

АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ ПРОЦЕССОВ И ТИПОВ СТРУКТУР ПРИ ДЕГИДРАТАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Заблоцкая Т.Ю., асс.

Кременчугский национальный университет имени Михаила Остроградского

ул. Первомайская, 20, г.Кременчуг, 39600, Украина

E-mail:zablotskaja_t@mail.ru

Рассматриваются основные физико-химические процессы, сопровождающие высыхание капли жидкости на плоской подложке методом клиновидной дегидратации, обсуждается их роль в процессе дегидратации и степень влияния на структурный рисунок фации. Анализируется приложение теории перколяции для описания дегидратационного процесса. Рассматривается процесс самоорганизации биожидкости с позиций теории гелеобразования. Выделяются основные типы характерных структур фации.

Ключевые слова: клиновидная дегидратация, биожидкость, капля, структурирование.

Введение. Метод клиновидной дегидратации [1] на сегодняшний день является перспективным для медицинской диагностики различных заболеваний человека на доклинической стадии, а также для других отраслей, где требуется дифференциальная оценка состава многокомпонентных жидких растворов, например, для выявления изменений в свойствах химических препаратов при их хранении [2, 3]. Также есть данные о применении данного метода для диагностики продуктов пчеловодства и оценки состояния гидросмеси, транспортируемой через трубопровод, при добавлении к ней поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Анализ предыдущих исследований. По ряду факторов, среди которых высокая чувствительность, нетребовательность к сложному оборудованию, большому объему материала для анализа и т. д., метод клиновидной дегидратации имеет неоспоримые преимущества [4]. К его недостаткам можно отнести то, что процесс распознавания структур фации (дегидратированной пленки) происходит качественно, а не количественно, и зависит от опыта и навыков «прочтения» рисунка у оператора. Автоматизированный анализ изображений позволил бы устранить эти недостатки, существенно уменьшить время и субъективизм оценки, повысить точность результатов и освободить от однообразного рутинного труда. Однако особенностью систем автоматизированного распознавания образов является большая информационная емкость, вызванная априорной неопределенностью изображений, что и представляет основную сложность. Количество методов и подходов к распознаванию и обработке изображений, известных на сегодняшний день, достаточно велико, и их число все время растет; для распознавания структур фаций биожидкостей (БЖ), обладающих сложным, многокомпонентным рисунком, необходимо выбрать (или разработать) такие из них, которые бы оптимально выделяли важные с диагностической точки зрения характерные особенности.

Цель работы. Рассмотреть физико-химические аспекты структурирования капли БЖ при клиновидной дегидратации, выделить основные типы структур, представляющие интерес для задачи распознавания образов.

Материал и результаты исследования. Процесс клиновидной дегидратации при кажущейся простоте

является результатом кооперативного влияния факторов, различных по своей природе. Капля жидкости на твердой подложке является открытой биологической системой с постоянным обменом энергии с внешней средой. Внутренние метаболические процессы также сопровождаются превращениями одних форм энергии в другие. Высыхание капли происходит в совокупном поле различных внешних сил, а также с учетом внутреннего взаимодействия компонентов БЖ. Даже без учета свойств БЖ структурирование в большой степени зависит от начальных условий: диаметра и объема капли, определяющих кривизну поверхности и скорость испарения; параметров окружающей среды (температуры, влажности, давления) и их постоянства в течение всего времени дегидратации. Результаты экспериментов показали, что диаметр капли влияет на характер структурообразования и может зависеть от качества подготовки подложки, определяющей краевой угол смачивания и участвующей в процессе пиннинга [5, 6]. Пиннинг на границе капля – подложка приводит к скачкообразному изменению энергии капли и образованию концентрических колец фации, а также является одним из механизмов, определяющих радиальное движение растворенных в жидкости частиц.

При равновесном состоянии самоорганизация в высыхающих каплях белково-солевых растворов начинается с формирования адсорбционных слоев белка на границах раздела фаз. На границе капля – воздух в поверхностном адсорбционном слое наблюдаются структуры, формирующие как бы „каркас“ капли сверху [7].

Конденсация нерастворимых компонентов капли стимулирует агрегацию белков и полимеризацию макромолекул, давая начало формированию многоуровневого гелиевого каркаса. Образование ободка твердой фазы по периферии капли формирует линию прикрепления и вынуждает каплю становиться более плоской, т. е. удаляться от равновесной формы. Уплотнение купола высыхающей капли вызывает в ней центробежные течения, которые выносят макрочастицы на периферию. Когда энергия поверхности превысит силы адгезии на границе раздела трех фаз, капля скачкообразно уменьшит свой диаметр и вновь примет равновесную форму. При этом на твердой фазе остаются концентрические круги, отмечая бывшие линии прикрепления капли. Таким образом, в начале

дегидратации состав капли перестает быть однородным, и одни компоненты (макрочастицы) формируют линию пиннинга по периметру капли, а другие (растворенные соли) участвуют в гелеобразовании, вызванном испарением жидкости.

В результате испарения воды возрастает ионная сила раствора, а объемная доля белковых молекул снижается за счет вынесения на периферию. Силы притяжения между частицами растут, радиус взаимодействия частиц уменьшается, и раствор переходит в метастабильное состояние, за которым следует коагуляция [8]. Коллоидные частицы могут образовывать различные структуры: от коллоидного стекла (при высокой объемной доле коллоида и слабой силе взаимодействия между частицами) до коллоидных гелей (при малой объемной доле коллоида и большой силе притяжения между частицами) [9]. Прежде чем образуется гель, коллоидные частицы формируют фрактальные кластеры, впоследствии объединяющиеся в пространственную решетку – гель. Применительно к процессам в высыхающей капле БЖ можно предположить, что белковый валик по периферии капли представляет собой коллоидное стекло, а кольцо белковых структур отражает ассоциации поверхностно-активных молекул и построение фрактальных кластеров, переходящих в гель, при этом любое отклонение от фрактального роста кластеров приводит к нарушению гелеобразования [10].

По мере продвижения фронта жидкой капли к центру масса ее уменьшается, а концентрация солей растет, жидкость постепенно превращается в гель, и если плотность геля мала, то остатки жидкой фазы не образуют каплю на его поверхности, а процесс „досыхания” происходит внутри геля. На заключительном этапе происходит фазовый переход (кристаллизация) солей, при этом кинетика испарения воды определяется физическими свойствами геля, зависящими от концентрации и состава макромолекул, а также от концентрации низкомолекулярных органических компонентов раствора [11]. Таким образом, кинетика фазового перехода солей связана с соотношением между временем высыхания и временем гелеобразования в капле, которое напрямую зависит от свойств жидкости, содержит и несет интегральную информацию о составе и качестве жидкости в целом.

Если рассматривать БЖ как коллоидную систему, то сближение частиц в геле может привести к образованию в нем пространственного каркаса, что может послужить базой для формирования структуры фазии. Такое структурообразование напрямую зависит от сил взаимодействия между частицами, которые определяются свойствами жидкости. Диффузия малых молекул в геле мало отличается от диффузии в жидкости, в то время как у больших молекул способность диффундировать резко снижается. Если предположить, что конвекционные потоки в гелях отсутствуют, то реакции осаждения будут иметь характерные особенности, зависящие от состава жидкости.

Конечная структура фазии во многом определяются структурой и природой агрегированных частиц, образующихся в результате золь-гель процесса и обладающих самоподобной или фрактальной структурой. Такие агрегаты, формирующиеся в свободном

пространстве, можно рассматривать как перколяционную структуру.

Перколяционная модель предлагает образование случайных связей между отдельными элементами системы, оканчивающиеся появлением протяженной пространственной сетки. Процесс перехода золя в гель представляет собой перколяционный переход, когда между отдельными изолированными частицами (кластерами) или агрегатами частиц происходит образование мостиков и формирование бесконечного агрегата (кластера).

Согласно [11], переход золь-гель может быть описан в рамках смешанной задачи перколяции. А с учетом анизотропии частиц (растворенного белка) – перколяционной задачей «иголок». Тогда порог перколяции может быть определен по формуле

$$p_c(a) = C \left(1 - \gamma \left(\frac{a-l}{a} \right)^2 \right), \quad (1)$$

где a – длина «иголки» (в данном случае белковой молекулы), $C, \gamma = 0,31 \pm 0,01$ – константы.

Системы, получаемые золь-гель методом обладают большим разнообразием случайных структур, формирующихся в ходе процессов как химического, так и физического роста, в числе которых Ван-дер-ваальсовы, водородные и гидрофильно-гидрофобные взаимодействия. Считают, что процесс гелеобразования описывается тремя факторами: концентрацией молекул, вероятностью образования связей между молекулами и температурой, которая оказывает непосредственное влияние на второй параметр. При переходе раствора белка в фазу геля существенное влияние оказывает не только температура, но и наличие примесей в растворе и на поверхности самого белка [11].

Согласно работе [12], время гелеобразования t_g , влияющее на характер рисунка фазии, зависит от ионной силы раствора I и в случае малого значения I может превышать время испарения t_d :

$$t_d = R_0/w, \quad (2)$$

где R_0 – радиус основания капли, $w = -S^{-1} \times dV/dt$ – средний поток воды, который испаряется с единицы площади капли за единицу времени и не зависит от времени и ионной силы раствора, пока выполняется условие $\Delta V/V \leq 30\%$.

В открытой системе, которую представляет собой высыхающая капля, есть два геометрических параметра, которые задают начальные условия дегидратации – высота капли h_0 в начальный момент времени и радиус основания капли R . Основные временные параметры, которые определяют характер структурирования, – время испарения капли $t_e = h_0/v_0$, где v_0 – скорость изменения высоты капли и время диффузионных процессов (время релаксации) t_d .

Если пренебречь распределением растворенных веществ по высоте капли, то время релаксации можно определить как $t_d = R^2/D$, где D – коэффициент диффузии.

С учетом этих допущений и согласно [13], уравнение, описывающее пространственную и временную динамику изменения концентрации растворенного вещества, имеет вид:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + \left(\frac{x}{4(1-\tau)} + \lambda \frac{2x}{1-x^2} \right) \frac{\partial c}{\partial x} = \lambda \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left(x \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{c}{2(1-\tau)(1-x^2)}, \quad (3)$$

где $\tau = t v_0 / h_0$ – безразмерное время, $x = r / R$ – безразмерная координата, λ – безразмерный параметр, определяющий, какой из процессов будет доминировать в ходе структурирования капли – испарение или диффузия.

$$I = \frac{t_e}{t_d} = \frac{h_0 D}{v_0 R^2}. \quad (4)$$

Биожидкости представляют собой сложные многокомпонентные растворы, что затрудняет определение таких характеристик как коэффициент диффузии, однако для сыворотки крови можно выделить два наиболее весомых в процентном соотношении компонента: растворенный альбумин (около 9% в норме) и NaCl (0,9%). Для альбумина коэффициент диффузии $D_a = 7,7 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, для NaCl – $D_s = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$.

Согласно работе [11], диффузионные процессы внутри капли могут в значительной степени препятствовать выносу растворенных солей на периферию. В то же время на распределение белка по площади фации диффузия не оказывает значительного влияния. Т.о., эти данные подтверждают процесс распределения растворенных компонентов в капле БЖ на примере сыворотки крови: формирования белковой периферийной зоны и центральной солевой зоны фации.

Исходя из вышесказанного, в процессе структурирования капли БЖ при клиновидной дегидратации можно выделить следующие этапы:

- испарение БЖ начинается по периметру капли и происходит неравномерно вследствие пиннинга, система скачкообразно переходит к новому равновесному состоянию с образованием концентрических колец на твердой фазе;
- испарение жидкости с поверхности капли определяется диффузией пара в воздухе;
- движение коллоидных частиц, преимущественно, радиального направления от центра к краям капли [5, 7, 12];
- на периферии капли начинается формирование геля и растрескивание белковой пленки по направлению к центру;
- при дальнейшем высыхании формируются структуры центральной зоны фации;
- формирование структур, зависящих от свойств БЖ, а также кристаллических структур в центральной части фации; и те, и другие являются диагностическими признаками [1, 14].

Протекание данных процессов определяет характер структур фации, являющийся диагностическим признаком для выявления патологии. Хотя структурный рисунок зависит также и от типа БЖ и не одинаков для разных типов, тем не менее, для каждого конкретного типа БЖ можно определить структурную морфологию в норме и патологии. При этом основные характерные структуры, даже для разных видов БЖ, хоть и варьируются между собой, но могут быть классифицированы в рамках конечного набора признаков. Т.о., для описания структурного макропортрета вы-

сохшей капли необходимо оценить количество, расположение, форму и размер имеющихся структур. К основным структурным признакам, выделенным в фациях БЖ на сегодняшний день и описанным в литературе, можно отнести следующие:

- деление фации на зоны: центральная, периферическая, переходная, при этом в ряде случаев наблюдается четкая граница между зонами в виде окружности;
- трещины, конкреции, кристаллы;
- петлеподобные упорядоченные трещины с центральной симметрией – для здоровой сыворотки крови, в случае патологии характер трещин меняется; для воспалительных заболеваний, например, характерно наличие в центральной зоне высохшей капли сыворотки крови закругленных и круглых трещин, а при почечной недостаточности – многолучевых трещин [13-15];
- для ряда БЖ центральная зона фации может быть заполнена древовидными (папоротниковыми) кристаллическими структурами, имеющими радиальную направленность и фрактальный характер; в других случаях могут наблюдаться редкие дендритные структуры с ветвлениями 1-2 порядка [16];
- в центральной зоне в случае патологии могут наблюдаться ячеистые, сетчатые, зернистые и мелкозернистые аморфные структуры;
- в центральной зоне могут наблюдаться воронкообразные и кратерообразные трещины (патология), бляшки и пятна (изменение фона центральной зоны);
- в периферической зоне наблюдаются радиальные трещины, аркады, конкреции, несимметричные или же с регулярной структурой, в зависимости от диагноза;
- особенности (штриховые параллельные, концентрические трещины, трещины типа «черная сеть» - в центральной зоне, «рыбья чешуя» - в переходной, ковры Серпинского, линии Валнера и языки Арнольда) [15].

Выводы. Проанализированы физико-химические процессы, сопровождающие высыхание капли биожидкости при клиновидной дегидратации и рассмотрены возможные механизмы этого явления с позиций теорий перколяции и гелеобразования. Выделены основные этапы в ходе дегидратации, являющиеся ключевыми для формирования структур фации. Перечислены основные типы структурных элементов, наблюдаемых в фациях БЖ в норме и патологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шабалин В. Н. Структурная форма информации в биологических жидкостях / В. Н. Шабалин, С. Н. Шатохина // Актуальные проблемы геронтологии. – М., 1999. – С. 139-143.
2. Л.М. Белова, Ю.П. Потехина. Исследование конформационных изменений молекулы альбумина в различных условиях методом клиновидной дегидратации (сообщение I). Нижегородский медицинский журнал. – 2003. – №3-4. С. 8-12.
3. Бондаренко О.Б., Дюбко Т.С., Марченко В.С. Изучение клиновидной дегидратации препарата АСД-2 с применением метода фрактального анализа //

Матер. VI Междунар. научно-технич. конфер. «Актуальные вопросы теоретической и прикладной биофизики, физики и химии» (БФФХ-2010). – Севастополь, 2010. – Т. 2. Биофизика и биофизическая медицина. – С. 152-154.

4. Максимов С.А. Морфология твердой фазы биологических жидкостей как метод диагностики в медицине // Бюллетень сибирской медицины. – 2007. – № 4. – С. 80-85.

5. Елизаров А.И., Заблоцкая Т.Ю., Елизаров М.А. Явления самоструктурирования материи при дегидратации капель биологически активных жидкостей // Вісник КДПУ. – 2005. – № 1. – С. 65-68.

6. Гольбрайх Е., Рапис Е.Г., Моисеев С.С. О формировании узора трещин в свободно высыхающей пленке водного раствора белка // Журн. технич. физики. – 2003. – Т. 73, № 10. – С. 116–121.

7. Белок и соль: пространственно-временные события в высыхающей капле / [Яхно Т. А., Яхно В. Г., Санин А. Г. и др.] // Журнал технической физики, 2004. – Т. 74. – Вып. 8. – С. 100-108.

8. Яхно Т. А. Основы структурной эволюции высыхающих капель биологических жидкостей / Т. А. Яхно, В. Г. Яхно // Журнал технической физики, 2009. – Т. 79. – Вып. 8. – С. 133-141.

9. Trappe V., Sandkuhler P. // Current opinion in colloid and interface science. – 2004. – Vol. 8. – P. 494.

10. Manley S., Cipelletti L., Trappe V. et al. // Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol. 93, N 10. P. 108, 302.

11. Тарасевич Ю. Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы / Тарасевич Ю. Ю. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 112 с.

12. Тарасевич Ю. Ю. Механизмы и модели дегидратационной самоорганизации биологических жидкостей / Тарасевич Ю. Ю. // УФН. – 2004. – Т. 174. – № 7. – С. 779-790.

13. Тарасевич Ю. Ю. Качественный анализ закономерностей высыхания капли многокомпонентного раствора на твердой подложке / Ю. Ю. Тарасевич, Д. М. Православнова // ЖТФ. – 2007. – Т. 77. – Вып. 2.

14. Морфометрический анализ фаций сыворотки крови / Бузоверя М. Э., Шилипор И. В., Шатохина С. Н. и др. // Клиническая лабораторная диагностика. – 2003. – № 9. – С. 22–23.

15. Г.П. Захарова, Е.В. Тырнова, В.В. Шабалин, Л.Л. Клячко. Морфологическое исследование биологической жидкости носовых полипов у больных хроническим полипозным риносинуситом / Захарова Г. П., Тырнова Е. В., Шабалин В. В., Клячко Л. Л. // Рос. ринол. – 2006. – №6 (25). – С.3-6.

16. Морфологический анализ плазмы крови при эндогенной интоксикации / [Обухова Л. М., Ведунова М. В., Конторщикова К. Н., Добротина Н. А.] // Вестник Нижегородского ун-та им. Н. И. Лобачевского. – 2007. – № 6. – С. 104-107.

Стаття надійшла 23.11.2010 р.
Рекомендовано до друку д.т.н., проф.
Родькіним Д.Й.

АНАЛІЗ ОСНОВНИХ ПРОЦЕСІВ ТА ТИПІВ СТРУКТУР ПРИ ДЕГІДРАТАЦІЇ БІОЛОГІЧНИХ РІДИН

Заблоцька Т.Ю., ас.

Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського

вул. Першотравнева, 20, 39600, м.Кременчук, Україна

E-mail:zablotskaja_t@mail.ru

Розглядаються основні фізико-хімічні процеси, які супроводжують висихання краплини рідини на плоскій підкладці за допомогою методу клиновидної дегідратації, обговорюється їх роль у процесі дегідратації та впливовість на характер структурного візерунку фазії. Аналізується можливість застосування теорії перколяції для описання дегідратаційного процесу. Розглядається процес самоорганізації біорідини з позицій теорії гелеутворення. Визначаються основні типи характерних структур фазії.

Ключові слова: клиновидна дегідратація, біорідина, крапля, структурування.

THE MAIN PROCESSES ACCOMPANYING BIOLIQUIDS DEHYDRATION AND THE STRUCTURES DERIVED ANALYSIS

Zablotskaja T., ass.

Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University

vul. Pershotravneva, 20, 39600, Kremenchuk, Ukraine

E-mail:zablotskaja_t@mail.ru

The main physical and chemical factors accompanying the bioliquid drop drying process on plane surface are shown, their contribution into dehydrating and effect on the dry film structure derived are discussed. Percolation theory applying for dehydrating process description is analyzed. Bioliquid self-structuring process from a perspective of sol-to-gel transition is discussed. The main structures features of a facie are specified.

Key words: cuniform dehydration, bioliquid, drop, structuring.

л

е
х
е
с
к
о
й

ф
и
з
и
к
и
,

2
0
0
3
,

т
о
м

7
3
,

в
ы
п
.

4