

УДК 611.781: 612.014.42

ІМПЕДАНСНА ХАРАКТЕРИСТИКА КЕРАТИНУ ВОВНЯНОГО ВОЛОКНА

В. В. Гавриляк¹, О. С. Яремкевич², Г. М. Седіло³
havvita@ukr.net, yaremkevych.os@gmail.com

¹Інститут біології тварин НААН, вул. В. Стуса, 38, м. Львів, 79034, Україна

²Національний університет «Львівська політехніка»,
пл. Святого Юра, 3/4, Львів, 79013, Україна

³Інститут сільського господарства Карпатського регіону НААН,
вул. Грушевського, с. Оброшино, Львівська обл., 81115, Україна

У статті наведені результати дослідження біофізичних параметрів вовняних волокон методом імпедансної спектроскопії при змінному струмі частотою від 1 до 100 кГц. В експерименті використали вовняні волокна із середнім діаметром $d=28,4$ мкм, а їх хімічне оброблення моделювали за допомогою 10 % водного розчину тіогліколевої кислоти за температури 37 °С протягом 15 хв.

За допомогою сканувальної електронної мікроскопії вивчали структурні зміни поверхні нативного вовняного волокна та після його хімічного оброблення тіогліколевою кислотою. Показано, що оброблення волоса тіогліколевою кислотою призводить до деструкції його кутикулярного шару.

Установлено, що імпеданс нативного вовняного волокна при частоті струму від 1 до 40 кГц вірогідно вищий порівняно із хімічно обробленою вовною. Найнижче значення загального опору зафіксоване при частоті 10 кГц (5,36 Ом та 3,03 Ом відповідно для нативного та обробленого волокна). На частоті 40 кГц загальний імпеданс нативного вовняного волокна збільшувався на 58 % ($P \leq 0,05$), а хімічно обробленого вовняного волокна був у 2,6 раза вищий ($P \leq 0,001$), порівняно до опору, виміряного на частоті 10 кГц. Різниця в імпедансі нативних і хімічно модифікованих вовняних волокон пов'язані із зміною нативної структури протеїнів шляхом послаблення дисульфідних та сольових зв'язків між молекулами кератину в результаті penetraції водного розчину тіогліколевої кислоти всередину волокна. Показано, що фазовий кут ϕ зсуву між активною і реактивною складовою опору вовняних волокон, оброблених тіогліколевою кислотою, незалежно від частоти змінного струму, є нижчим порівняно з нативною вовною.

Ключові слова: ВОВНЯНЕ ВОЛОКНО, ЕЛЕКТРИЧНИЙ ІМПЕДАНС, КУТ ϕ , СТРУКТУРА, ТІОГЛІКОЛЕВА КИСЛОТА

IMPEDANCE CHARACTERIZATION OF WOOL FIBRE KERATIN

V. V. Havrylyak¹, O. S. Iaremkevych², H. M. Sedilo³
havvita@ukr.net, yaremkevych.os@gmail.com

¹Institute of Animal Biology NAAS, Stus str., 38, Lviv, 79034, Ukraine

²Lviv National Polytechnic University, sq. St. Yura, 3/4, Lviv, 79013, Ukraine

³Institute of Agriculture of Carpathian region NAAS, Hrushevskoho str.,
Obroshyno village, Lviv region, 81115, Ukraine

The paper presents the results of the study of the biophysical characteristics of wool fibers by impedance spectroscopy under the action of the alternating current at the frequency from 1 to 100 kHz. In the experiment wool fibers with an average diameter of $d=28.4$ μm were used and its treatment with 10 % aqueous solution of thioglycolic acid at 37 °C for 15 min was designed.

Structural changes in the surface of the native wool fibers surface and under the influence of thioglycolic acid were evaluated by scanning electron microscopy. Effect of thioglycolic acid on wool fiber was accompanied by destruction of its cuticle layer.

It has been shown that the electric impedance of the native wool fiber at frequency current from 1 to 40 kHz is significantly higher compared to chemically treated wool. The lowest value of impedance was fixed at the frequency of 10 kHz (5.36 Ohm and 3.03 Ohm, respectively for the native and chemically processed fibers). At the frequency of 40 kHz impedance of native wool fiber increased by 58% ($P \leq 0,05$) and chemically treated wool fibers was 2.6 times higher ($P \leq 0,001$) compared to impedance measured at the frequency of 10 kHz. Bioimpedance differences of native and processed wool fibers associated with changes of proteins structure by reducing of disulfide and salt bonds between of keratin molecules after the penetration of the aqueous solution of thioglicolic acid into the fiber. It has been detected that the phase angle ϕ of permittivity of chemically treated wool fibers, regardless of the frequency of alternating current, is lower compared to the native wool fibers.

Keywords: WOOL FIBRE, ELECTRICAL IMPEDANCE, ANGLE ϕ , STRUCTURE, THIOGLICOLIC ACID

ИМПЕДАНСНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КЕРАТИНА ШЕРСТНОГО ВОЛОКНА

В. В. Гавриляк¹, Е. С. Яремкевич², Г. М. Седило³
havvita@ukr.net, yaremkevych.os@gmail.com

¹Институт биологии животных НААН, ул. В. Стуса, 38, г. Львов, 79034, Украина

²Национальный университет «Львівська політехніка»,
пл. Святого Юра, 3/4, Львов, 79013, Украина

³Институт земледелия и животноводства Карпатского региона НААН,
ул. Грушевского, с. Оброшино, Львовская обл., 81115, Украина

В статье представлены результаты исследования биофизических параметров шерсти методом импедансной спектроскопии при воздействии переменного тока частотой от 1 до 100 кГц. В эксперименте использовали шерстные волокна со средним диаметром $d=28,4$ мкм, а их обработку моделировали с помощью 10 % водного раствора тиогликолевой кислоты при температуре 37°C в течение 15 мин.

С помощью сканирующей электронной микроскопии изучали структурные изменения поверхности нативного шерстного волокна и после его химической обработки тиогликолевой кислотой. Выявлено деструкцию кутикулярного слоя шерсти под воздействием тиогликолевой кислоты.

Показано, что импеданс нативного шерстного волокна при частоте тока от 1 до 40 кГц достоверно выше по сравнению с химически обработанной шерстью. Самое низкое значение общего сопротивления зафиксировано при частоте 10 кГц (5,36 Ом и 3,03 Ом соответственно для нативного и обработанного волокна). На частоте 40 кГц импеданс нативного шерстного волокна увеличивался на 58 % ($P \leq 0,05$), а для химически обработанных шерстных волокон был в 2,6 раза выше ($P \leq 0,001$) по сравнению с сопротивлением, которое измеряли при частоте 10 кГц. Разницы в импедансе нативных и химически обработанных шерстных волокон связаны с изменениями структуры протеинов путем ослабления дисульфидных и солевых связей между молекулами кератина в результате частичного проникновения водного раствора тиогликолевой кислоты внутрь волокна. Показано, что фазовый угол ϕ смещения между активной и реактивной составляющими сопротивления шерстных волокон, обработанных тиогликолевой кислотой, независимо от частоты переменного тока, ниже по сравнению с нативной шерстью.

Ключевые слова: ШЕРСТНОЕ ВОЛОКНО, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ИМПЕДАНС, УГОЛ ϕ , СТРУКТУРА, ТИОГЛИКОЛЕВАЯ КИСЛОТА

Упродовж тривалого часу волос розглядався як інертна тканина, що складається із кератинізованих клітин, які

не володіють біологічною активністю. Проте, як і кожен біологічний об'єкт, що містить у своєму складі воду, вовняне

волокно має певні діелектричні характеристики. У статті [1] наведено дані щодо п'єзоелектричних, діелектричних та еластичних констант води, що міститься у кератині, виміряні при частоті 10 Гц у діапазоні температур від -160 °С до 150 °С. У результаті цих досліджень були описані дві різні ділянки абсорбції води у кератині — в аморфному матриксі та мікрофібрилах, на основі яких запропоновано двофазну п'єзоелектричну модель кератину. У зв'язку із цим, а також із врахуванням складної неоднорідної структури, вовняне волокно може бути перспективним об'єктом біоімпедансних досліджень.

Відомо, що нормальна за станом і патологічно змінена тканина відрізняється за розмірами та формою клітин, компактністю та структурою мембран. Ці властивості по-різному впливають на здатність тканини проводити та зберігати електричну енергію, що відображається параметрами біоімпедансу. Загалом, імпеданс у низькочастотному діапазоні пов'язаний із резистивними властивостями позаклітинного середовища, тоді як опір біологічних тканин на високих частотах — із внутрішньоклітинним середовищем і ємнісними (реактивними) характеристиками клітинної мембрани.

У свій час Schwan [2] ідентифікував три окремі ділянки дисперсії електропровідності, зокрема, α -дисперсія (10 Гц — 10 кГц) відображає поляризаційний феномен іонних хмар на поверхні мембран, β -дисперсія (10 кГц — 100 мГц) характеризує поляризаційні ефекти і структурні зміни клітинних мембран, а γ -дисперсія (понад 100 мГц) пов'язана з дипольними механізмами релаксації малих полярних молекул, зокрема води.

Електричний імпеданс широко використовується для досліджень діелектричних характеристик компонентів крові [3], шкіри [4], для диференціації різних типів раку [5–7], для визначення вмісту внутрішньоклітинної та міжклітинної води в організмі [8]. У літературі є поодинокі повідомлення про дослідження імпедансних характеристик кератину нігтів [9], волоса

людини [10], проте відсутні відомості стосовно біоімпедансу натуральних тваринних волокон. У зв'язку з наведеними даними метою наших досліджень було вивчення за допомогою імпедансної спектроскопії біофізичних властивостей вовняних волокон у нормі та за дії тіогліколевої кислоти.

Матеріали і методи

Для імпедансної спектроскопії вовняних волокон при змінному струмі частотою від 1 до 100 кГц була використана установка, що складалася з предметного столика, на якому закріплювали досліджуваний взірець, та вимірювальної системи на основі мікросхеми AD5933, яка є інтегральним перетворювачем вимірюваних параметрів у цифровий код [11–15]. Електроди — два стержні, виготовлені із Ауруму, підводили до взірців на відстані 20 мм один від одного.

В експерименті використовували вовняні волокна із середнім діаметром $d=28,4$ мкм.

Хімічне оброблення моделювали за допомогою 10 % водного розчину тіогліколевої кислоти (ТГА) за температури 37 °С протягом 15 хв. Зразок, використаний в якості контролю, за аналогічних умов витримували у дистильованій воді.

Через волокно пропускали слабкий змінний струм різної частоти і вимірювали комплексний опір Z (Ом) та кут ϕ (град.). За отриманими експериментальними даними з використанням програми *Microsoft Excel* для Windows були отримані табличні дані та графіки їх частотних характеристик.

Поверхню вовняних волокон досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа JEOL JSM-T 220A. Для забезпечення стікання заряду зразки напиляли купрумом за допомогою установки ВУП-5.

Результати досліджень опрацьовували статистично з використанням середнього арифметичного та стандартної похибки ($M \pm m$) і достовірного інтервалу для оцінки ступеня вірогідності (P) за допомогою критерію

Стьюдента (t). Розбіжності вважали статистично вірогідними при $P < 0,05$.

Результати й обговорення

Результати дослідження поверхні вовняних волокон, отримані за допомогою сканувальної електронної мікроскопії, представлені на рисунку 1. На мікрофотографії (рис. 1, А) видно, що нативне вовняне волокно має кільцеподібну

форму лусок, які щільно прилягають до його внутрішнього шару — кортексу. Хімічне оброблення вовни тіогліколевою кислотою призводить, в першу чергу, до пошкодження поверхневого, кутикулярного, шару (рис. 1, В), яке супроводжується підйомом країв лусок та їх надривами. У результаті дії на волокно ТГК спостерігається часткове оголення кортексу.

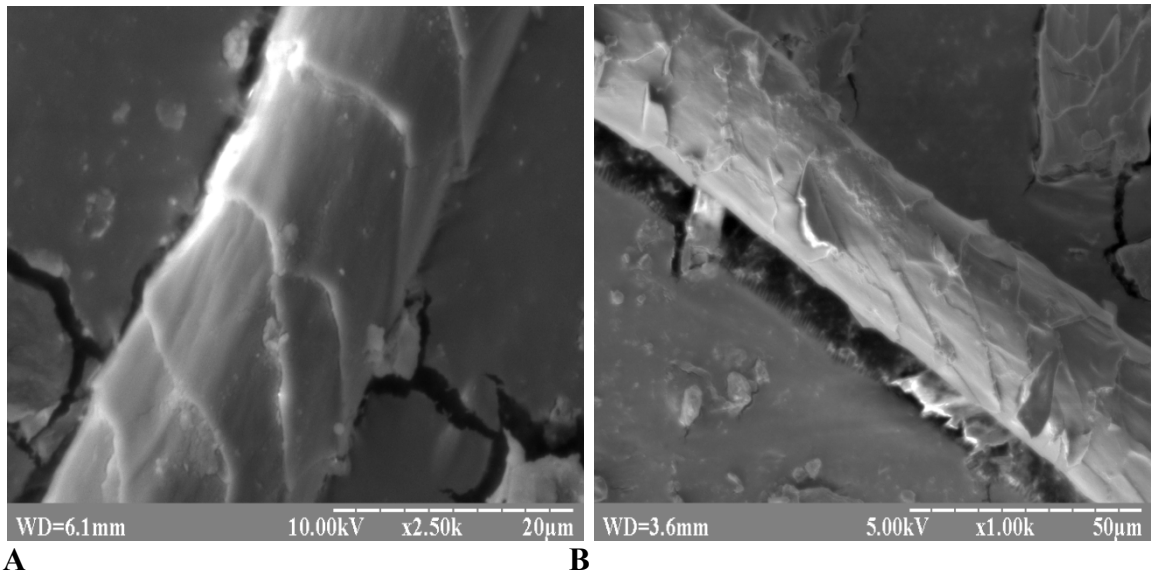


Рис. 1. Зображення зовнішньої поверхні вовняного волокна (А — контрольний зразок, X 2500, В — зразок після оброблення ТГК, X 1000)

Важливо зазначити, що вовняне волокно представляє собою комплекс різних клітинних структур, які і визначають його фізичні властивості. Так, кутикула вовни складається із різних субламелярних шарів — епі-, екзо- і ендутикули, а кожна кортикальна клітина містить тонкі волоконця — мікрофібрили, які формують більші агрегати — макрофібрили. Простір між фібрилами заповнює осміофільне середовище — матрикс, який виконує роль своєрідного міжклітинного цементу. Очевидно, що різні структурні елементи волокна характеризуються неоднорідною електропровідністю, а отже, будуть відображатися біоімпедансом.

Проведені дослідження показали, що повний електричний опір (імпеданс)

нативного вовняного волокна суттєво змінюється в залежності від частоти електричного струму і коливається в межах від 6 до 16 Ом (рис. 2). Аналогічна залежність спостерігається і для хімічно обробленого волокна (3–16 Ом). При цьому важливо зауважити, що різниці у біоімпедансі як нативних, так і хімічно оброблених вовняних волокон спостерігали лише у діапазоні, що відповідає α - і β -дисперсії електропровідності, а при частоті струму понад 40 кГц ці відмінності практично нівелюються. Такі результати узгоджуються із даними, отриманими при дослідженні діелектричних властивостей людського волоса, а їх зміни пов'язані, ймовірно, із вмістом води у кератині [16].

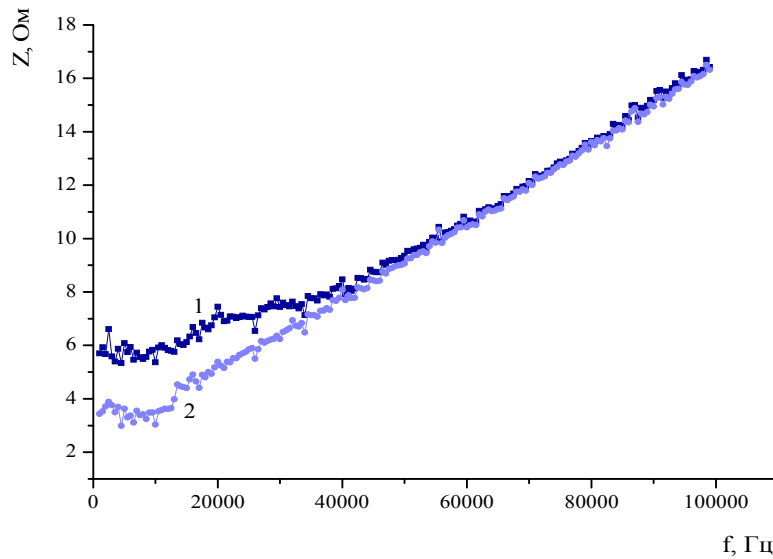


Рис. 2. Залежність комплексного опору від частоти змінного електричного струму (1 — нативне вовняне волокно; 2 — вовняне волокно після оброблення ТГК)

Із наведених на рисунку 2 даних видно, що імпеданс нативного вовняного волокна при частоті струму від 1 до 40 кГц вірогідно вищий порівняно із хімічно обробленою вовною. Найнижче значення загального опору зафіксоване при частоті 10 кГц (5,36 Ом та 3,03 Ом відповідно для нативного та обробленого волокна). При частоті 40 кГц загальний імпеданс нативного вовняного волокна збільшувався на 58 % ($P \leq 0,05$), а для хімічно обробленого вовняного волокна опір був у 2,6 раза вищий ($P \leq 0,001$), порівняно до опору, виміряного при частоті 10 кГц. Наявні в літературі дані свідчать, що дифузія ТГК у волокно є рН-залежною і пов'язана із електростатичними взаємодіями між іонізованими функціональними групами кератинів і тіолами [17]. Очевидно, що різниці в імпедансі нативних і хімічно оброблених вовняних волокон можна пояснити зміною нативної структури протеїнів шляхом послаблення дисульфідних та сольових зв'язків між молекулами кератину в результаті

часткового проникнення водного розчину ТГК всередину волокна.

На рисунку 3 представлено результати досліджень фазового кута зсуву ϕ , який дає уяву про співвідношення між активною і реактивною складовою імпедансу. Результати проведених досліджень показали, що кут ϕ хімічно обробленого вовняного волокна незалежно від частоти змінного струму, є нижчим порівняно з нативним волокном, причому найкраще ці зміни виражені у діапазоні 15–50 кГц. Як видно із даних рисунка найнижче значення кута ϕ зафіксовано при частоті 40 кГц (відповідно $-57,2^\circ$ та $-61,3^\circ$ для нативних і хімічно оброблених вовняних волокон).

Отже, наші дослідження підтверджують існування стабільної низькочастотної провідності вовняних волокон. Більше того, вовняне волокно як неоднорідна гетерогенна система, при змінному струмі володіє активною і реактивною провідністю. Очевидно, що ці параметри змінюються при хімічній обробці кератинових волокон.

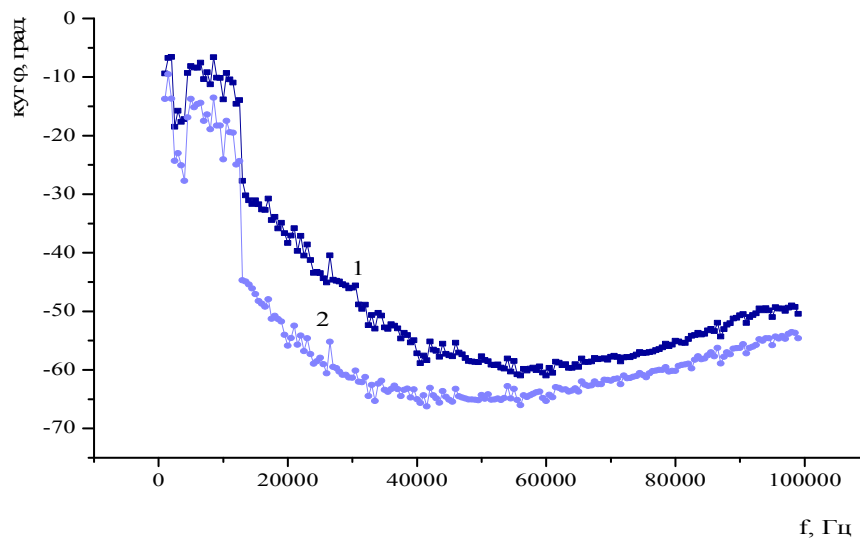


Рис. 3. Фазовий зсув кута φ (1 — нативне вовняне волокно; 2 — вовняне волокно після оброблення ТКК)

Літературні дані свідчать, що при дії тіоглікової кислоти на волос відбувається перерозподіл дисульфідних зв'язків у молекулі кератину: спочатку руйнуються природні зв'язки, а потім у неупорядкованих внутрішньофібрилярних ділянках мікрофібрил формуються нові [18]. Така перебудова призводить до зменшення відстані між сусідніми витками α -спіралі у кристаліті. Окрім цього, молекули води, взаємодіючи із полярними групами амінокислот кератину, впливають на молекулярну рухливість його поліпептидних ланцюгів.

Отже, отримані дані свідчать, що дисперсія електропровідності вовняних волокон змінюється при хімічній обробці вовни.

Висновки

1. Комплексний опір вовняних волокон знаходиться у лінійній залежності від частоти змінного струму. Найбільші різниці у біоімпедансі нормального і хімічно обробленого волосся спостерігаються у низькочастотному діапазоні (від 100 Гц до 40 кГц). Імпеданс нативного вовняного волокна при частоті струму від 1 до 40 кГц вірогідно вищий порівняно із хімічно обробленою вовною, причому його найнижче значення

зафіксоване при частоті 10 кГц (відповідно 5,36 Ом та 3,03 Ом, $P \leq 0,05$).

2. Встановлено, що фазовий кут φ зсуву між активною і реактивною складовими опору хімічно обробленого волоса, незалежно від частоти змінного струму, є нижчим порівняно з нативним волосом, причому його найнижче значення зафіксовано при частоті 40 кГц (відповідно $-57,2^\circ$ та $-61,3^\circ$, $P \leq 0,01$).

Перспективи подальших досліджень. Дослідження необхідно продовжити у напрямі з'ясування модулів пружності філаментних структур вовняних волокон та встановити їх зв'язок із імпедансними характеристиками при різноманітних хімічних обробках.

1. Maeda H. Water in keratin: Piezoelectric, dielectric and elastic experiments. *Biophys. J.* 1989, vol. 56, pp. 861–868.

2. Schwan H. P. Electrical characteristics of tissues: A survey. *Biophysics*, 1963, no. 1, pp. 198–208

3. Shatalova T. A., Adeljanov A. V., Gorobchenko O. A., Nikolov O. T., Gatash S. V., Ovsyannikova T. N., Gorshunskaya M. Y. Yzmenenye dyelektrycheskykh kharakterystyk komponent krovy bol'nykh sakharnym dyabetom [Treatment effect on dielectric characteristics of blood component of patients with type 2 diabetes]. *Byofyzychesky zhurnal — Biophysics Journal*,

2012, vol. 18, no. 1, pp. 37–47 (in Russian).

4. Birgersson U., Birgersson E., Ollmar S. Estimating electrical properties and the thickness of skin with electrical impedance spectroscopy: Mathematical analysis and measurements *J. Electr. Bioimp.*, 2012, vol. 3, pp. 51–60.

5. Åberg P. I., Nicander, U., Holmgren et al Assessment of skin lesions and skin cancer using simple electrical impedance indices. *Skin Res. Technol.*, 2003, vol. 9, pp. 257–261.

6. Dua R., Beetner D. G., Stoecker W. V., Wunsch D. C. Detection of basal cell carcinoma using electrical impedance and neural networks. *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, 2004, vol. 51, no. 1, pp. 66–71.

7. Keshtkar A., Keshtkar A., Smallwood R. H. Electrical impedance spectroscopy and the diagnosis of bladder pathology. *Physiol. Measurements*, 2006, vol. 27, pp. 586–596

8. Jaffrin M. Y., Morel H. Body fluid volumes measurements by impedance: A review of bioimpedance spectroscopy (BIS) and bioimpedance analysis (BIA) methods. *Medical Engineering and Physics*, 2008, vol. 30, pp. 1257–1269.

9. Martinsen O., Grimnes S., Nilsen S. Water sorption and electrical properties of human nail. *Skin Research and Technology*, 2008, vol. 14, pp. 142–146.

10. Martinsen O., Grimnes S., Kongshaug E. Dielectric properties of some keratinized tissues. Part 2: human hair. *Med. Biol. Eng. Comput.*, 1997, vol. 35, pp. 177–180.

11. AD5933 Datasheet: Analog Devices (<http://www.analog.com>).

12. AD5933 Application Note № «Measuring Grounded Impedance Profile Using the AD5933», Analog Devices (<http://www.analog.com>).

13. Leonard E. «Optimize speaker impedance matching for best audio results» (<http://www.audiodesignline.com>).

14. Angrisani L., Baccigalupi A., Pietrosanto A. Digital Signal-Processing Instrument for Impedance Measurement. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 1996, vol. 45, no. 6, pp. 930–934.

15. Starostenko O., Vazquez Luna J. G., Zehe A., Khoma V. Novel advanced methods for high accuracy impedance measurement. *Instrumentation and Development*, 2001, vol. 5, no. 1, pp. 27–38.

16. Grimnes S., Martinsen O. Bioimpedance and bioelectricity basics. San Diego: Academic Press, 2000, 309 p.

17. Ogawa S., Fujii K., Kaneyama K., Arai K. Action of Thioglycolic acid and L-Cysteine to disulfide cross-links in hair fibers during permanent waving treatment. *SEN'I GAKKAISHI*, 2008, vol. 64, no.6, pp. 137–144.

18. Zabashta Y. F., Kasprova A. V., Senchurov S. P., Grabovskii Y. E. The location of the thioglycolic acid molecules in intrafibrillar unordered areas of the human hair keratin structure. *Int. J. of Cosmetic Sciences*, 2012, vol. 34, pp. 223–225.