



УДК 547.962.04

ИОННАЯ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ ВАЛИНОМИЦИНА НА ПОВЕРХНОСТИ
И В ОБЪЕМЕ ГИДРОФОБНЫХ НЕИОНООБМЕНЯЮЩИХ
ПОЛИМЕРОВ

Скульский И. А., Глазунов В. В., Лапин А. В.

Институт эволюционной физиологии и биохимии им. И. М. Сеченова
↓ Академии наук СССР, Ленинград

Исследовано влияние валиномицина и *ретро*-валиномицина (некомплексообразующий аналог валиномицина) на сорбцию различных солей натрия и цезия из водных растворов на фторопласте-4 и поливинилхлориде, содержащем дибутилфталат. На границе раздела полимер—вода ионная избирательность валиномицина так же низка, как и избирательность *ретро*-валиномицина и немодифицированных поверхностей изученных полимеров. Внутри гидрофобной фазы поливинилхлорида валиномицин избирательно увеличивает сорбцию солей цезия. Величина сорбции зависит от природы аниона: без валиномицина $\text{MoO}_4^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{IO}_3^- < \text{ClO}_4^- < \text{SCN}^-$, с валиномицином $\text{MoO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{IO}_3^- < \text{SCN}^- < \text{ClO}_4^-$. Полученные данные обсуждаются в связи с вопросом о механизме действия валиномицина на биологические мембраны.

Антибиотик валиномицин является хорошо изученным природным комплексоном, обладающим избирательностью к ионам калия, рубидия и цезия [1]. Будучи липофильным соединением, валиномицин способен индуцировать перенос вышеуказанной группы катионов через биологические и искусственные липидные мембраны. Перенос катионов может осуществляться при помощи различных механизмов: в виде потока заряженных частиц, если возникающая при этом разность потенциалов компенсируется внешним источником тока; в обмен на другие катионы, в том числе на ионы водорода; в сопровождении анионов, т. е. в виде нейтральных солей. Тип переноса зависит как от состава разделяемых мембранной компартментов, так и от свойств мембраны.

В настоящей работе исследовалось связывание радиоизотопов $^{22}\text{Na}^+$ и $^{137}\text{Cs}^+$ из водных растворов молекулами валиномицина, адсорбированными на поверхности фторопласта-4 и поливинилхлорида, пластифицированного дибутилфталатом, а также диффузия этих же катионов внутрь поливинилхлорида, содержащего валиномицин в объеме гидрофобной фазы (рис. 1). Показано, что валиномицин прочно удерживался на образцах полимеров (табл. 1). Поскольку эти полимеры и валиномицин не обладают ионообменными свойствами, речь идет о влиянии валиномицина на извлечение нейтральных солей натрия и цезия из водных растворов на гидрофобную поверхность или в объем полимерной пленки. Первый процесс является по существу молекулярной или псевдомолекулярной адсорбцией, так как в растворе соли находятся в ионном, а не молекулярном состоянии. Второй процесс аналогичен экстракции. Изучение этих

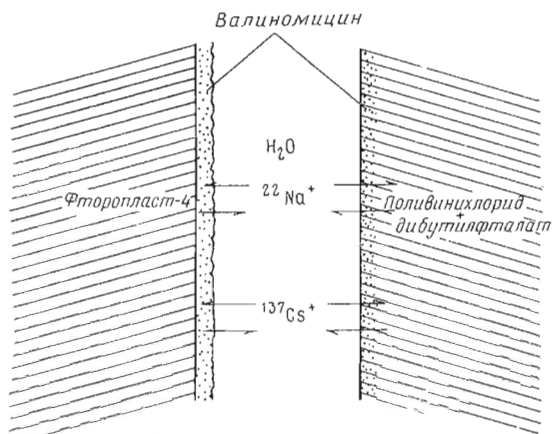


Рис. 1

Рис. 1. Схема, иллюстрирующая локализацию валиномицина и различия в условиях сорбции $^{22}Na^+$ и $^{137}Cs^+$ на фторопласте-4 и поливинилхлориде, пластифицированном дибутилфталатом

Рис. 2. Влияние анионов (1—7) на сорбцию Cs^+ поливинилхлоридом, пластифицированным дибутилфталатом, без валиномицина (а) и с валиномицином (б) в зависимости от продолжительности сорбции; анионы: 1 — MoO_4^{2-} , 2 — SO_4^{2-} , 3 — Cl^- , 4 — NO_3^- , 5 — IO_3^- , 6 — ClO_4^- , 7 — SCN^- . Высота столбиков соответствует величинам сорбции Cs^+ в относительных единицах (по отношению к раствору Na_2MoO_4)

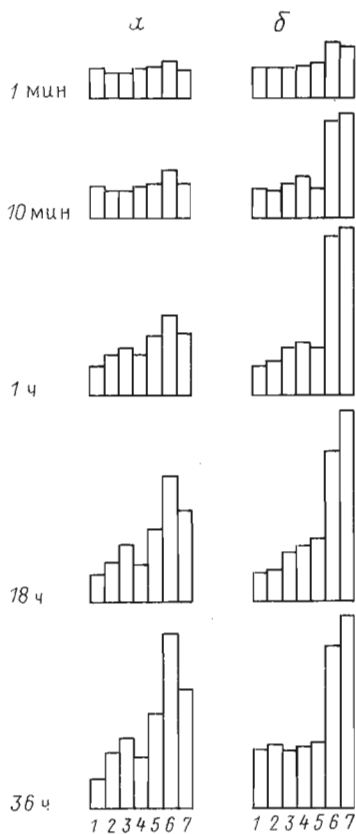


Рис. 2

явлений можно рассматривать как один из подходов, позволяющих моделировать поведение ионов в пограничных областях биомембран с промежуточной полярностью.

Для получения адсорбентов, содержащих валиномицин, пленки полимеров погружали в водный раствор валиномицина. При этом удается извлечь до 60% антибиотика. Процент извлечения валиномицина зависел не столько от времени нахождения адсорбента в растворе, сколько от числа пересечений образцом границы раздела раствор — воздух и от возраста раствора. По-видимому, валиномицин как поверхностно-активное вещество концентрируется на этой границе и легко переходит на гидрофобную поверхность полимера. Количество адсорбированного валиномицина достигало $(5-10) \cdot 10^{-10}$ г-моль/см², т. е. заведомо больше монослоя, емкость которого порядка 10^{-10} г-моль/см², если принять площадь, приходящуюся на одну молекулу валиномицина в монослое, равной $\sim 200 \text{ \AA}$ [3].

По величине самопоглощения мягкого бета-излучения ^{14}C в веществе полимера оценивалась глубина диффузии меченого валиномицина внутрь пленки. Валиномицин, нанесенный на фторопласт-4, не диффундирует в глубь полимера и почти не десорбируется водой (табл. 1). Напротив, при хранении образцов поливинилхлорида с нанесенным на их поверхность [^{14}C]валиномицином на воздухе происходит уменьшение бета-активности поверхности, указывающее на диффузию валиномицина в образец. Через 3—4 сут уменьшение радиоактивности поверхности достигало постоянного значения, соответствующего равномерному распределению валиномицина в поверхностном слое пленки толщиной 10—

Таблица 1

Десорбция [^{14}C]валиномицина водой с поливинилхлорида и фторопласта-4 после 48-часового контакта ионофора с полимерами

Время десорбции, ч	Десорбция, %		Время десорбции, ч	Десорбция, %	
	поливинилхлорид	фторопласт-4		поливинилхлорид	фторопласт-4
1	3	0	144	19	26
3	6	0	288	21	32
20	7	13			

15 мкм. Поскольку общая толщина пленки равна 120 мкм, полученные данные показывают, что для диффузии валиномицина доступен только тонкий поверхностный слой, свойства которого отличны от свойств основной массы пленки. Причины различного поведения антибиотика на поверхности этих двух полимеров неясны, но для данной работы выяснение их не имеет особого значения. Важно только, что в случае поливинилхлорида ионы Cs^+ и Na^+ могли распределяться между водным раствором и определенным объемом гидрофобной фазы, содержащей валиномицин и обладающей, вероятно, некоторой промежуточной полярностью между водой и дибутилфталатом.

Аналогичные данные о толщине валиномицинсодержащего слоя были получены в опытах по микроавторадиографии поперечных срезов поливинилхлорида с [^{14}C]валиномицином. Кроме того, было установлено, что внутренняя область пленки поливинилхлорида недоступна и для диффузии ^{22}Na и ^{137}Cs . Так, например, перенос радиоизотопов сквозь пленку поливинилхлорида + валиномицин не был обнаружен даже после 14-месячной экспозиции, тогда как для установления сорбционного равновесия для $^{22}\text{Na}^+$ и $^{137}\text{Cs}^+$ между раствором и пленкой достаточно было 7—10 сут. Объемная концентрация валиномицина в поверхностном слое поливинилхлорида составляла $\sim 10^{-6}$ г-моль/см 3 .

Различия в состоянии валиномицина на фторопласте-4 и поливинилхлориде были подтверждены и в опытах по десорбции [^{14}C]валиномицина этиловым спиртом. После выдерживания образцов поливинилхлорида на воздухе в течение 30 мин, 24 ч и 5 сут десорбция валиномицина в спирт за 1 мин составляла соответственно 80, 30 и 5% нанесенного количества. С фторопласта-4 валиномицин легко десорбировался спиртом независимо от времени контакта ионофора с полимером.

Валиномицин, находящийся на поверхности фторопласта-4, не отличается по Cs^+/Na^+ -селективности от немодифицированного полимера и от некомплексообразующего аналога *ретро*-валиномицина (табл. 2). Наблюдается неизбирательное увеличение адсорбции хлоридов натрия и цезия в ряду: фторопласт-4 < *ретро*-валиномицином < с валиномицином. Адсорбционное равновесие во всех случаях устанавливается очень быстро, что указывает на отсутствие диффузии ионов в глубь полимера. Иная картина наблюдается на поливинилхлориде, где обнаруживается отчетливая зависимость сорбции и селективности от времени. Данные по адсорбции ионов в течение 1 мин характеризуют главным образом свойства поверхности полимера. Как видно из табл. 2, на границе раздела поливинилхлорида с раствором, как и в случае фторопласта-4, наблюдается увеличение адсорбции хлоридов натрия и цезия в присутствии *ретро*-валиномицина и валиномицина, но эта адсорбция неселективна. С течением времени на всех образцах происходит преимущественное увеличение сорбции Cs^+ и рост Cs^+/Na^+ -селективности, но в данном случае избирательное влияние валиномицина на сорбцию Cs^+ не вызывает сомнения. Через 24 ч количество сорбированного Cs^+ на поливинилхлориде с валиномицином

Коэффициенты распределения микроконцентраций хлоридов ^{22}Na и ^{137}Cs между водным раствором и полимерами ($K \cdot 10^6$ мл/см 2)

Полимер	Время адсорбции	Без валиномицина			Ретро-валиномицин			Валиномицин		
		Na+	Cs+	Cs+/Na+	Na+	Cs+	Cs+/Na+	Na+	Cs+	Cs+/Na+
Фторопласт-4	1 мин	1,3	2,8	2,2	2,2	4,8	2,2	5,6	9,4	1,7
	10 мин	1,5	3,0	2,0	2,5	4,9	2,2	2,0	10,0	1,7
	24 ч	2,2	3,8	1,7	3,1	5,7	1,8	6,0	13,0	1,7
Поливинилхлорид	1 мин	10,0	16,0	1,6	20,0	26,0	1,3	26,0	47,0	1,8
	10 мин	18,0	32,0	1,7	30,0	54,0	1,8	25,0	117,0	4,7
	1 ч	22,0	45,0	2,0	25,0	67,0	2,7	29,0	204,0	7,0
	24 ч	30,0	95,0	3,2	32,0	106,0	3,3	53,0	800,0	15,1

Примечание. Приведены средние из 10 опытов значения коэффициентов распределения; ошибка среднего 10%.

в 8 раз выше, чем на чистом поливинилхлориде или на поливинилхлориде с ретро-валиномицином.

Следует подчеркнуть, что приведенные в табл. 2 соотношения коэффициентов распределения Cs^+/Na^+ характеризует селективность сорбента в целом, а не только валиномицина. Вместе с тем данные по десорбции (табл. 3 и 4) показывают, что существует значительная химическая и, возможно, пространственная гетерогенность распределения Cs^+ и Na^+ в пленке поливинилхлорида. Процент десорбции Na^+ во всех случаях намного выше, чем Cs^+ , причем десорбируемость Na^+ практически не зависит от продолжительности сорбции. Весь Na^+ находится, по-видимому, в самой поверхностной, наиболее обводненной части пленки поливинилхлорида и не способен проникать в ее более глубокие слои. В этом смысле селективности влияния валиномицина на диффузию Cs^+ в глубь поливинилхлорида гораздо выше, чем сорбента в целом. Часть Cs^+ сорбируется в пленке поливинилхлорида необратимо, но легко вымывается диоксаном (табл. 4), который, судя по деформации пленки, экстрагирует Cs^+ вместе с дибутилфталатом.

Таким образом, валиномицин, находящийся на границе раздела между водой и гидрофобным полимером, не обнаруживает селективности, характерной для этого ионофора в оптимальных условиях. Возможно, что на исследованных межфазных границах валиномицин находился в такой конформации, в которой образование селективных комплексов с Cs^+ энергетически невыгодно ([1], с. 127—141). Одним из неблагоприятных факторов могла быть обводненность валиномицинового слоя на поверхности полимера, обусловленная, например, тем, что валиномицин адсорбировался в виде мицелл и коллоидных частиц. На поливинилхлориде могла иметь место гидратация поверхностного слоя и частичное вымывание пластификатора с поверхности. Высокая ионная избирательность валиномицина начинает проявляться, по-видимому, только на определенной глубине от поверхности пленки, т. е. по мере уменьшения полярности среды, в которой находятся молекулы ионофора.

Влияние валиномицина на сорбцию Cs^+ поливинилхлоридом зависит от природы аниона, который, в силу правила сохранения электронеutrальности системы в целом, должен следовать за катионом из водного раствора в фазу полимера. Данные о влиянии анионов приведены в табл. 5. При кратковременной адсорбции, характеризующей в основном свойства границы раздела, влияние анионов незначительно. Так, при адсорбции в течение 1 мин (табл. 5) только в присутствии SCN^- и ClO_4^- наблюдается некоторое увеличение связывания Cs^+ на поливинилхлориде с валиномицином. Дифференцирующее действие анионов становится заметнее с увеличением

Таблица 3

Десорбция микроконцентрации $^{22}\text{Na}^+$ и $^{137}\text{Cs}^+$ водой

Полимер	Время		Десорбция, %	
	адсорбции	десорбции	Na+	Cs+
Фторопласт-4 без валиномицина	1 мин	1 мин	98	79
	1 »	1 »	90	80
Поливинилхлорид с валиномицином	1 »	1 »	84	64
	1 »	1 »	87	50
Поливинилхлорид без валиномицина	160 ч	10 мин	94	16
		17 ч	95	31
		41 »	98	42
		107 »	99	54
		332 »	100	53
		10 мин	74	6
		17 ч	88	20
		41 »	93	32
		107 »	99	45
		332 »	100	50

Примечание. Средние значения из 10 опытов; ошибка среднего не выше 10%.

Таблица 4

Десорбция микроконцентраций $^{137}\text{Cs}^+$ с поливинилхлорида водой и диоксаном (%) в зависимости от времени десорбции

Условия адсорбции		Время десорбции							
		Вода					Диоксан		
Время адсорбции	Валиномицин	1 мин	1 ч	24 ч	72 ч	144 ч	1 мин	1 ч	24 ч
1 мин	-	62	80	84	85	86	86	91	100
	+	46	78	85	86	87	87	88	100
24 ч	-	34	46	56	66	68	68	72	93
	+	10	20	40	61	61	61	71	96
72 ч	-	39	42	53	55	55	58	69	92
	+	9	18	41	45	47	49	56	87

продолжительности сорбции (рис. 2). Наличие валиномицина в пленке поливинилхлорида не только приводит к существенному возрастанию сорбции Cs^+ , но и изменяет в некоторой степени зависимость величины сорбции Cs^+ от природы аниона: без валиномицина $\text{MoO}_4^{2-} < \text{SO}_4^{2-} \ll \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{IO}_3^- < \text{ClO}_4^- < \text{SCN}^-$, с валиномицином $\text{MoO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{IO}_3^- < \text{SCN}^- < \text{ClO}_4^-$.

Как отмечалось выше, сорбция в объеме поливинилхлорида аналогична процессу экстракции и моделирует перенос нейтральных солей K^+ и его аналогов через гидрофобные мембраны. При исследовании выхода K^+ из фосфолипидных липосом, содержащих валиномицин, также было установлено, что скорость выхода катиона зависит от природы аниона, увеличиваясь в ряду $\text{SO}_4^{2-} \ll \text{Cl}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{NO}_3^-$ [4] или $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^- < \text{NO}_3^- < \text{ClO}_4^- < \text{SCN}^-$ [5]. В этих работах высказывается предположение, что одной из причин влияния анионов может быть их различная адсорбируемость на поверхности липидного бислоя, определяющая величину заряда поверхности и примембранные концентрации катионов. В нашем случае такое объяснение представляется недостаточным, так как анионы гораздо сильнее влияют на поведение Cs^+

Влияние природы анионов на адсорбцию Cs^+ (10 мкМ) из водных растворов 0,1 н. солей натрия на поливинилхлориде без валиномицина (—) и с валиномицином (+) (приведены коэффициенты распределения $K \cdot 10^6$ мл/см²; ошибка среднего из 6 опытов $\leq 10\%$)

Время адсорбции	Na ₂ MoO ₄		NaCl		NaNO ₃		Na ₂ SO ₄		NaIO ₃		NaSCN		NaClO ₄	
	+	—	+	—	+	—	+	—	+	—	+	—	+	—
1 мин	0,88	0,33	0,9	0,29	0,9	0,31	0,99	0,34	1,10	0,35	1,70	0,42	1,60	0,33
10 »	2,50	0,55	2,30	0,48	2,9	0,47	3,50	0,57	2,60	0,64	8,30	0,90	8,80	0,62
1 ч	4,80	0,55	5,50	0,75	7,9	0,88	8,50	0,75	7,70	1,10	26,3	1,4	27,3	3,10
18 »	12,20	1,00	13,80	1,40	21,1	2,00	23,5	1,30	26,0	2,50	63,0	4,30	79,0	3,10
36 »	15,50	1,30	18,30	2,50	29,0	3,20	32,5	2,30	33,8	4,30	85,0	7,90	100,0	5,40

внутри гидрофобной фазы, нежели на границе раздела фаз. Исключение составили SCN^- и ClO_4^- , которые действительно обладают повышенной адсорбционной способностью на границе раздела вода — воздух [6] и, возможно, на границе раздела вода — поливинилхлорид. Особенности влияния анионов на сорбцию Cs^+ внутри поливинилхлорида нельзя, по-видимому, объяснить какой-либо одной причиной. В частности, большую роль может играть липофильность аниона и, следовательно, состав органической фазы. Так, например, анионная проницаемость гептановых мембран, содержащих валиномицин, уменьшается в следующем ряду: $ReO_4^- > MoO_4^{2-} > PO_4^{3-}$ [7]. Мембраны митохондрий гораздо более проницаемы для NO_3^- и SCN^- , чем для Cl^- и SO_4^{2-} [8]. Кроме того, природа аниона может иметь значение и для самого процесса комплексообразования катиона с валиномицином [9].

Данные настоящей работы, согласно которым молекулярная адсорбция солей цезия и натрия на валиномициновой поверхности неизбежна, не противоречит в принципе результатам, полученным при помощи различных электрохимических методов и указывающим на наличие высокой селективности валиномицина на таких границах раздела, как вода — воздух или вода — гептан [3, 10, 11]. Конформационная подвижность молекул валиномицина, адсорбированных на твердой поверхности, может быть меньше, чем на границе раздела между жидкими фазами или между водой и воздухом. Не исключены, по-видимому, различия и в упаковке молекул валиномицина в этих случаях. Кроме того, следует иметь в виду, что для адсорбционного извлечения катиона на валиномициновой поверхности необходимо не только образование липофильного комплекса катиона с валиномицином, но и наличие достаточно гидрофобного аниона, который мог бы легко покинуть раствор при разделении твердой и жидкой фаз, обеспечивая электронейтральность системы в целом. Напротив, для возникновения межфазной разности электрических потенциалов достаточно образования двойного электрического слоя, состоящего из положительно заряженных комплексных катионов, выталкиваемых в силу своей гидрофобности из воды в органическую фазу или на границу раздела вода — воздух, и анионов, образующих диффузную часть двойного слоя в водной фазе. Комплексируемый катион оказывается в поле действия двух противоположно направленных сил: электростатического притяжения со стороны анионов водной фазы и сил взаимодействия с молекулой валиномицина, адсорбированной на межфазной границе. С увеличением гидрофобности аниона следует ожидать увеличения вероятности образования ионных пар на гидрофобной границе раздела и вместе с тем уменьшения толщины двойного электрического слоя, т. е. снижения межфазной разности потенциалов. Следовательно, отсутствие избирательности валиномицина на границе раздела фаз в отно-

шении молекулярной адсорбции электролитов не означает, что в момент контакта полимеров с раствором не происходило избирательного взаимодействия Cs^+ с молекулами ионофора. Однако при разделении фаз ионы цезия могли, вероятно, оставаться в растворе.

Таким образом, при изучении действия валиномицина на биологические и искусственные мембраны следует принимать во внимание по крайней мере две возможности: возникновение заряженных границ раздела фаз и индуцированный перенос нейтральных солей через гидрофобную часть мембраны. Вклад и ионная избирательность каждого из процессов зависит от физико-химического окружения, в котором находятся молекулы ионофора.

Экспериментальная часть

Приготовление адсорбентов В качестве адсорбентов использовали пленки промышленного производства толщиной 100—120 мкм, изготовленные из фторопласта-4 и поливинилхлорида, пластифицированного дибутилфталатом. Диэлектрическая проницаемость дибутилфталата 6,44 [2]. Для нанесения валиномицина на поверхность полимера 0,1 мл 0,2 мМ раствора валиномицина в этиловом спирте вносили в 20 мл дистиллированной воды в бюксе диаметром ~ 40 мм. Затем в образовавшийся раствор валиномицина несколько раз погружали образец полимерной пленки, имеющий форму диска диаметром 30 мм. Опыты с меченым ^{14}C валиномицином ($5 \cdot 10^4$ имп/мин·мг) показали, что за 2—3 погружения можно извлечь на пленку до 20—30% внесенного валиномицина. Через несколько часов процедуру извлечения можно повторить и увеличить выход до 50—60%.

Изучение адсорбции и десорбции ионов. Для изучения адсорбции 3—5 образцов адсорбентов погружали в 25 мл радиоактивного раствора, содержащего смесь $^{22}\text{Na}^+$ и $^{137}\text{Cs}^+$ в количестве 10—20 мкКи/мл каждого из изотопов без носителей. При изучении влияния анионов на адсорбцию $^{137}\text{Cs}^+$ растворы содержали соответствующие 0,1 н. соли натрия и микроконцентрации ^{137}Cs . Таким образом, во всех случаях сродство катионов к адсорбентам исследовалось при постоянной ионной силе и могло быть охарактеризовано величинами коэффициентов распределения микрокомпонента между раствором и твердой фазой, причем коэффициенты распределения оказываются в данных условиях не зависящими от концентрации радиоизотопов. Количество сорбирующихся радиоизотопов пренебрежимо мало по сравнению с общим количеством их в растворе, поэтому концентрацию радиоизотопов в течение опыта считали постоянной. После извлечения образцов из раствора мельчайшие капли, удерживающиеся иногда по периферии образца, удаляли фильтровальной бумагой. Коэффициенты распределения вычисляли как отношение радиоактивности 1 см^2 поверхности образца к радиоактивности 1 мл раствора, измеренной в идентичных условиях. Измерения производили на отечественном гамма-спектрометре типа «ЛАС» и при помощи торцового счетчика на установке типа «Волна».

Для изучения десорбции радиоактивные образцы полимеров погружали на определенное время в 25 мл десорбирующего раствора. Вторичной адсорбцией радиоизотопов из раствора на образец можно было пренебречь. Определяли начальную и конечную радиоактивности образцов и вычисляли процент десорбции.

Валиномицин, *ретро*-валиномицин и ^{14}C валиномицин, полученный биосинтетическим путем [12], были любезно предоставлены Институтом биорганической химии, за что авторы данной статьи приносят свою благодарность. Кроме того, авторы благодарят А. А. Льва и Л. И. Барсукова за обсуждение рукописи статьи.

1. Овчинников Ю. А., Иванов В. Т., Шкроб А. М. (1974) Мембрано-активные комплексоны, с. 10—25, «Наука», М.
2. Гордон А., Форд Р. (1976) Спутник химика, с. 20, «Мир», М.
3. Кемр G., Jacobson K., Wenner C. E. (1972) *Biochim. et biophys. acta*, 282, 1—7.
4. Барсуков Л. И., Шкроб А. М., Бергельсон Л. Д. (1972) *Биофизика*, 17, 1032—1036.
5. Барсуков Л. И., Волкова В. И., Шапиро Ю. Е., Викторов А. В., Быстров В. Ф., Бергельсон Л. Д. (1977) *Биоорган. химия*, 3, 1355—1361.
6. McLaughlin S., Bruder A., Chen S., Moser C. (1975) *Biochim. et biophys. acta*, 394, 304—313.
7. Голубев В. Н., Пурин Б. А. (1975) *Биофизика*, 20, 738—739.
8. Cocrell R. S. (1973) *J. Biol. Chem.*, 248, 6828—6833.
9. Davis D. G., Tosteson D. C. (1975) *Biochemistry*, 14, 3962—3969.
10. Гугешапвили М. И., Богуславский Л. И., Фрумкин А. Н. (1972) Докл. АН СССР, 206, 985—987.
11. Лев А. А., Осипов В. В., Бужинский Э. П., Готлиб В. А., Шляхтер Т. А., (1974) *Цитология*, 13, 619—635.
12. Горнева Г. А., Чумбурдзе Т. С., Фомина Л. А., Евстратов А. В., Рябова И. Д., Иванов В. Т., Овчинников Ю. А. (1976) *Биоорган. химия*, 2, 1165—1173.

Поступила в редакцию
6.III.1978

VALINOMYCIN IONIC SELECTIVITY ON THE SURFACE AND WITHIN THE MATRIX OF HYDROPHOBIC NON-ION-EXCHANGING POLYMERS

SKULSKY A. I., GLAZUNOV V. V., LAPIN A. V.

*I. M. Sechenov Institute of Evolutionary Physiology and Biochemistry,
Academy of Sciences of the USSR, Leningrad*

The influence of valinomycin and its noncomplexing analog *retro*-valinomycin on sorption of various Na and Cs salts by polytetrafluoroethylene and polyvinylchloride containing dibutylphthalate has been investigated. On the polymer/water interface the ionic selectivity of valinomycin is as low as that of *retro*-valinomycin and of non-modified surfaces of the polymers under study. Valinomycin selectively increases the sorption of cesium salts inside the hydrophobic phase of polyvinylchloride. The sorption depends on the anion nature in the following manner: no valinomycin added — $\text{MoO}_4^{2-} < \text{SO}_2^{2-} < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{IO}_3^- < \text{ClO}_4^- < \text{SCN}^-$, and with valinomycin — $\text{MoO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{IO}_3^- < \text{SCN}^- < \text{ClO}_4^-$. The data obtained are discussed in relation to the mechanism of valinomycin action on biological membranes.