

БІОЛОГІЯ

© Гавриляк В. В., *Яремкевич О. С.

УДК 611.781:612.014.42

Гавриляк В. В., *Яремкевич О. С.

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ КЕРАТИНОВИХ ВОЛОКОН ЗА ДІЇ ТІОГЛІКОЛЕВОЇ КИСЛОТИ

Інститут біології тварин НААН (м. Львів)

*Національний університет «Львівська політехніка» (м. Львів)

Робота є фрагментом науково-дослідної роботи «Вивчити регуляторні механізми біосинтезу продукції вівчарства», № державної реєстрації 0110U004171.

Вступ. Кератинові волокна – широко поширені природні біополімери, в яких існують супрамолекулярні наноструктури. Ці матеріали розглядаються як перспективна база сучасної нанотехнології [3, 4, 7]. Різноманітні модифікації таких волокон, а також їх поєднання із іншими матеріалами, відкривають нові можливості для створення нових біосумісних композитів, затребуваних медициною, а також так званого «інтелектуального» текстилю. У зв'язку із цим важливого значення набуває дослідження електричних властивостей біополімерів і, зокрема, кератинів.

Відомо, що кератинові волокна є природними біоелектретами, здатними зберігати заряд і поляризацію. Природні електретні властивості волоса виникають у результаті поляризації пептидного зв'язку у молекулі кератину, а також від їх синергічного впорядкування в α -спіралі кортикальних клітин, що додає полярності окремим молекулам [5].

Діелектричні властивості кератинів на сьогодні досліджені мало, небагатовисловлені роботи стосуються в основному рогового шару епітелію [8], нігтів [11], пір'я [9], а такі дані стосовно кератинових волокон у широкому діапазоні змін частоти електричного поля практично відсутні. З огляду на це актуальним є застосування біоімпедансного аналізу волокон, як методу вимірювання електропровідності біологічних об'єктів.

Метою даного дослідження було адаптувати метод біоімпедансної спектроскопії для вивчення провідності кератинових волокон у діапазоні частот від 1 Гц до 100 кГц.

Об'єкт і методи дослідження. Об'єктом досліджень були зразки волосся людини та вовняні волокна із середнім діаметром відповідно $d=67,3$ мкм і $d=28,4$ мкм. Хімічне оброблення моделювали за допомогою 10% водного розчину тіогліколової кислоти (ТГА) за температури 37 °С протягом 15 хв. Зразки, використані в якості контролю, за аналогічних умов витримували у дистильованій воді. Для імпедансної спектроскопії використали інтегральний модуль на основі мікросхеми АД 5933, який перетворює електричні сигнали у цифрові [1-2]. Через волокна пропускали слабкий змінний струм різної

частоти і вимірювали активну і реактивну складові провідності. Електроди, виготовлені із Аурому, підводили до зрізів на відстані 20 мм один від одного. Повторюваність вимірювань для кожного зрізця трикратна.

За отриманими експериментальними даними з використанням програми *Microsoft Excel* для Windows були отримані табличні дані та графіки їх частотних характеристик.

Поверхню кератинових волокон досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа JEOL JSM-T 220A. Для забезпечення стікання заряду зразки напильяли 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 Стюдента (t). Розбіжності вважали статистично вірогідними при $P < 0,05$.

Результати досліджень та їх обговорення. Електронна сканувальна мікроскопія кутикулярного шару волоса людини до та після оброблення ТГК (рис. 1) дозволила виявити істотні відмінності між ними. Відповідно до отриманих результатів кутикулярні луски волоса, обробленого ТГК, характеризуються припіднятими і «бахромчастими» краями, ерозією поверхні (рис. 1, В). Натомість на мікрофотографії кутикули нормального волоса (рис. 1, А) лусочки чітко окреслені і щільно прилягають до його поверхні, спостерігаються лише поодинокі сколення країв лусок внаслідок їх щоденного зношення [12].

Подібні зміни зафіксовані і стосовно лускатого шару вовняного волокна. З рисунку 2 (В) видно, що деструктивні зміни, які виникають на поверхні вовняного волокна унаслідок оброблення ТГК, зовнішньо виражаються у підйомі кутикулярних лусок перпендикулярно до осі волокна та їх частковому відшаруванні, тоді як кутикулярний шар нативного вовняного волокна не зазнає змін (рис. 2, А).

У результаті проведених досліджень виявлено стабільну низькочастотну провідність кератинових волокон. Застосований нами метод біоімпедансного аналізу дозволив диференціювати її на активну та реактивну складову. На рисунку 3 представлено графіки частотних залежностей активної (А) і реактивної (В) складових провідності волоса людини

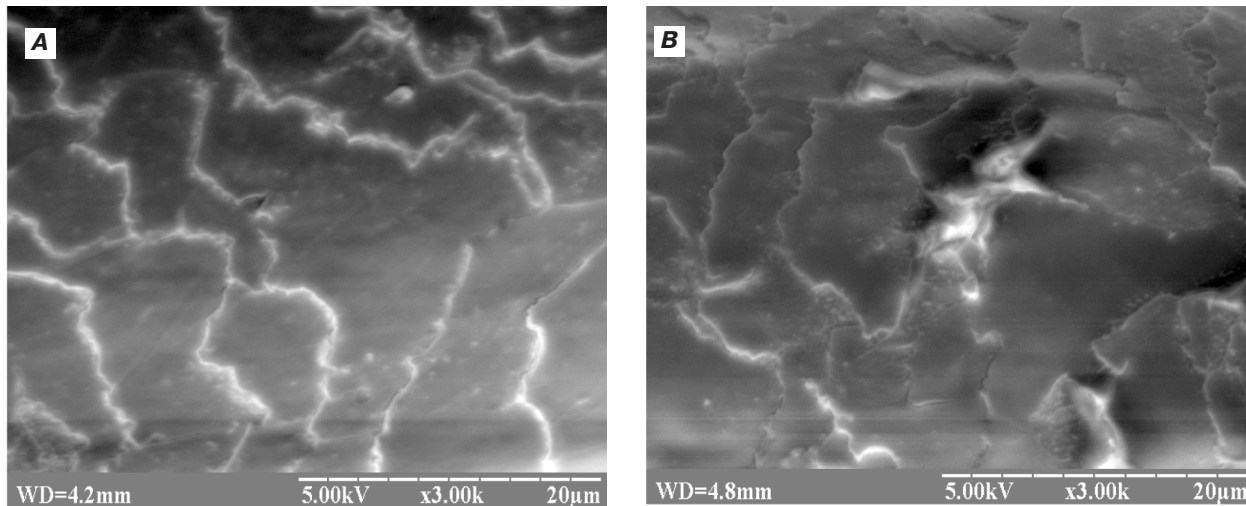


Рис. 1. Поверхня волоса людини (збільшення X 3000): А $\frac{3}{4}$ зразок без обробки; В $\frac{3}{4}$ зразок після обробки ТГК.

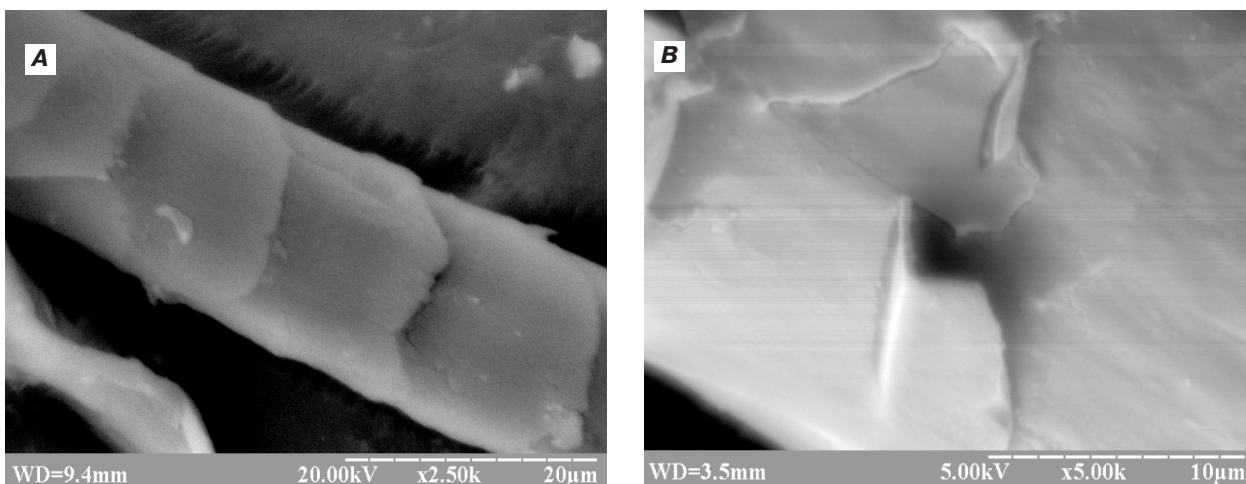


Рис. 2. Поверхня вовняного волокна: А $\frac{3}{4}$ зразок без обробки (збільшення X 2500); В $\frac{3}{4}$ зразок після обробки ТГК (збільшення X 5000).

до та після оброблення ТГК. Отримані результати свідчать про різке зростання активної провідності в діапазоні від 1 Гц до 15 кГц, причому максимального значення вона набуває при частоті 10 кГц.

Характерно, що для хімічно обробленого волоса активна провідність на цій частоті на 87% ($P < 0,01$) вища порівняно до нативного волоса, тоді як на частоті 15 кГц значення цієї складової провідності як нативного, так і хімічно модифікованого волоса зрівнюються. Підвищення активної провідності у діапазоні частот від 1 Гц до 15 кГц пов'язане із зменшенням реактивного опору кутикулярного шару і проникненням струму всередину волокна, чому сприяє його гідратація.

Як показали результати наших досліджень щодо реактивної (ємнісної) складової провідності, то її максимум зсувається до частоти 20 кГц. Характерно, що для хімічно обробленого волоса реактивна провідність на цій частоті зростає на 57% порівняно до контролю ($P < 0,01$), що, очевидно, можна пояснити перегрупуванням молекул води у аморфних ділянках кератину [5].

Подібні результати отримані нами і щодо вовняних волокон (рис. 4). Із наведених на **рисунку 4** даних видно, що активна провідність хімічно обробленого вовняного волокна при частоті струму від 1 до 15 кГц істотно підвищується у порівнянні з нативною вовною і максимального значення досягає при 10 кГц (0,348 і 0,208 $\mu\text{См}$ відповідно, $P \leq 0,05$). На частоті понад 20 кГц нами не зафіксовано суттєвих відмінностей щодо активної складової провідності як для контрольних, так і для модифікованих волокон.

Дослідження реактивної складової провідності вовняних волокон показали, що як характер її змін, так і числові значення практично не відрізняються від результатів, отриманих для волоса людини, причому як для нативного, так і обробленого ТГК.

Отже, такі кератинові волокна, як волос людини і вовна виявляють електричну провідність як функцію частоти, що підтверджується і результатами, отриманими для рогового шару епітелію та нігтів [10]. Слід зазначити, що як активна, так і реактивна провідність домінують на низьких частотах. Отримані нами результати свідчать, що електрична

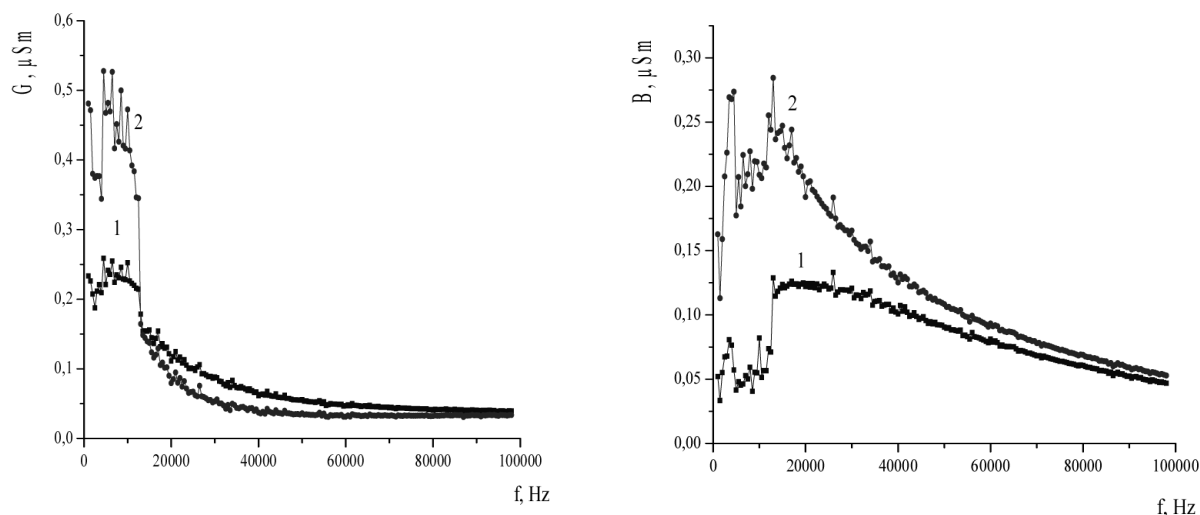


Рис. 3. Активна (G) і реактивна (B) провідність волоса людини : 1- контрольний зразок, 2 – зразок після обробки ТГК.

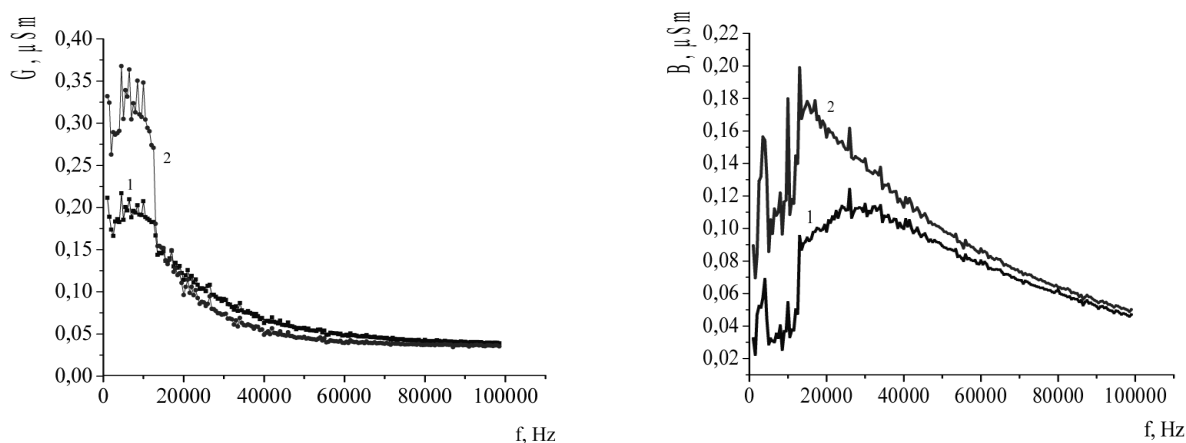


Рис. 4. Активна (G) і реактивна (B) провідність вовняного волокна: 1- контрольний зразок, 2 – зразок після обробки ТГК.

провідність кератину істотно залежить від ступеня його гідратації, чому сприяє обробка волокон ТГК. Відомо, що система кератин-вода у електричному полі взаємодіє як протонний напівпровідник [6]. Проте, враховуючи складну будову кератинових волокон, а також наявність різних сайтів для сорбції води у кератинах, можна припускати існування у цих волокнах незалежних шляхів провідності.

Висновки.

1. Електрична провідність волоса людини і вовняного волокна мають подібний характер.

2. При дослідженні провідності кератинових волокон найінформативнішим є низькочастотний спектр у діапазоні частот від 1 кГц до 70 кГц.

3. Обробка волокон розчином ТГК пришвидшує гідратацію кератину, що призводить до зміни їх ємності та провідності порівняно до нативних волокон.

Перспективи подальших досліджень. Дослідження необхідно продовжити у напрямі з'ясування електропровідності волокон та її зв'язку із різними хімічними обробками.

Література

1. AD5933 Datasheet: Analog Devices (<http://www.analog.com>).
2. AD5933 Application Note № "Measuring Grounded Impedance Profile Using the AD5933", Analog Devices (<http://www.analog.com>).
3. Arshakuni A. A. Nanomaterials based on Natural Protein fibers / A. A. Arshakuni, S. P. Gubin // Inorganic Materials. – 2010. – Vol. 46, № 7. – P. 734-742.
4. Cheu P. Y. Biological materials: functional adaptations and bioinspired design / P. Y. Cheu, J. M. McKittrick, M. A. Meyers // Progress in Materials Sciences. – 2012. – Vol. 57. – P. 1492-1704.
5. Christie J. H. A new model of DC conductivity of Hygroscopic Solids. Part II. Wool and Silk / J. H. Christie, I. M. Woodhead, S. Krensek, J. R. Seokole // Textile Research Journal. – 2002. – Vol. 72. – P. 303-308.

6. Feughelman M. Mechanical properties and structure of α -keratin fibres / M. Feughelman. – Sydney : University of New South Wales Press, 1997. – 164 p.
7. Hu X. Protein-based composite materials / X. Hu, P. Cebe, A. S. Weiss [et al.] // Materials today. – 2012. – Vol. 15, №5. – P. 208-215.
8. Johnson G. K. A new approach for an estimation of the equilibrium stratum corneum water content / G. K. Johnson, A. B. Yaugnsness, O. G. Martinsen, S. Grimnes // Skin Research Technol. – 2010. – Vol. 16. – P. 142-145.
9. Kiew K. S. Comparative study of dielectric properties of chicken feather/kenaf fiber reinforced unsaturated polyester composites / K. S. Kiew, S. Hamdan, Md. R. Rahman // BioResources. – 2013. – Vol. 8 (2). – P. 1591-1603.
10. Martinsen O. Dielectric properties of some keratinized tissues. Part 1: Stratum corneum and nail in situ / O. Martinsen, S. Grimnes, E. Kongshaug // Med. Biol. Eng. Comput. – 1997. – Vol. 35. – P. 172-176.
11. Martinsen O, Grimnes S., Nilsen S. Water sorption and electrical properties of human nail / O. Martinsen, S. Grimnes, S. Nilsen // Skin Research and Technology. – 2008. – Vol. 14. – P. 142-146.
12. Osorio F. Hair weathering. Part 1. Hair structure and pathogenesis / F. Osorio, A. Tosti // Cosmet. Dermatol. – 2011. – Vol. 24, № 11. – P. 533-538.

УДК 611.781:612.014.42

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ КЕРАТИНОВИХ ВОЛОКОН ЗА ДІЇ ТІОГЛІКОЛЕВОЇ КИСЛОТИ

Гавриляк В. В., Яремкевич О. С.

Резюме. У статті представлено результати досліджень електропровідності волоса людини та вовняного волокна методом імпедансної спектроскопії при змінному струмі частотою від 1 до 100 кГц за дії водного розчину тіогліколової кислоти. Установлено, що як активна, так і реактивна складова провідності волокон залежить від частоти змінного струму, причому істотні різниці між нормальними і хімічно обробленими волокнами спостерігаються у низькочастотному діапазоні. Обробка волокон водним розчином ТГК пришвидшує гідратацію кератину, що призводить до зміни їх ємності та провідності порівняно до нативних волокон.

Ключові слова: волос людини, вовняне волокно, активна провідність, реактивна провідність, тіогліколова кислота.

УДК 611.781:612.014.42

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КЕРАТИНОВЫХ ВОЛОКОН ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Гавриляк В. В., Яремкевич А. С.

Резюме. В статье представлены результаты исследования электропроводности волоса человека и шерстного волокна методом импедансной спектроскопии при переменном токе частотой от 1 до 100 кГц под влиянием водного раствора тиогликолевой кислоты. Показано, что активная и реактивная составляющая проводимости волокон зависят от частоты переменного тока, причем наибольшая разница между нормальными и химически обработанными волокнами наблюдается в низкочастотном диапазоне. Обработка волокон водным раствором ТГК ускоряет гидратацию кератина, что приводит к изменению их емкости и проводимости по сравнению с нативными волокнами.

Ключевые слова: волос человека, шерстное волокно, активная проводимость, реактивная проводимость, тиогликолевая кислота

UDC 611.781:612.014.42

Electrical Conductivity of Keratin Fibers under the Action of Thioclicolic Acid

Havrylyak V. V., Iaremkevych O. S.

Abstract. Introduction. Keratin fibers – widespread natural biopolymers, which are contain supramolecular nanostructures. Nowadays these materials are considered as a promising basis of modern nanotechnology. Various modifications of these fibers and their combination with other materials open up the possibilities for the creation of new biocompatible composites, which are widely used in medicine and for the production of “smart” textiles.

However, little is known about the electrical properties of biopolymers and, in particular, keratins.

Therefore the main purpose of this research was to examine the electrical conductance and susceptance of human hair and wool fibers under the influence of aqueous solution of thioglicolic acid by impedance spectroscopy after the action of the alternating current at a frequency from 1 Hz to 100 kHz.

Materials and methods. In the experiment human hair and wool fibers with an average diameter of $d = 67,3 \mu\text{m}$ and $d = 28.4 \mu\text{m}$ respectively were used. Keratin fibers were treated by 10 % aqueous solution of thioglicolic acid at 37°C during 15 min. The alternating current of varying frequency passed through the fibers and electrical conductance and susceptance were measured. For the electron microscopy keratin fibers were fixed onto a specimen stub and then sputter-coated with copper. The fibers were inserted into JEOL JSM-T220A Scanning Electron Microscope (Japan) operating at an accelerating voltage of 20 kV for viewing and photography.

Results and discussion. It has been shown the structural changes in the surface of the human hair and wool fibers under the influence of aqueous solution of thioglicolic acid. The impact of thioglicolic acid on human hair and wool fiber was accompanied by destruction of their cuticle layer.

As a result of our research it has been found a stable low-frequency conductivity of keratin fibers. The applied bioimpedance spectroscopy allowed the differentiating of conductivity on its active and reactive component. Obtained results indicate a sharp increase of keratin fiber's conductance in a range from 1 Hz to 15 kHz. The maximum value of conductance was fixed at a frequency of 10 kHz.

The increasing of conductance in the frequency range from 1 Hz to 15 kHz is associated with a decrease of cuticle layer reactance and the penetration of current into the fiber.

Maximum of keratin fiber's susceptance was observed at a frequency of 20 kHz. Moreover, the reactive conductivity of chemically treated fibers at this frequency is significantly higher compared to control fibers, which indicate the rearrangement of water molecules in the amorphous areas of keratin.

Keratin fibers such as wool and human hair exhibit electrical conductivity as a function of frequency. These data support the findings obtained for the stratum corneum and nail. It should be noted that both conductance and susceptance dominate at low frequencies. Our results indicate that the electrical conductivity of keratin fibers greatly depends on their hydration

Conclusion. Electrical conductivity of human hair and wool fibers has a similar character. For the study of the conductivity of keratin fibers the most informative is low frequency spectrum in the frequency range from 1 kHz to 70 kHz. The treatment of keratin fibers with thioglicolic acid accelerates the hydration of keratin, which leads to a change of their conductance and susceptance compared to native fibers.

Keywords: human hair, wool fiber, electrical conductance, susceptance, thioglicolic acid.

Рецензент – проф. Гапон С. В.

Стаття надійшла 25. 08. 2014 р.