

О. П. БОВКУН, З. Н. МАРКИНА, Н. Н. ЦИКУРИНА,  
академик П. А. РЕБИНДЕР

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ СТРУКТУРЫ АДсорбЦИОННЫХ  
СЛОЕВ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОГО КОЛЛОИДА —  
ХОЛАТА НАТРИЯ

Холат натрия — одна из поверхностноактивных солей желчных кислот — имеет стероидное строение, входит в состав желчи и принимает активное участие в сложном процессе ассимиляции жиров организмом. Согласно существующим представлениям (1-3) ассимиляция жира может

происходить либо путем внутримицеллярного растворения (солюбилизации) продуктов гидролиза жира мицеллами желчных солей, либо в результате образования тонкодисперсной эмульсии жира в воде, стабилизированной многокомпонентным эмульгатором, состоящим из жирных кислот, их моно- и диглицеридов и желчных солей.

Изучение эмульгирующей способности требует параллельного исследования ряда свойств эмульгаторов в растворах: поверхностной активности, структурной вязкости и прочности структуры адсорбционных слоев

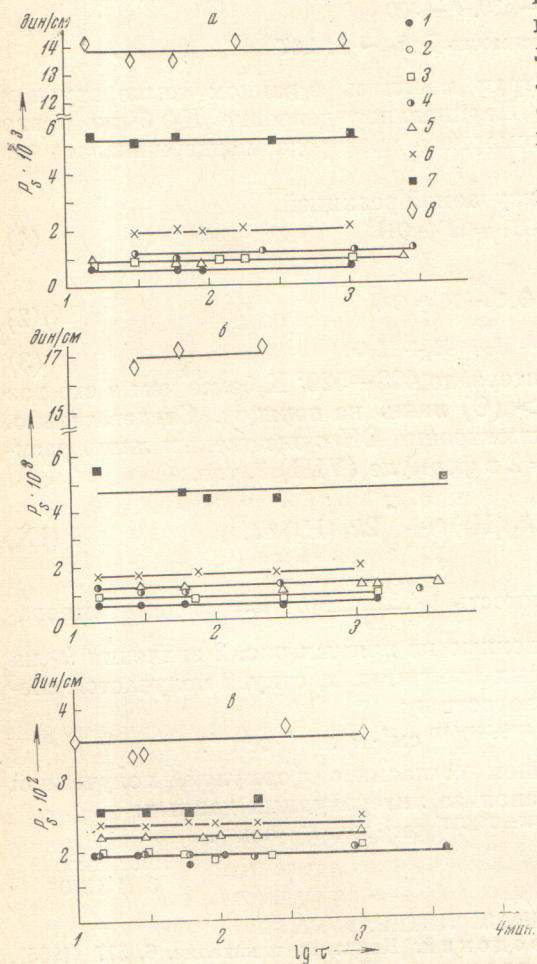


Рис. 1. Зависимость прочности структуры адсорбционных слоев водных растворов холата натрия (NaCh) различных концентраций от времени ( $\tau$ ) на границе: а — с *n*-ксилолом, б — с *n*-ксилолом, насыщенным эмульгатором Т-1, в — с оливковым маслом. 1 — вода, 2 — 0,0054 М раствор NaCh (0,22 г/100 мл р-ра), 3 — 0,0152 М (0,66), 4 — 0,0588 М (2,54), 5 — 0,120 М (5,17), 6 — 0,232 М (10,0), 7 — 0,464 М (20,0), 8 — 0,696 М (30,0 г/100 мл р-ра)

ев или, в более общем виде, реологических поверхностных и объемных свойств в широком интервале концентраций. Эти свойства солей желчных кислот до сих пор практически не исследовались.

В этой работе мы ограничились измерением прочности структуры адсорбционных слоев холата натрия на границах различных фаз. С этой целью были проведены измерения предельного напряжения сдвига адсорбционных слоев холата натрия в водных растворах на границе с воздухом, *n*-октаном, *n*-ксилолом, оливковым маслом, а также *n*-ксилолом, насыщенным (до 2,8%) пищевым эмульгатором Т-1.

Очистка холевой (3а-7а-12а триоксихолановой) кислоты и приготовление ее натриевой соли были описаны ранее (4). Растворы солей готовились по весу на бидистиллате, рН всех растворов доводили до 11 путем подщелачивания.

Использованные *n*-октан и *n*-ксиллол были тщательно очищены и применялись свежеперегнанными. Оливковое масло применялось рафинированным (у.в. 0,9100—0,9140 при 15°, средний мол. вес 279—286). Состав эмульгатора Т-1: смесь моно- и диглицеридов стеариновой кислоты 98,5% и стеариновой кислоты 1,5%.

Определение прочности структуры межфазных слоев по предельному напряжению сдвига ( $P_s$ ), при котором происходит разрушение адсорбционного слоя, проводилось на усовершенствованном в Институте физической химии АН СССР крутильном приборе, принцип действия которого аналогичен работе прибора Шведова. Устройство прибора и расчет  $P_s$  подробно описаны в (5).

Предварительная проверка работы прибора путем измерения  $P_s$  на границе водных растворов сапонина с воздухом, показала вполне удовлетворительную сходимость полученных результатов с опубликованными данными (6).

Результаты измерений зависимости  $P_s$  адсорбционных слоев водных растворов холата натрия различных концентраций от времени (от 15 мин. до 24—48 час.)\* на границе со всеми исследованными системами показали, что время образования адсорбционного слоя практически не влияет на  $P_s$  (рис. 1). Используя полученные при этом значения  $P_s$ , были построены кривые зависимости  $P_s$  адсорбционных слоев водных растворов холата натрия от концентрации на различных межфазных границах при 20° (рис. 2).

Как видно из данных рис. 2, природа граничной фазы практически не влияет на  $P_s$  исследованных систем и значения  $P_s$  невелики даже для растворов с большой концентрацией NaCh (для концентрации 20 г/100 мл  $P_s$  составляет  $5 \cdot 10^{-3}$  дин/см). Наблюдаемое увеличение  $P_s$  при концентрации 30 г/100 мл до  $1,5 \cdot 10^{-2}$  дин/см, очевидно, соответствует ранее найденному резкому возрастанию вязкости в объеме раствора в той же области концентраций (7). Из рис. 2 видно, что введение эмульгатора Т-1 в *n*-ксиллол вообще не дает образования структурированных адсорбционных слоев. Однако в растворах NaCh концентрации 0,005 М (ККМ = 0,015 М) на границе с *n*-ксилолом, насыщенным эмульгатором Т-1, как правило, наблюдалось увеличение  $P_s$  до 1 и даже до  $5 \cdot 10^{-2}$  дин/см. Это связано, по-видимому, с образованием на границе раздела тонкодисперсной микроэмульсии, изменяющейся во времени (8).

\* Средние значения  $P_s$  для каждого интервала времени брались из 3—4 измерений.

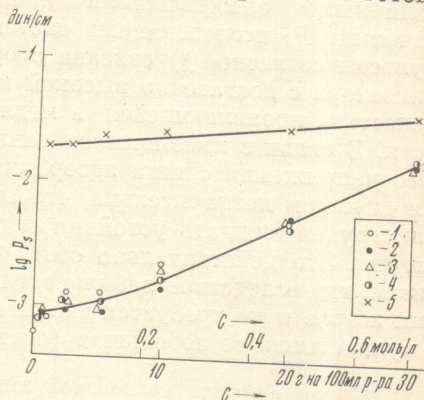


Рис. 2. Зависимость прочности структуры адсорбционных слоев водных растворов холата натрия от концентрации при 20° на границе с воздухом (1), *n*-октаном (2), *n*-ксилолом (3), *n*-ксилолом, насыщенным эмульгатором Т-1 (4), оливковым маслом (5)

Несколько более высокие значения  $P_S$  (до  $3,5 \cdot 10^{-2}$  дин/см) получены для растворов холата на границе с оливковым маслом (рис. 2), но и здесь вряд ли можно говорить об образовании структурированного адсорбционного слоя из водной фазы растворов холата натрия, так как  $P_S$  на границе вода/оливковое масло и без добавления холата натрия в воду имеет тот же порядок величины ( $2,0 \cdot 10^{-2}$  дин/см).

Таким образом, результаты проведенных измерений прочности межфазных слоев в водных растворах холата натрия на границе с воздухом и различными олеофильными жидкостями свидетельствуют о невысоких значениях  $P_S$  исследованных систем. Как известно, высокая устойчивость эмульсий согласно (9) связана с образованием адсорбционных слоев стабилизатора с достаточно высокой прочностью структуры или структурной вязкостью, проявляющейся в медленно релаксирующей сдвиговой упругости. В связи с имеющимися данными (10) о том, что величина предельного напряжения сдвига адсорбционных слоев ПАВ порядка  $\sim 10^{-4}$  дин/см слишком незначительна, чтобы стабилизировать обычные макроэмульсии, трудно ожидать устойчивости эмульсий, стабилизированных холатом натрия. Это действительно соответствует естественным условиям в организме, где вследствие лабильности протекающих процессов при ассимиляции жиров и не требуется значительной устойчивости жировой эмульсии, а нужна лишь ее небольшая (оптимальная) устойчивость (3—4 часа).

Кафедра коллоидной химии  
Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
3 X 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. Hofman, Gastroenterology, 48, 484 (1965). <sup>2</sup> Э. Болдуин, Основы динамической биохимии, ИЛ, 1949. <sup>3</sup> A. Frazer, J. Shulman, J. Physiology, 103, 306 (1944). <sup>4</sup> Н. Н. Цикурина, З. Н. Маркина и др., Колл. журн., 30, 292 (1968). <sup>5</sup> М. А. Филатова, С. А. Никитина и др., ДАН, 140, 874 (1961); К. И. Орлова, Н. А. Петров и др., Научно-технич. информация, масложировая, эфиромаслич. и парфюмерн. пром., в. 1, 15 (1967). <sup>6</sup> П. А. Ребиндер, А. А. Трапезников, ЖФХ, 12, 573 (1938). <sup>7</sup> Н. Н. Цикурина, З. Н. Маркина, Г. А. Чирова, Колл. журн., 30, 443 (1968). <sup>8</sup> А. Б. Таубман, С. А. Никитина, Колл. журн., 24, 633 (1962). <sup>9</sup> П. А. Ребиндер, Колл. журн., 8, 157 (1946). <sup>10</sup> С. А. Никитина, О. С. Мочалова, А. Б. Таубман, Колл. журн., 30, 100 (1968).