

MODIFICATIONS DE LA TENSION SUPERFICIELLE ET DE LA VISCOSITÉ DES SOLUTIONS DE GÉLATINE PROVOQUÉES PAR LES RAYONS ULTRA-VIOLETS (*).

WERA DUCE

(Institut de Physiologie de la R. Université de Sassari
dirigé par le Prof. G. PUPILLI)

RÉSUMÉ DE L'A.

(Avec 1 planche)

Introduction. — J'ai étudié l'action des RUV sur la tension superficielle et sur la viscosité des solutions de gélatine à pH divers.

L'action des RUV sur certaines propriétés physiques et chimico-physiques de solutions protéïques, a été largement étudiée. Comme effet de l'irradiation ultra-violette on a mis en évidence, pour le sérum de sang, des modifications de l'index de réfraction (CLUZET et KOFMAN) et du pH (MOND, FRONTALI). ARTHUS a remarqué que, à la suite de l'exposition aux RUV, les sol. de fibrinogène perdent leur capacité à générer la fibrine, par action de la thrombine et des ions Ca; les sol. de caséine ne précipitent plus par acide acétique et les sol. de gélatine se transforment en gel plus difficilement (et à certaines concentrations ne se transforment pas du tout).

Les recherches de BOVIE, CLARK, STEDMAN et LAFAYETTE, de SPIEGEL-ADOLF ont démontré l'action coagulante des RUV sur quelques protides en solution — sérumalbumine, sérumglobuline et ovalbumine (¹). Pour certains protides (ovalbumine, glyadine, et édestine

(*) *Studi Sarsaresi*, XIII, 1935 (XIII), avec 3 tableaux et 3 figg. h. t. — Pour la bibliographie voir la note originale.

(¹) BOVIE a trouvé une grande différence entre la vitesse de coagulation, provoquée par les RUV dans le blanc d'œuf et la vitesse de coagulation qu'ils provoquent dans l'ovalbumine cristallisée. Tandis que, dans le premier cas, il faut 35 hh. pour que la coagulation soit complète, dans le second cas, elle a lieu en beaucoup moins de temps. Les caillots, obtenus dans les deux cas, ne diffèrent pas, quant à leurs propriétés, de ceux que l'on obtient par action de la chaleur. En outre l'A. a mis en évidence que la coagulation n'a pas lieu lorsque l'exposition aux RUV est faite à 0°C. Toutefois les sol. irradiées dans ces conditions coagulent, à peine on élève la température même seulement de quelques degrés.

en solutions diluées) ou a constaté une augmentation de la rotation spécifique (STEDMAN et LAFAYETTE). Les rayons UV n'exercent aucune action ni sur le comportement de la courbe de la vitesse d'électrophorèse-pH pour les solutions de gélatine, d'ovalbumine et de leurs mélanges (PRIDEAUX et HOWIT), ni sur la résistance électrique du sérum de sang (CLUZET et KOFMAN).

Parmi les recherches qui concernent directement l'argument que j'ai étudié, il faut particulièrement rappeler celles de MOND et celles de CLARK. Les résultats obtenus par ces AA. seront rapportés dans une autre partie de cette étude.

Méthode de recherche. - Pour préparer les solutions je me suis servie de gélatine isoélectrique granulaire (LOEB).

Dans chaque groupe de recherches, pour maintenir constante la quantité de gélatine pendant qu'on en variait le pH, j'ai adopté le procédé qui a déjà été suivi par BOTTAZZI et D'AGOSTINO.

Comme source de lumière j'ai employé une lampe VIGNARD, type K (fabriquée par Gallois et Cie: 260 volt, 2,5 ampères; employée au voltage maximum). Je mettais les sol. dans un creuset de quartz muni d'un couvercle (diamètre supér. = mm 32,5; diamètre infér. = mm 20,0; hauteur = mm 40,5) et je les exposais aux RUV. Les sol. étaient tenues à 30 cm de la lampe. Dans toutes les expér. la durée de l'exposition a été de 1 h., 45'; les examens tensimétrique et viscosimétrique ont été faits 5-7 hh. après l'exposition aux RUV.

Le pH des sol. a été déterminé - avant l'irradiation ultraviolette - avec la méthode électrométrique, moyennant un électrode à hydrogène. La force électromotrice a été mesurée avec un potentiomètre ALLOCCHIO et BACCHINI (grand modèle).

Les déterminations tensimétriques ont été faites avec la méthode de l'anneau, moyennant le tensiomètre LECOMTE DU NOÛY (de la *Central scientific Company*: modèle pour mesurer les valeurs absolues) qui permet l'approximation de $\text{dine/cm} \pm 0,05$. On a établi la valeur de la tension superficielle initiale et celle de la tension statique de chaque solution (¹).

(¹) LECOMTE DU NOÛY P., *Equilibres superficiels des solutions colloïdales. Etudes de biophysique moléculaire*, Masson et Cie. Paris, 1929, 36-37.

On mesurait la tension statique après avoir laissé en repos la sol. pendant 2 hh. (4). On chauffait à rouge l'anneau avant de s'en servir. Pour la préparation des parties en verre j'ai pris les précautions suggérées par LECOMTE DU NOÛY (page 23 et suiv.).

Les déterminations viscosimétriques ont été faites avec le viscosimètre d'OSTWALD.

On rapporte la viscosité relative des différentes solutions (2).

Résultats expérimentaux. - Ces résultats sont réunis en tableaux dans le travail original; dans la planche on rapporte ici les courbes relatives à une des sol. examinées (sol. de gélatine 0,5:100).

Discussion des résultats et conclusions. - Le comportement de la courbe de la tension superficielle (3), en fonction du pH de solutions de gélatine (0,6:100; 0,5:100; 0,3:100), non irradiées, résulte égal à celui qu'on connaissait déjà, basé sur les données de DE CARO, de PUPILLI, d'ARTOM et de DE CARO et LAPORTA. Cette courbe présente un minimum au point isoélectrique ($\text{pH} = 4,7$) et deux maxima, un dans la zone acide à $\text{pH} = 3$; et l'autre dans la zone alcaline à $\text{pH} = 10$, environ. Le maximum de la zone alcaline est représenté par une valeur remarquablement plus élevée que celle qu'on avait constatée dans la zone acide. Le comportement de la courbe de la tension superficielle - pH des mêmes solutions de gélatine, ne diffère pas essentiellement, après l'irradiation, de celui des solutions de contrôle. On remarque pourtant que, pour une valeur donnée du pH, la valeur de la tension superficielle de la sol. soumise à l'action des RUV résulte plus basse que celle qu'on a trouvée pour la même solution non irradiée.

(4) Dans les recherches faites sur la sol. de gélatine 0,3:100, la valeur de tension statique a été établie 4 hh. après l'agitation de la solution même.

(2) D'après LOEB, j'ai déterminé le rapport entre le temps de déflux de la sol. que j'examinais et le temps de déflux de l'eau, à la même température et au même viscosimètre.

Les mesures de la tension superficielle et de la viscosité de la sol. non irradiée (sol. de contrôle) et celles de la sol. irradiée étaient faites dans des temps immédiatement successifs.

(3) Les considérations qu'on va exposer se rapportent indifféremment à la courbe de la tension superficielle dynamique et à celle de la tension statique.

La courbe de la viscosité relative - pH des solutions de gélatine (0,6 : 100; 0,5 : 100; 0,3 : 100) non irradiées présente un comportement conforme aux données déjà connues (LOEB). A la suite de l'exposition aux rayons ultraviolets on remarque, pour chaque pH examiné, un abaissement de la valeur de la viscosité relative (1).

MOND a étudié les modifications produites par l'action des RUV sur la tension superficielle et sur la viscosité de solutions de protides naturels, tels que la sérumalbumine et la sérumglobuline. Il a constamment remarqué une diminution de la tension superficielle et une augmentation de la viscosité des solutions qu'il a examinées.

Pour les solutions de sérumglobuline l'abaissement de la tension superficielle est plus grand à $\text{pH} = 8,02$ et à $\text{pH} = 5,76$ qu'à $\text{pH} = 3,03$ et à $\text{pH} = 2,31$ (point isoélectrique = $\text{pH} = 5,4$); pour les solutions de sérumalbumine (on a examiné des solutions à pH compris entre 6,0 et 3,5) on a le maximum d'augmentation de la viscosité au point isoélectrique ($\text{pH} = 4,7$). MOND a mis les faits qu'il a observés en rapport non seulement avec des changements chimiques du colloïde, mais aussi avec des modifications chimiques possibles de la molécule protidique.

CLARK a observé une nette diminution de la tension superficielle de solutions d'ovoalbumine à $\text{pH} = 6,0$, exposées aux RUV. La dénaturation qui a lieu à la suite de l'irradiation ultraviolette pourrait être déterminée par un changement de charge électrique, dû à la perte d'électrons (2).

Je formule de la manière suivante l'interprétation des résultats que j'ai obtenus. L'abaissement de la tension superficielle et celui de

(1) FAIRBROTHER a constaté, dans le blanc d'œuf exposé aux rayons X, une diminution de sa viscosité, diminution qui peut atteindre 40%.

(2) Récemment TAMURA a constaté que, pour le sérum de sang humain dilué avec sol. isotonique de NaCl, la courbe de la tension superficielle, en fonction du rapport *volume sérum/volume total*, présente - après exposition aux RUV - un point critique pour une valeur de ce rapport même, qui est compris entre 1/9000 et 9/500, tout comme la courbe établie sur le sérum de sang dilué avec sol. isotonique de chlorure de calcium, mais non irradié; la même courbe établie sur le sérum de sang dilué avec sol. isotonique de NaCl et non irradié présente un point critique, pour une valeur du rapport susdit = à 1/8000.

la viscosité de solutions de gélatine, à divers pH – et précisément de pH = 1,0 à pH = 12,9 – à la suite de l'exposition aux RUV – (dans les conditions indiquées) peuvent être considérés comme un effet de la diminution du degré d'hydratation des micelles colloïdales.

D'après les recherches de BOTTAZZI, sur l'action tonoméyotique des protéines en solution, on doit admettre que la diminution du degré d'hydratation de micelles protéiques modifie la tension superficielle des solutions de gélatine en la faisant baisser. En effet les micelles colloïdales, à cause de la diminution de leur affinité pour l'eau, se concentrent davantage à la surface et provoquent une diminution bien marquée de la tension superficielle.

Les données obtenues de l'examen de la viscosité ne contrastent pas avec celles qui se rapportent à la tension superficielle. D'après EINSTEIN et d'après ARRHENIUS, la viscosité des solutions est une fonction linéaire du volume relatif occupé par le *solutum* dans la solution; cela explique le rapport qu'il y a entre hydratation des micelles colloïdales et viscosité. La formule d'EINSTEIN [$K^* = K(1 + 2,5 \varphi)$], dans laquelle φ est le volume relatif occupé par le *solutum* dans la solution et K^* et K représentent respectivement la viscosité de la solution et du dissolvant, est valide seulement lorsque la phase dispersée occupe un volume très petit; la formule d'ARRHENIUS [$\log \eta - \log \eta_0 = \theta \varphi$] qui dérive directement de celle de EINSTEIN, et dans laquelle θ est une constante et η et η_0 représentent respectivement la viscosité de la solution et celle du dissolvant, sert aussi lorsque la phase dispersée occupe un plus grand volume.

Les recherches de LOEB ont démontré que la viscosité des solutions de gélatine est toujours d'accord avec la formule d'ARRHENIUS même lorsque les solutions «..... contiennent des particules submicroscopiques de gelée solide, c'est-à-dire des micelles qui retiennent des quantités d'eau relativement grandes et au moyen desquelles le volume relatif occupé par la gélatine, dans la solution, se trouve augmenté....». Sans entrer dans la question de l'existence de parcelles de gel solide dans les solutions de gélatine, on peut observer que la diminution du degré d'hydratation fait certainement diminuer la valeur de

$$\varphi = \frac{\text{volume phase dispersée}}{\text{volume total}}$$

et porte, comme conséquence, une diminution de la viscosité.

L'interprétation que je viens d'exposer concorde avec celle déjà donnée par NAGATA, d'après les résultats qu'il avait obtenus sur le *solutum* irradié de lécithine. L'irradiation ultra-violette fait diminuer tant la viscosité que la tension superficielle des solutions de lécithine, à cause de l'adsorption produite par la diminution de l'hydratation de la molécule lécithinique par action des RUV (4).

(4) - Dans des recherches collatérales j'ai mesuré l'index réfractométrique des sol. de gélatine à concentration 0,5:100, à pH divers, avant et après leur exposition aux RUV: dans tous les cas la valeur de n_D ne s'est pas modifiée.

L'interprétation formulée est celle que l'on peut déduire des observations faites jusqu'à présent sur les rapports qu'il y a entre état des protéines dissoutes et valeurs tensimétriques et viscosimétriques de leurs solutions. Il est possible que la diminution de l'hydratation des micelles colloïdales soit accompagnée du détachement de groupes, préformés par la molécule de la protéine, et qu'elle puisse aussi dépendre de cette modification de structure. Pour ce qui se rapporte à la stabilité du pouvoir de réfraction, en conséquence de la séparation des groupes préformés, voir le mémoire de OBERMAYER et PICK. En outre il faut tenir présent le rapport entre viscosité spécifique (augmentation de la viscosité produite par le *solutum* dans le dissolvant) et longueur de la chaîne, rapport établi par STAUDINGER et HEUER pour la série polymère-homologue des polystyrols. Mais sur la base des données expérimentales, que j'ai exposées, je ne peux ni l'affirmer ni l'exclure.