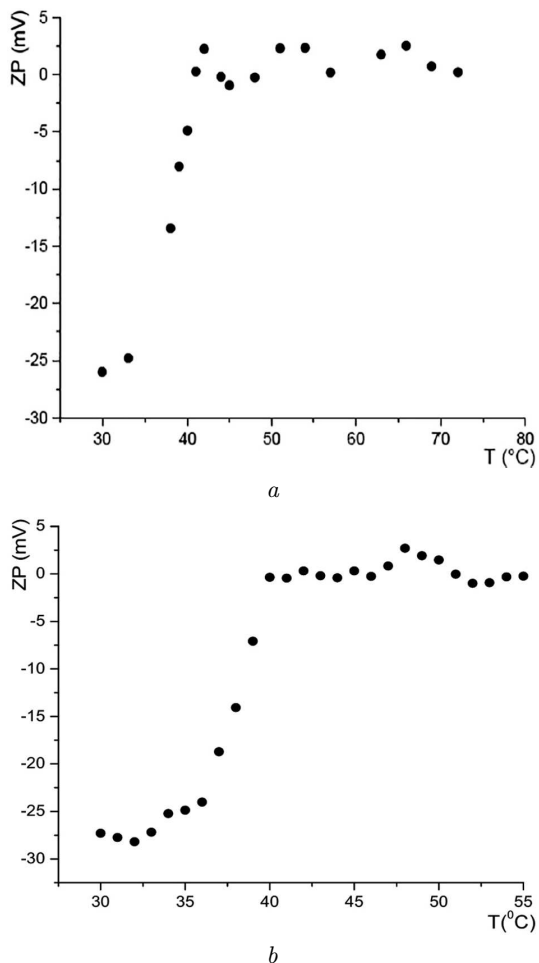


Рис. 3. Температурна залежність дзета-потенціалу для водно-сольових розчинів альбуміну (а) та фібриногену (b) при рН = 7,4 і концентрації хлориду натрію 0,075 моль/л [15]

значення частоти обертання призводять до того, що навіть у випадку поля, створеного одним зарядом Н⁺, відбувається самоусереднення за кутами θ та α . Те саме відбувається з густиною поверхневого заряду макромолекул альбуміну. Її величину можна знайти і більш простим способом, поділивши величину заряду на площу її поверхні:

$$\sigma(r_{\text{alb}}, \theta, \alpha) \rightarrow \sigma(r_{\text{alb}}) = \frac{q_{\text{alb}}}{4\pi r_{\text{alb}}^2}. \quad (10)$$

Приймається, що розподіл зарядів у дифузійній атмосфері макромолекули альбуміну відповідає атмосфері, яка залишається нерухомою.

Послідовне вивчення поведінки дзета-потенціалу макромолекул альбуміну від показника кислотно-лужного балансу їх водно-сольових розчинів приводить нас до формулювання таких задач: 1) встановити подібність електрофізичних явищ у водно-сольових розчинах макромолекул альбуміну в околі їх особливих точок та магнітних явищ парамагнетиків в околі критичної точки Вейса спінової підсистеми; 2) визначити можливість застосування теорії Ландау для відображення подібності електрофізичних властивостей макромолекул альбуміну та магнітних властивостей парамагнетиків; 3) спираючись на рівняння поведінки парамагнетиків і встановленні співвідношення подібності магнітних та електрофізичних явищ визначити характер залежності дзета-потенціалу від рН водно-сольових розчинів альбуміну.

2. Температурні залежності дзета-потенціалу для водно-сольових розчинів альбуміну та фібриногену

Важливу роль в аналізі електрофізичних властивостей альбуміну відіграє залежність дзета-потенціалу від температури. Температурна залежність дзета-потенціалу в температурному інтервалі (25–70) °С досліджувалась в роботах [15, 16]. Було показано, що дзета-потенціал сироваткового альбуміну людини та фібриногену за температури $T_H = 42$ °С зменшувався до нуля (див. рис. 3). При наближенні до T_H відбувається швидке зростання дзета-потенціалу альбуміну та фібриногену від значення -27 мВ, що відповідає лівій границі ($T = 30$ °С) температурного інтервалу життєдіяльності ссавців.

Слід відзначити, що гідродинамічний радіус R_g у вказаному температурному інтервалі є незмінним, що говорить про зміну тільки електрофізичних властивостей розглядуваних протеїнів (рис. 3).

Важливим доповненням до рис. 3 є рис. 4, в якому відображена температурна залежність гідродинамічних радіусів макромолекул альбуміну та фібриногену.

Зазначимо, що температура $T_H = 42$ °С не є випадковою. В роботах [17–19], було встановлено, що за $T_H = 42$ °С відбувається так званий динамічний фазовий перехід, за яким відбувається зміна теплового руху молекул води від кристалоподібного

до аргоноподібного. Іншими словами, за цієї температури відбувається суттєва зміна температурної поведінки часу осілого життя (τ_0) молекул води:

$$\tau_0 \gg \tau_1, T < T_H, \quad (11)$$

$$\tau_0 \sim \tau_1, T \geq T_H, \quad (12)$$

де τ_1 – час переходу молекули з одного положення тимчасових коливань до іншого ($\tau_1 = a/v$, де a – середня відстань між молекулами, v – швидкість теплового руху молекул води). Нерівність (11) відповідає кристалоподібному характеру теплового руху молекул води. Умова (12) означає, що стає можливим обертальний рух молекул води і характер теплового руху у воді нагадує той, що існує в аргоні. Таким чином, температура T_H розділяє значення температури на два інтервали: ($T_{tr} < T < T_{tr} + 42$ °C) та ($T_{tr} + 42$ °C < $T < T_c$), де в першому характер теплового руху молекул води є кристалоподібним $\tau_0 \gg \tau_1$, в другому – аргоноподібним. Тому температура T_H , яка ідентифікується з 42 °C, може бути названа особливою точкою електрофізичних перетворень в водних розчинах альбуміну.

Згідно з зазначеним вище поведінка дзета-потенціалу визначається співвідношенням:

$$\zeta \approx \begin{cases} \zeta(T), & T < T_H, \\ 0, & T > T_H. \end{cases} \quad (13)$$

Вона аналогічна поведінці намагніченості поблизу критичної точки (T_c) магнетика [20]. Дійсно,

$$m \approx \begin{cases} m(T), & T < T_c, \\ 0, & T > T_c. \end{cases} \quad (14)$$

Така поведінка дзета-потенціалу та намагніченості дозволяє нам ввести так званий параметр порядку системи $\varphi(T)$, який демонструє аналогічний тип поведінки. Разом з ним можна ввести вільну енергію Ландау, яка має вигляд:

$$f_L(\tau, h, \varphi) \approx f_0 - h\varphi + \frac{1}{2}\tau\varphi^2 + \frac{b}{4}\varphi^4, \quad (15)$$

де f_0 – значення вільної енергії системи в критичній або особливій точці; $\tau = (T - T_p)/T_p$ – безрозмірна температура; T_p – температура системи в критичній або особливій точці: $T_p = T_c$ у випадку парамагнетика та $T_p = T_H$ у випадку водного

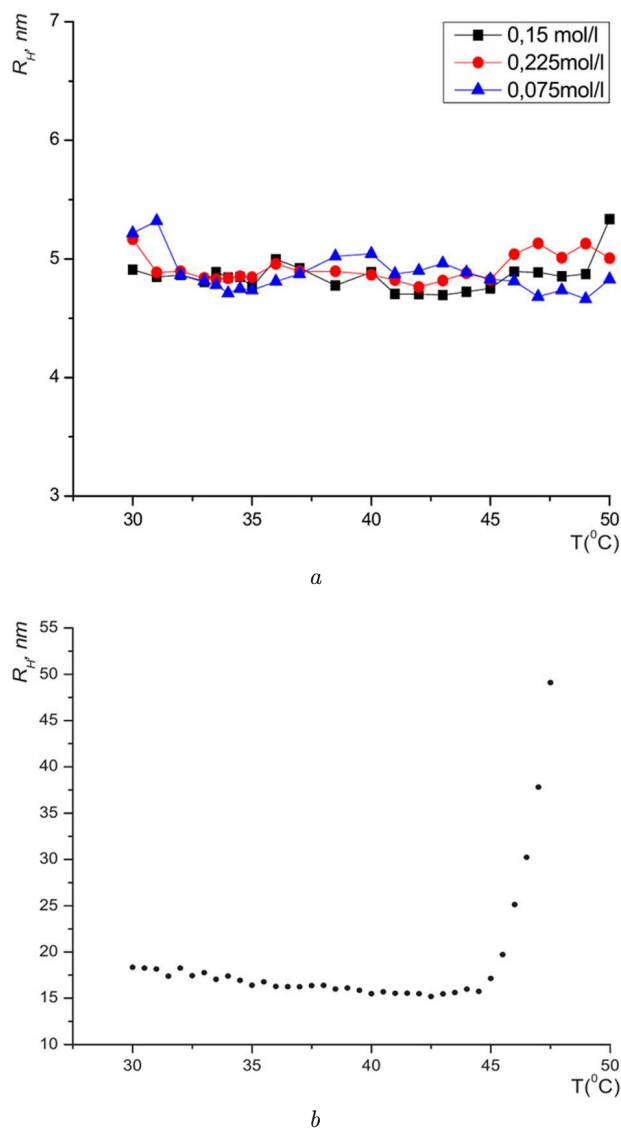


Рис. 4. Температурна залежність гідродинамічного радіуса альбуміну (a) та фібриногену (b) [15, 16]

розчину альбуміну; h дорівнює напруженості магнітного поля H для парамагнетика та рН для водного розчину альбуміну.

У рамках теорії Ландау температурна залежність параметра порядку визначається з умови мінімуму вільної енергії: $\partial f_L / \partial \varphi = 0$, яка призводить до виразу:

$$\varphi \approx \begin{cases} -\sqrt{-\tau/b}, & \tau < 0, \\ 0, & \tau > 0. \end{cases} \quad (16)$$

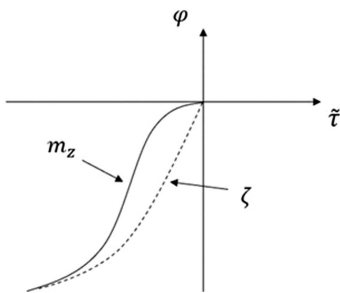


Рис. 5. Схематичні криві залежності ступеня впорядкування φ молекул парамагнетика m_z та дзета-потенціалу макромолекул альбуміну ζ від безрозмірної температури $\tilde{\tau}$. Місцем перетину кривих є критична точка, в якій чисельні значення намагніченості m_z та дзета-потенціалу альбуміну ζ прямують до нуля

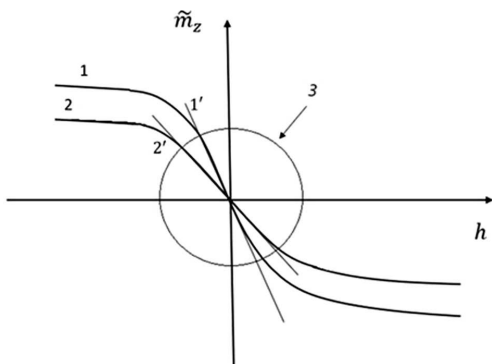


Рис. 6. Схематичні криві залежності намагніченості парамагнетика m_z як функції напруженості зовнішнього магнітного поля h . Цифрами 1 та 2 позначені криві залежності за різних температур, прямі 1' та 2' – це дотичні до вказаних кривих в околі критичної точки, який на рисунку обмежений колом. Область застосування теорії Ландау обмежена кривою 3

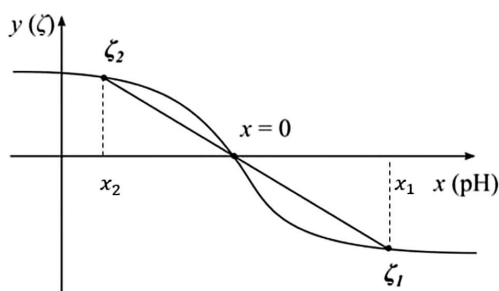


Рис. 7. Схематична ілюстрація асиметричності ζ_{alb} як функції від $x = \text{pH} - \text{pH}_0$

Ця формула достатньо коректно описує зміну намагніченості парамагнетика при наближенні до критичної точки, але у випадку дзета-потенціалу

його температурна залежність передається тільки наближено (рис. 5).

Поблизу критичної точки поведінка параметра порядку як функція напруженості зовнішнього поля згідно з (15) буде мати вигляд:

$$\varphi = h/\tau. \tag{17}$$

Ця формула неодноразово перевірялась і підтверджувалась для магнетиків, але для водного розчину альбуміну перевірка цієї формули відсутня. За межами області застосування теорії Ландау залежність параметра порядку від напруженості магнітного поля описується формулою:

$$\varphi = \text{th}(\kappa h + \varphi/\tau), \tag{18}$$

де h – напруженість зовнішнього магнітного поля. Не важко переконатись, що при малих значеннях зовнішнього магнітного поля формула (18) переходить у формулу (17) (рис. 6).

Внаслідок подібності електрофізичних властивостей макромолекул альбуміну та магнітних властивостей парамагнетиків, формула (18) може бути використаною для опису дзета-потенціалу водного розчину альбуміну. Тобто формула (18) фактично виправдовує наше припущення про залежність дзета-потенціалу від тангенса гіперболічного від аргументу ($\text{pH} - \text{pH}_0$).

3. Асиметрія дзета-потенціалу макромолекул альбуміну

Аналіз рис. 1 свідчить про те, що подібність кривих, які описують поведінку дзета-потенціалу є не тільки подібними до кривих, які описують намагніченість парамагнетика, а й відрізняються від них певною асиметрією. Це означає, що значення дзета-потенціалу ζ_1 та ζ_2 у двох спряжених точках x_1 та x_2 , причому $x_2 = -x_1$, не є однаковими: $|\zeta_1(x_1)| \neq |\zeta_2(x_2)|$ (див. рис. 7).

У випадку, коли криві є точно симетричними: $\zeta = \zeta_0 \text{th}(\kappa x)$, комбінація

$$f(x) = \frac{1}{2}(\zeta(x_1) + \zeta(x_2)) \Rightarrow 0. \tag{19}$$

Така сама комбінація може слугувати мірою асиметричності кривих:

$$\Delta\zeta_{\text{alb}}(x) = (\zeta_0^{(r)} \text{th}(\kappa_r x) - \zeta_0^{(l)} \text{th}(\kappa_l x)), \tag{20}$$

де $\zeta_0^{(r)}$, κ_r , $\zeta_0^{(l)}$, κ_l – коефіцієнти, які відповідають правій та лівій гілкам кривої залежності дзета-потенціалу від x . Значення цих коефіцієнтів наведено в таблиці.

Як бачимо з рис. 7: 1) за найменшої густини солі ($n_s^{(1)} = 0,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) відхилення дзета-потенціалу від залежності $\zeta = \zeta_0 \text{ th}(\kappa x)$ практично відсутнє, 2) найбільш значне відхилення від цієї ж залежності відбувається за $n_s^{(2)} = 1,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Отже, збільшення густини солі веде до немонотонного росту відхилення від симетричної кривої, яка відповідає $\zeta = \zeta_0 \text{ th}(\kappa x)$. Відносно відхилення від теоретичної залежності (20), що описується формулою:

$$\Delta\tilde{\zeta}_{\text{alb}} = \frac{\Delta\zeta_{\text{alb}}(x)}{\zeta_0}, \quad (21)$$

де ζ_0 більше за модулем значення $\zeta_0^{(r)}$ чи $\zeta_0^{(l)}$.

Слід відзначити, що відхилення від тангенціального характеру залежності ζ_{alb} спостерігається при значеннях густини солі n_s , які перевищують значення $n_s^{(1)} = 0,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Це значення є меншим від значення чисельної густини хлориду натрію в плазмі крові $15,12 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Значення чисельної густини всіх розчинених солей у плазмі крові досягає $\sim 17,38 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Ця обставина свідчить про те, що ефекти асиметрії, які відповідають залежності дзета-потенціалу від рН мають місце в плазмі крові і повинні бути вираженими.

Аналіз даних у таблиці показує, що відносно відхилення $\Delta\tilde{\zeta}_{\text{alb}}$ при трьох вказаних значеннях густини солі не перевищує 30% від значення ζ_0 . Дане відхилення $\Delta\tilde{\zeta}_{\text{alb}}$ лежить в межах експериментальної похибки. Отже, застосовність формули $\zeta = \zeta_0 \text{ th}(\kappa x)$ для опису дзета-потенціалу як функції рН-рН₀ є виправданою.

4. Фізична інтерпретація ізоелектричної точки рН₀

Залежність дзета-потенціалу ζ_{alb} від показника кислотно-лужного балансу рН свідчить про наявність чисельного значення рН₀, за якого ζ_{alb} зводиться до нуля (див. рис. 1, а). Значення показника рН, за якого дзета-потенціал набуває нульового значення, називають ізоелектричною точкою макромолекули альбуміну (ІЕР_{alb}). ІЕР_{alb} лежить в діапазоні значень рН = (4,7–5,1). За відсутності буферних речовин значення дзета-потенціалу пря-

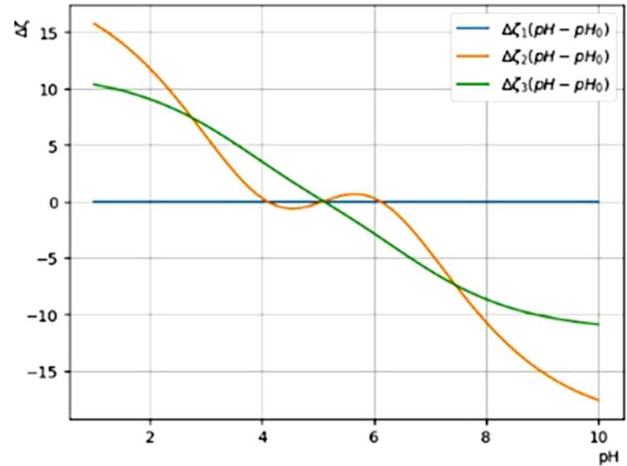


Рис. 8. Значення $\Delta\zeta_{\text{alb}}(x)$, які відповідають кривим, зображеним на рис. 1

Параметри кривих залежності дзета-потенціалу як функції рН їх водно-солевих розчинів

Номер кривої	Ліва гілка, κ_l	Ліва гілка, ζ_0^l	Права гілка, κ_r	Права гілка, ζ_0^r
1	0,54	53,3	0,54	53,3
2	0,39	60	0,63	40
3	0,45	35	0,54	23,5

мує до нуля за рН₀ = 5,1. Якщо додається буферна речовина 2-(N-морфоліно)етансульфонова кислота (MES) з чисельною густиною $n_{\text{MES}} \approx 6,0 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, то відбувається зсув показника кислотно-лужної рівноваги $\Delta\text{pH} = -0,2$. Цей зсув рН зумовлений дисоціацією молекули MES, що супроводжується появою вільних іонів Н⁺. Як наслідок, значення рН зменшується та стає рівним 4,9. При подальшому зростанні чисельної густини буферної речовини ΔpH збільшується.

У свою чергу, буферна речовина трис(гідроксиметил)амінометан (TRIS), при додаванні в водно-солевий розчин альбуміну в діапазоні значень рН = (4,9–5,1), виступає в ролі луку. Тому молекула TRIS не дисоціює, а її NH₂-група приєднує іони Н⁺. Утворення її протонованої форми (TRIS-H⁺) зумовлює збільшення чисельного значення рН водного розчину макромолекули альбуміну до 5,1. Всі експерименти з додаванням буферних речовин у роботі [9] були проведені при температурі 25 °С.

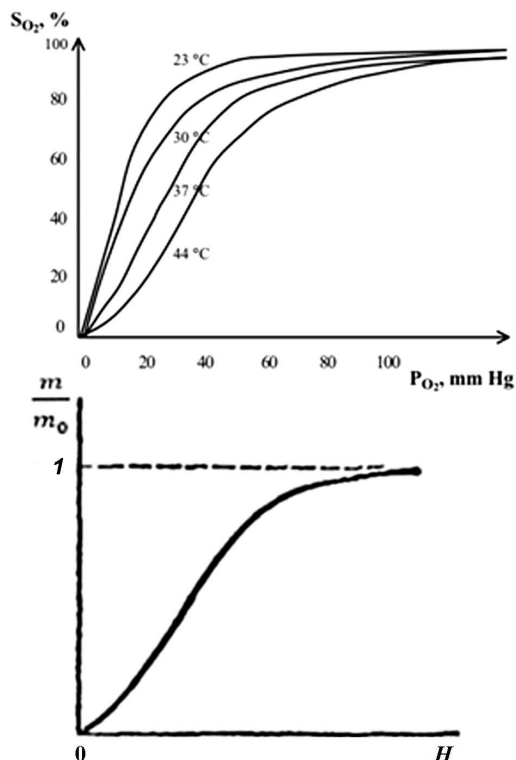


Рис. 9. Залежність ступеня насиченості гемоглобіну киснем в крові (S_{O_2}) як функція парціального тиску кисня в альвеолах (P_{O_2}) [21] (а) та схематична залежність намагніченості парамагнетика m/m_0 від значення напруженості зовнішнього магнітного поля H (б)

Разом з тим, у роботі [15] чисельне значення дзета-потенціалу зводиться до нуля при $T_H = 42^\circ C$. Дане значення температури відповідає особливій точці, в якій відбуваються значні електрофізичні перетворення в водних розчинах альбуміну. Ці перетворення відбуваються внаслідок динамічного фазового переходу у воді.

Завдяки обертанню макромолекули альбуміну можна вважати, що електричне поле навколо неї є симетричним навіть у випадку, коли $z_{alb} \approx 1$. Отримуємо оцінку заряду альбуміну в ізоелектричній точці, де pH приймає значення 5,1.

Середнє значення мольної частки альбуміну в плазмі крові становить $c_{alb} = 1,5 \cdot 10^{-5}$, що відповідає чисельній густині в плазмі крові $n_{alb} = 0,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Чисельна густина води дорівнює $n_w \approx 3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Звідси випливає, що молярна концентрація альбуміну дорівнює:

$$c_{alb} = n_{alb}/n_w \approx 1,67 \cdot 10^{-5}. \tag{22}$$

Оскільки $c_{H^+} = c_{alb} \cdot z_{H^+}$, тоді:

$$pH = -\lg [c_{alb} \cdot z_{H^+}]. \tag{23}$$

Якщо до молекули альбуміну приєднується тільки один іон H^+ , ми отримуємо таке значення pH :

$$pH_1 = -\lg [c_{alb}] = 5 - \lg (1,67) = 4,78. \tag{24}$$

Цей результат є близьким до значення $pH_0 = 5,1$ в ізоелектричній точці водного розчину альбуміну. Тоді записавши вираз

$$pH_0 = -\lg [z_{H^+}] - \lg [c_{alb}] = 5,1, \tag{25}$$

знаходимо середнє значення z_{H^+} іонів H^+ , приєднаних до молекули альбуміну: $z_{H^+} \approx 0,73$. Отримане чисельне значення іонів H^+ відповідає $pH_0 = 5,1$. Таким чином, у вказаному значенні pH_0 сім йонів водню припадає на десять макромолекул альбуміну, дзета-потенціал яких зведений до нуля.

Тоді у випадку рівності нулю дзета-потенціалу молекула альбуміну набуває таке середнє значення заряду, що на десять молекул альбуміну припадає сім йонів водню. Це можливо, адже позитивний заряд альбуміну компенсується негативним зарядом йонів з розчину, що оточують альбумін.

5. Обговорення результатів

Дослідження залежності дзета-потенціалу макромолекул альбуміну від показника кислотно-лужного балансу pH їх водного розчину виявив її подібність до поведінки намагніченості парамагнетиків. Подібність поведінки дзета-потенціалу макромолекул альбуміну та парамагнетиків в околі особливої точки дає підставу для застосування теорії фазових переходів другого роду до електрофізичних властивостей водних розчинів альбуміну. В роботі звертається увага на існування особливої точки T_H , де чисельне значення дзета-потенціалу прямує до нуля. Ця поведінка є тотожною характеру зміни намагніченості парамагнетика в його критичній точці. Поблизу особливої точки T_H поведінка залежності дзета-потенціалу як функція pH має лінійний характер. Ця область лінійної залежності $\zeta_{alb}(pH)$ співпадає з областю застосування теорії Ландау. Більш того, існування більшості живих організмів співпадає з областю лінійної залежності дзета-потенціалу від pH . При цьому всі життєво важливі процеси знаходяться на границі,

яка розділяє область застосування теорії Ландау та електрофізичних властивостей альбуміну.

Так процес насиченості гемоглобіну киснем дивовижно схожий на процес намагніченості парамагнетика у зовнішньому магнітному полі. Криві на рис. 9, а відповідають різним значенням температури 44 °С, 37 °С, 30 °С та 23 °С [21]. Позначення m_0 відповідає максимальному значенню намагніченості парамагнетика [22]. Відзначимо, що криві насиченості гемоглобіну киснем та намагніченості парамагнетиків мають подібну поведінку. Така фізіологічна характеристика, як показник S_{O_2} , теж описується законом тангенса гіперболічного.

6. Висновки

У роботі встановлена подібність електрофізичних явищ у водно-сольових розчинах макромолекул альбуміну та магнітних властивостей парамагнетиків. Визначено характер залежності дзета-потенціалу макромолекул альбуміну від показника кислотно-лужного балансу рН їх водно-сольових розчинів, спираючись на рівняння намагніченості парамагнетиків. Встановлено, що асиметрія залежності дзета-потенціалу макромолекул альбуміну від різниці рН-рН₀ не перевищує 30%, де рН₀ – це значення показника в ізоелектричній точці. Доведено, що всі процеси життєдіяльності відбуваються в області застосування теорії Ландау.

Автори роботи щиро дякують академіку Леоніду Анатолійовичу Булавину за надзвичайно уважне ставлення до роботи та корисні поради. Особливу подяку висловлюємо професору Миколі Петровичу Маломузю за звернення уваги авторів на подібність поведінки електрофізичних властивостей макромолекул альбуміну та намагніченості парамагнетиків, та обговорення методів розв'язування поставлених задач. Щиро дякуємо професору Володимирі Яковичу Гоцуньському за створення необхідних умов та влучні корективи до роботи.

1. Y. Li, N.G. Pinto. Model for ion-exchange equilibria of macromolecules in preparative chromatography. *J. Chromatogr. A* **702**, 113 (1995).
2. W. Kopaciewicz, M.A. Rounds, J. Fausnaugh, F.E. Regnier. Retention model for high-performance ion-exchange chromatography. *J. Chromatogr. A* **266**, 3 (1983).
3. J. Fausnaugh-Pollitt, G. Thevenon, L. Janis, F.E. Regnier. Chromatographic resolution of lysozyme variants. *J. Chromatogr. A* **443**, 221 (1988).
4. J.C. Bosma, J.A. Wesselingh. pH dependence of ion-exchange equilibrium of proteins. *AIChE Journal* **44** (11), 2399 (1998).
5. М.О. Мчедлов-Петросян. *Основи колоїдної хімії: фізико-хімія дисперсних систем і поверхневих явищ: підруч. для студ. вищих навч. закл.* (Харків, 2004) [ISBN: 966-623-288-X].
6. К.В. Федорова. *Оптичні властивості макромолекул білків та ферментів у водних розчинах, які містять металічні іони. Дис. ... канд. фіз.-мат. н.: 01.04.05* (Москва, 2016).
7. O.D. Stoliaryk, A.A. Guslisty, O.V. Khorolskyi. Temperature and concentration dependences of the zeta potential of albumin macromolecules in the aqueous-salt solution. *Ukr. J. Phys.* **68** (11), 742 (2023).
8. K. Rezwan, L.P. Meier, M. Rezwan, J. Vörös, M. Textor, L.J. Gauckler. Bovine serum albumin absorption onto colloidal Al₂O₃ particles: A new model based on zeta potential and UV-Vis measurements. *Langmuir* **20**, 10055 (2004).
9. B. Jachimska, M. Wasilewska, Z. Adamczyk. Characterization of globular protein solutions by dynamic light scattering, electrophoretic mobility, and viscosity measurements. *Langmuir* **24**, 6866 (2008).
10. M. Wasilewska, Z. Adamczyk, B. Jachimska. Structure of fibrinogen in electrolyte solutions derived from dynamic light scattering (DLS) and viscosity measurements. *Langmuir* **25**, 3698 (2009).
11. J.L. Oncley. Dielectric behavior and atomic structure of serum albumin. *Biophys. Chem.* **100**, 151 (2002).
12. E.H. Grant, S.E. Keefe, and S. Takashima. Dielectric behavior of aqueous solutions of bovine serum albumin from radiowave to microwave frequencies. *J. Phys. Chem.* **72** (13), 4373 (1968).
13. A.L. Grebenev. *Propaedeutics of Internal Diseases* (Medicine, 2001) (in Russian).
14. O.V. Khorolskyi, N.P. Malomuzh. Macromolecular sizes of serum albumins in its aqueous solutions. *AIMS Biophysics* **7** (4), 219 (2020).
15. V. Bardik, A.I. Fisenko, S. Magazù, N.P. Malomuzh. The crucial role of water in the formation of the physiological temperature range for warm-blooded organisms. *J. Mol. Liq.* **306**, 112818 (2020).
16. N. Atamas, V. Bardik, A. Bannikova, O. Grishina, E. Lugovskoi, S. Lavoryk, Y. Makogonenko, V. Korolovych, D. Nerukh, V. Paschenko. The effect of water dynamics on conformation changes of albumin in pre-denaturation state: Photon correlation spectroscopy and simulation. *J. Mol. Liq.* **235**, 17 (2017).
17. L.A. Bulavin, N.P. Malomuzh. Upper temperature limit for the existence of the alive matter. *J. Mol. Liq. (Letter to the Editor)* **124**, 136 (2006).
18. A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh. Role of the H-bond network in the creation of life-giving properties of water. *Chem. Phys.* **345**, 164 (2008).
19. L.A. Bulavin, N.P. Malomuzh. Dynamic phase transition in water as the most important factor in provoking protein

- denaturation in warm-blooded organisms. *Fiz. Zhivogo* **18** (2), 16 (2010) (in Russian).
20. L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Statistical Physics. Volume 5 in Course of Theoretical Physics*, 3rd ed. (Elsevier, 1980) [ISBN: 978-0-08-023039-9].
21. B. Tremey, B. Vigué. Changes in blood gases with temperature: implications for clinical practice. *Ann. Fr. Anesth. Reanim.* **23** (5), 474 (2004).
22. Д.В. Сівухін. *Загальний курс фізики Т. 3. Електрика: підруч. для студ. вищих навч. закл.* (Наука, 1989).

Одержано 23.03.2025

A.A. Guslisty, O.D. Stoliaryk, O.V. Khorolskyi

SIMILARITY BETWEEN THE ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF ALBUMIN MACROMOLECULES AND THE MAGNETIC PROPERTIES OF PARAMAGNETS

A similarity has been identified between the electrophysical phenomena in the aqueous-salt solutions of an albumin macro-

molecule and the magnetic properties of paramagnets. The character of the dependence of the zeta potential of albumin macromolecules on the pH indicator of acid-base balance in their aqueous-salt solutions is found on the basis of the paramagnet magnetization equation. It is also found that the asymmetry in the dependence of the zeta potential of albumin macromolecules on the difference $\text{pH} - \text{pH}_0$, where pH_0 is the pH value at the isoelectric point, does not exceed 30%. It has been proved that the region of physicochemical parameters of the aqueous-salt solutions of proteins in living organisms coincides with the applicability region of the Landau theory of second-order phase transitions.

Keywords: albumin macromolecule, zeta potential, acid-base balance indicator, zeta-potential critical point.